

# **Lagerungsstabilität, Netzwerkbildung und Eigenschaften von Epoxid-Dicyandiamid- Systemen für Nanoverbundwerkstoffe**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades des  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Dipl.-Ing. Jan Christoph Gaukler**

Saarbrücken

2011

<b>Tag des Kolloquiums</b>	14. März 2012
<b>Dekan</b>	Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm F. Maier
<b>Berichterstatter</b>	Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Andreas Hartwig
<b>Vorsitz</b>	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
<b>Akademischer Mitarbeiter</b>	Dr.-Ing. Frank Aubertin

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand zwischen 2007 und 2011 am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren an der Universität des Saarlandes.

Herrn Prof. Dr. Wulff Possart gilt mein hochachtungsvoller Dank, dass er mich mit seiner fachlich qualifizierten Unterstützung, seiner Diskussionsbereitschaft und seiner Erfahrung auf meinem Weg zum selbstständig forschenden Wissenschaftler begleitete. Besondere Wertschätzung empfinde ich auch darüber, dass ich bei der Bearbeitung von Forschungsprojekten, auf Konferenzen und in der Lehre unschätzbar wertvolle Erfahrungen sammeln konnte. Für das in mich gesetzte Vertrauen danke ich Herrn Prof. Possart sehr.

Herzlich danke ich meinen Kollegen, den Herren Dr.-Ing. Andreas Meiser, Dr.-Ing. Carsten Wehlack, Dipl.-Ing. Ludovic Krogh und Dipl.-Chem. Christophe Nies, für den intensiven, wissenschaftlichen Austausch, die freundschaftliche Zusammenarbeit und die schöne und angenehme Zeit im Labor und in der Polymeria. Meinem Kollegen, Herrn Dr. Peer Fehling, danke ich für die Hilfe mit Rat und Tat und die fachlichen Diskussionen.

Den Mitgliedern meiner Projektgruppe, Frau Dipl.-Ing. Odette Devriendt, Frau Dipl.-Ing. Pauline Dezalys, Frau Dipl.-Ing. Cécile Dufloux, Herrn Dipl.-Ing. Ludovic Krogh, Herrn Dipl.-Ing. Gilles Meistermann, Herrn cand.-ing. Tobias Knecht, Herrn cand.-ing. Christian Otto und Herrn Daniel Schäfer, danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und dafür, dass sie mit ihren Studien- und Diplomarbeiten und / oder ihren Hiwi-Tätigkeiten wertvolle Beiträge zu meiner Arbeit leisteten. Merci beaucoup!

Unseren Sekretärinnen, Frau Beate Epstein und Frau Alice Goldschmidt, danke ich für die verwaltungstechnische Unterstützung und für die schöne Zeit in unserem gemeinsamen Büro. Unseren Technikern, Herrn Peter Kohl und Herrn Werner Rauber, danke ich nicht nur für das Funktionieren unserer Messgeräte und das Ausfeuern der vielen DES-Proben, sondern auch dafür, dass sie mir mit genialen Erfindungen und Konstruktionen helfend zur Seite standen, insbesondere in der Endphase meiner Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Wenz und Frau Jutta Ganz gilt mein Dank für die GPC-Untersuchungen am Lehrstuhl für organische, makromolekulare Chemie. Für die Unterstützung und den unbürokratischen Zugang zum Rasterelektronenmikroskop des Lehrstuhls für technische Physik und zum Rotationsmikrotom des Leibniz-Instituts für Neue Materialien danke ich Herrn Prof. Dr. Rainer Birringer und Herrn Dipl.-Ing. Jörg Schmauch sowie Herrn Dr. Herbert Schmid und Frau Aude Haettich. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß, Herrn Dr.-Ing. Daniel Vogt und Herrn Dipl.-Ing. Sascha Gramsch-Kempkes für den unkomplizierten Zugang zum Speedmixer der Arbeitsgruppe „Werkstoff- und Oberflächentechnik“ der Technischen Universität Kaiserslautern.

Für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Erforschung des DDA-Auflösens, die Bereitstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen und die vielen fachlichen Diskussionen in angenehmer Atmosphäre an der Universität von Luxemburg bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger, Frau Dr. Martine Philipp und Herrn Dr. Ulrich Müller.

I would sincerely thank to Prof. John F. Watts and Paulo Marino, PhD, for the access to the XP spectrometer of the University of Surrey in UK and for the common supervision of the student research project “XPS investigation of two hot curing epoxy adhesives in unaged and in hydro thermally aged state“.

Liebevoll danke ich meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Oma.

Je remercie de tout mon cœur ma compagne, Odette.

Saarbrücken, im November 2011

Jan Christoph Gaukler

## **Kurzfassung**

Epoxidsysteme werden eingesetzt als Konstruktionsklebstoff im Bauwesen, als Strukturklebstoff zum Automobil-, Schiffs- und Flugzeugbau, als Vergussmasse zur Verkapselung elektrischer Bauteile oder in Form von Beschichtungen und Lacken gegen Korrosion. Ebenso häufig finden sie Verwendung als Matrixmaterial zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.

Ihre chemische Basis bilden Epoxidharz und Härter, wobei Dicyandiamid (DDA) einer der bedeutendsten Härter ist. Solche Epoxid-DDA-Systeme härten aber nur in Anwesenheit eines Beschleunigers effizient (niedrige / kurze Aushärtungstemperatur / -zeit) aus. Dieser ruft bei Raumtemperatur jedoch Vorgänge hervor, die die Viskosität mit zunehmender Lagerungszeit erhöhen und die Verarbeitung der Reaktivsysteme unmöglich machen. Für Abhilfe sollen Zeolithe sorgen, die einen in ihren Poren bei 25 °C verankerten Beschleuniger bei Temperaturerhöhung freisetzen können.

In dieser Arbeit wird nachgewiesen, dass diese beschleunigerbeladenen Zeolithe einem Epoxid-DDA-System Lagerungsstabilität (mehr als 220 Tage) und effizientes Aushärtungsverhalten bei 170 °C (Aushärtungszeit kürzer als 30 min) verleihen. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Epoxidharz, DDA, Beschleuniger und Zeolithoberfläche werden die viskositätserhöhenden Vorgänge bei 25 °C aufgeklärt, die Netzwerkbildung während der Heißhärtung bei 170 °C erforscht und die Struktur dieses effizient ausgehärteten Epoxid-Zeolith-Verbundwerkstoffes mit seinen Eigenschaften verknüpft.

### **Wissenschaftliche Methoden**

Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase, Massenspektrometrie nach Elektronensprayionisation, Gelpermeationschromatographie, Dynamische Differenzkalorimetrie, FTIR-Spektroskopie, Dielektrische Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie

### **Schlagwörter**

Epoxidharz, Dicyandiamid, Lagerungsstabilität, Aushärtung, Netzwerkbildung

## Résumé

Les systèmes époxy sont utilisés pour les colles dans le bâtiment, l'industrie automobile, navale, aéronautique et pour isoler des composants électroniques. On les emploie également en revêtements contre la corrosion et en tant que matrice pour les composites.

Ces systèmes se composent d'une résine époxy et d'un durcisseur comme le dicyandiamide, qui est, actuellement, l'un des plus utilisés. L'utilisation d'un accélérateur dans les systèmes époxy-dicyandiamide améliore leur durcissement (rapide ou à basse température) mais rend leur utilisation plus difficile du fait d'une augmentation plus rapide de la viscosité, ce qui écourte également leur durée de stockage. Pour palier à ces inconvénients, l'accélérateur est ancré dans les pores de zéolithes spécifiques. Une élévation de la température entraîne la libération, comme l'a montré l'analyse thermogravimétrique.

Ces travaux prouvent que ces zéolithes chargées avec un accélérateur permettent une durée de stockage supérieure à 220 jours (pour 180 jours souhaités) et une réduction du temps de réticulation à moins de 30 min à 170 °C, satisfaisant ainsi les objectifs des partenaires industriels. L'étude des propriétés calorifiques et diélectriques de ce système permet le suivi de la réticulation pendant le durcissement à 170 °C, ainsi que la compréhension des interactions entre la résine époxy, le dicyandiamide, l'accélérateur et la surface des zéolithes.

## Méthodes scientifiques

Chromatographie en phase liquide à haute performance, spectrométrie de masse, chromatographie d'exclusion stérique, calorimétrie différentielle à balayage, spectroscopie infrarouge, spectroscopie diélectrique, spectrométrie photo électronique X, microscopie en lumière polarisée, microscope à force atomique

## Mot-clés

résine époxy, dicyandiamide, stabilité, stockage, durcissement, réticulation

## Abstract

Epoxy reactive systems are used as a structural adhesive in civil engineering, automotive engineering, shipbuilding and aircraft construction as well as for encapsulating electrical components. They are utilised as coatings and lacquers against corrosion and as a matrix material for polymer composites.

Their chemical base consists of an epoxy resin and a hardener like dicyandiamide as one of the most applied hardeners. But, these epoxy-dicyandiamide reactive systems cure efficiently (low curing temperature, short curing time) only with an accelerator. This accelerator, however, activates processes at room temperature that lead to an increase of viscosity and hence to the loss of process ability. That reduces the shelf life considerably. For prolongating the shelf life, special zeolites shall encapsulate an accelerator in their pores. According to thermal gravimetric analysis, the zeolites release this accelerator when the temperature increases.

In this thesis, it is proven that the zeolites loaded with an accelerator give an epoxy-dicyandiamide reactive system a shelf life of more than 220 days at room temperature. Moreover, this zeolite-modified epoxy cures efficiently at 170 °C (curing time: less than 30 min). Considering the interaction of epoxy resin, dicyandiamide, accelerator and the zeolite surface, the processes that lead to an increase of viscosity, the structure formation during the curing at 170 °C and the caloric and dielectric properties are explained.

## Scientific Methods

High Performance Liquid Chromatography with Reversed Phase, Mass Spectrometry, Gel Permeation Chromatography, FTIR spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, Dielectric spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Polarisation Microscopy Scanning Electron Microscopy

## Keywords

epoxy resin, dicyandiamide, shelf life, efficient curing, structure formation

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>III</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>V</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>VI</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Vorgehensweise</b> .....	<b>5</b>
2.1 Materialien .....	5
2.1.1 EP-Basissystem .....	5
2.1.2 EP-Ansatz, Vorpolymerisation und Weiterverarbeitung .....	10
2.1.3 Beschleuniger .....	11
2.1.4 Zeolithe.....	12
2.1.5 Vernetzungssteuernde Module.....	14
2.1.6 Untersuchte EP-Modellsysteme .....	14
2.1.7 Heißhärtung.....	15
2.2 Standardproben.....	16
2.2.1 Probenherstellung.....	16
2.2.2 Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase.....	17
2.2.3 Massenspektrometrie nach Elektronensprayionisation .....	19
2.2.4 Gelpermeationschromatographie .....	21
2.2.5 FTIR-Spektroskopie .....	22
2.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	27
2.2.7 Mikrotomie.....	28
2.2.8 Rasterelektronenmikroskopie.....	29
2.3 Spezielle Proben.....	31
2.3.1 Polarisationsmikroskopie .....	31
2.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	32
2.3.3 Dielektrische Spektroskopie.....	35
2.4 Lagerungsbedingungen .....	40
<b>3 Vorpolymerisiertes Basissystem EP</b> .....	<b>41</b>
3.1 Reaktionsmechanismen von Epoxiden - Stand des Wissens .....	41
3.2 Oligomerbildung im DGEBA-DDA-Reaktivsystem .....	52

---

3.2.1	Bestimmung der Molmassen mittels RP-HPLC und ESI-MS .....	52
3.2.2	Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC .....	55
3.2.3	Chemische Strukturaufklärung mittels IRS .....	56
3.2.4	Reaktionsschema der Oligomerbildung .....	63
3.3	Inhomogenität des vorpolymerisierten Basissystems EP .....	76
3.4	Einfluss des spektroskopischen Oxiranumsatzes auf die Eigenschaften des EP .....	77
3.4.1	Bestimmung des spektroskopischen Oxiranumsatzes mittels IRS .....	77
3.4.2	Kalorische Eigenschaften .....	78
3.4.3	Dielektrische Eigenschaften .....	79
3.5	Zusammenfassung .....	85
<b>4</b>	<b>Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme .....</b>	<b>89</b>
4.1	EP-Modellsystem EP <sub>1-MI</sub> .....	89
4.1.1	Reaktionen von Epoxiden und Beschleunigern - Stand des Wissens .....	89
4.1.2	Bestimmung der Molmassen mittels RP-HPLC und ESI-MS .....	95
4.1.3	Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC .....	97
4.1.4	Chemische Strukturaufklärung und spektroskopischer Oxirangehalt .....	98
4.1.5	Inhomogenität .....	100
4.1.6	Kalorische Eigenschaften .....	101
4.1.7	Dielektrische Eigenschaften .....	102
4.1.8	Zusammenfassung .....	107
4.2	EP-Modellsysteme EP <sub>μ-zeo</sub> und EP <sub>n-zeo</sub> .....	108
4.2.1	Chemische Strukturaufklärung und spektroskopischer Oxirangehalt .....	108
4.2.2	Inhomogenität .....	111
4.2.3	Kalorische Eigenschaften .....	112
4.2.4	Dielektrische Eigenschaften .....	114
4.2.5	Zusammenfassung .....	120
4.3	EP-Modellsysteme EP <sub>μ-mod</sub> und EP <sub>n-mod</sub> .....	123
4.3.1	Chemische Strukturaufklärung und spektroskopischer Oxirangehalt .....	123
4.3.2	Inhomogenität .....	126
4.3.3	Kalorische Eigenschaften .....	126
4.3.4	Dielektrische Eigenschaften .....	128
4.3.5	Zusammenfassung .....	135
4.4	Zusammenfassung .....	136
<b>5</b>	<b>Lagerfähigkeit .....</b>	<b>138</b>
5.1	Stand des Wissens .....	138
5.2	Lagerfähigkeit unbeschleunigter Epoxid-DDA-Reaktivsysteme .....	141
5.2.1	Unvorpolymerisiertes Basissystem EP* .....	141
5.2.2	Vorpolymerisiertes Basissystem EP .....	143
5.2.3	Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme EP <sub>μ-zeo</sub> und EP <sub>n-zeo</sub> .....	155
5.2.4	Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge .....	158

5.3	Lagerfähigkeit beschleunigter Epoxid-DDA-Reaktivsysteme.....	160
5.3.1	Unvorpolymerisiertes Modellsystem $EP^*_{1-MI}$ .....	160
5.3.2	Vorpolymerisiertes EP-Modellsystem $EP_{1-MI}$ .....	167
5.3.3	Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme $EP_{\mu-mod}$ und $EP_{n-mod}$ .....	171
5.3.4	Unvorpolymerisiertes EP-Modellsystem $EP^*_{n-mod}$ .....	175
5.3.5	Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge.....	179
<b>6.</b>	<b>Netzwerkbildung und Eigenschaften der ausgehärteten Reaktivsysteme .....</b>	<b>182</b>
6.1	Chemische Vernetzung .....	182
6.1.1	Stand des Wissens .....	182
6.1.2	Netzwerkbildung der vorpolymerisierten Systeme EP und $EP_{1-MI}$ .....	186
6.1.3	Reaktionsschema der chemischen Vernetzung des EP und des $EP_{1-MI}$ .....	210
6.2	Effizientes Aushärten .....	222
6.2.1	Einfluss von Zeolithen - Stand des Wissens .....	222
6.2.2	Unbeschleunigte Reaktivsysteme EP, $EP_{\mu-zeo}$ und $EP_{n-zeo}$ .....	223
6.2.3	Beschleunigte EP-Modellsysteme $EP_{1-MI}$ , $EP_{\mu-mod}$ , $EP_{n-mod}$ und $EP^*_{n-mod}$ .....	229
6.2.4	Zusammenfassung.....	240
6.3	Eigenschaften des ausgehärteten Zustandes.....	241
6.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	241
6.3.2	Dielektrische Spektroskopie.....	249
6.3.3	Zusammenfassung.....	264
6.4	Zusammenfassung.....	265
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick.....</b>	<b>270</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>281</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>296</b>
9.1	Quantitative Auswertung der IR-Spektren.....	296
9.2	NMR-Spektren .....	298
9.3	DES-Ergebnisse .....	302
9.3.1	DGEBA .....	302
9.3.2	Aushärtung von $EP_{\mu-zeo}$ , $EP_{n-zeo}$ , $EP_{\mu-mod}$ und $EP_{n-mod}$ .....	304
9.3.3	Erste Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes .....	308
9.3.4	Zweite Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes.....	316
9.3.5	Dritte Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes .....	330
9.4	Wärmestromkurven.....	342
9.5	Eigene und weitere Veröffentlichungen.....	347

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke e.V.“
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BDMA	Benzyldimethylamin
CAS	Chemical Abstracts Service
cps	counts per second
DDA	Dicyandiamid
DES	Dielektrische Spektroskopie
DETA	Diethylentriamin
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenols A
DES	Dielektrische Spektroskopie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DVB	Divinylbenzol
$\vec{E}$	elektrischer Feldvektor
ESI-MS	Massenspektrometrie mit Elektronensprayionisation
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
IFAM	Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IR	Infrarot
IRS	Infrarotspektroskopie
KPG	Kerngezogenes Präzisionsglasgerät
L25	Lagerung bei 25 °C in Umgebungsluft
LAIP	Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren
lin.	linear
$\mu_x$	elektrisches Dipolmoment des Stoffes x
$\mu$ -ATR	Mikrospektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion
1-MI	1-Methylimidazol
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride (IR-Detektor)
MGEBA	Methylglycidylether des Bisphenols A
MIR	mittleres Infrarot
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl; $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda [cm]}$
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
$\phi$	totaler Wärmestrom
$\phi^{rev}$	reversibler Wärmestrom
PGE	Phenylglycidylether

ppmv	parts per million by volume (millionster Volumenanteil, 0,0001 Vol-%)
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP-HPLC	High Performance Liquid Chromatography with Reversed Phase (Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase)
RF	Rear Focus (Hinterlinsenfokusierung)
RT	Raumtemperatur
SBE	sekundäre Baueinheiten
SEM	Scanning Elektron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
SFM	Scanning Force Microscopy
THF	Tetrahydrofuran
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u	atomare Masseneinheit; $1 \text{ u} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
$U_{EP}^{IR}$	spektroskopischer Oxiranumsatz
WCARP	World Congress on Adhesion and Related Phenomena
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
zykl.	zyklisch

# 1 Einleitung

Epoxidreaktivsysteme sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken, egal ob als Konstruktionsklebstoff im Bauwesen, als vielseitiger Strukturklebstoff zum Automobil-, Schiffs- und Flugzeugbau, als Vergussmasse zur Verkapselung elektrischer Bauteile oder in Form von Beschichtungen und Lacken gegen Korrosion. Ebenso häufig finden sie Verwendung als Matrixmaterial zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Dabei nutzt man die Möglichkeit, dass Füllstoffe die mechanischen und tribologischen Eigenschaften der Epoxidmatrix gezielt verbessern können. Beispielsweise dienen verformbare Partikel der Zähigkeitssteigerung, harte Partikel der Erhöhung der Abriebfestigkeit und Fasern der Verbesserung der Steifigkeit [1].

Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen kommen verschiedene **technische Epoxidreaktivsysteme** zum Einsatz, deren organische Basis Harz, Härter, Beschleuniger, Initiator und Katalysator umfassen kann. Das **Harz** selbst besteht meistens **aus bifunktionellen Bisphenol A- und Bisphenol F-Epoxiden**, kann aber auch ganz oder teilweise aus bifunktionellen, aliphatischen und zyklischen Epoxiden, multifunktionellen Epoxidnovolaken und Hochleistungsepoxiden aufgebaut sein [6]. Seine Aushärtung erfolgt mit thermischen und Photoinitiatoren durch ionische Ringöffnungspolymerisation [6, 9] oder mit aminischen (aliphatisch [2-4, 10-11], zyklisch und aromatisch [2-4, 12-15]) und dicarbonsäureanhydridischen Härttern [16] durch Polyaddition. Auch der reaktionsträge **Härter Dicyandiamid (DDA)**, den man in heißhärtenden Epoxidklebstoffen für hochfeste Strukturklebungen im Automobil- und Flugzeugbau benutzt, findet Verwendung [6, 17]. Seine Reaktionen mit dem Harz führen erst bei Temperaturen über 180 °C in technisch bzw. industriell annehmbaren Zeiten zu vollständiger Vernetzung [46]. Diesem ungünstigen Verhalten kann man entgegenwirken, indem man tertiäre Amine, Imidazole, Harnstoff- oder Phenolderivate als **Beschleuniger** zugibt [18-22]. Solche beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme lassen sich gegenüber unbeschleunigten Systemen wirklich in kürzerer Zeit bei gleich hoher Temperatur oder in gleicher Zeit bei geringerer Temperatur effizient aushärten. Bei RT weisen sie allerdings eine Kalthärtung auf, die die Verarbeitung ab einem bestimmten Zeitpunkt durch Erhöhung der Viskosität unmöglich macht. Folglich führt diese Kalthärtung zu verkürzter RT-Lagerfähigkeit. Der Einsatz starker Beschleuniger wird dadurch erheblich eingeschränkt. Dieses Problem versucht man zu beheben mit blockierten tertiären Aminen [23-26] oder durch Komplexierung des Beschleunigers in bei höherer Temperatur instabile Beschleuniger-Metallsalz-Komplexe [27-30]. Als interessant erweist sich auch die Verwendung beschleunigergefüllter, polymerer Mikrokapselformen, die den Beschleuniger bei Temperaturerhöhung in das Epoxidharz abgeben, wo dieser seine Wirkung erst entfaltet [31]. Jedoch lässt keine der veröffentlichten Untersuchungen einen durchschlagenden Erfolg erkennen, zumal in manchen Fällen der wissenschaftliche Beweis der Wirksamkeit der Maßnahme fehlt.

Daher entwickeln das *Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung* (IFAM, Bremen) und die *Firma NanoScape AG* (Planegg-Martinsried, Bayern) spezielle **Mikro-** und **Nanozeolithe** ( $\mu$ - und n-Zeolithe) für den Einsatz in heißhärtenden Epoxidreaktivsystemen [32-35, 156, 157]. Diese offenporigen, kristallinen Alumosilikate sollen zur Erhöhung der Lagerfähigkeit Beschleuniger bei RT in ihren Poren verankern (Adsorption) und diese zum effizienten Aushärten erst bei Temperaturerhöhung freisetzen (Desorption). Mit verankertem Beschleuniger beladene Zeolithe heißen, entsprechend ihrer Größe, **vernetzungssteuernde Mikro-** bzw. **Nanomodule**. Eine solche Beladung wird, stellvertretend für imidazolbasierte Beschleuniger, mit dem starken Beschleuniger 1-Methylimidazol (1-MI) durchgeführt. Seine temperaturkontrollierte Freisetzung aus den Modulen in Luft wird bei einer Heizrate von 10 K / min thermogravimetrisch nachgewiesen [34, 156, 157]. Diese Untersuchungsmethode entspricht allerdings nicht den thermodynamischen Bedingungen, denen die Module in einem Epoxid-DDA-Reaktivsystem während RT-Lagerung und Heißhärtung tatsächlich ausgesetzt sind. Sie lässt auch das in einem Zeolithteilchen herrschende Gleichgewicht von adsorbiertem und desorbiertem 1-MI und dessen zeitabhängige Diffusion unberücksichtigt. Beispielsweise könnte desorbiertes 1-MI während einer wochen- oder monatelangen RT-Lagerung aus dem Modul in das Reaktivsystem wandern (= zeitkontrolliertes Freisetzen), mit diesem reagieren und somit zu einem lagerungszeitbegrenzenden Anstieg der Viskosität führen. Diesen Sachverhalt versucht man zu analysieren, indem man Epoxid-DDA-Reaktivsysteme mit freiem 1-MI und mit Modulen verschärften Lagerungsbeständigkeitstests bei erhöhter Temperatur unterzieht [34]. Dabei benutzt man den Anstieg der Viskosität als Maß für die Geschwindigkeit der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge. Solche Tests sind in der Industrie gängige Praxis, aber sie beantworten nicht die Frage, inwiefern sich die so gewonnenen Ergebnisse auf die RT-Lagerung übertragen lassen.

Erschwerend kommt hinzu, dass für beschleunigte Epoxid-DDA-Reaktivsysteme, zu denen auch die modulgefüllten zählen, kein Verständnis der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge besteht. Man begnügt sich mit der Übertragung der größtenteils erforschten Reaktionen von Epoxidharz und imidazolbasiertem Beschleuniger [20, 25, 36, 37, 143-145] und zieht Wechselwirkungen von Epoxidharz, DDA und Beschleuniger nicht in Betracht.

Ähnliches lässt sich trotz der Vielzahl an veröffentlichten Untersuchungen auch für die Vernetzung feststellen [18-22, 36-58]. Hier fehlt ein schlüssiges Modell, das die Netzwerkbildung von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen ohne und mit Beschleuniger während der Heißhärtung beschreibt. Was also in Epoxid-DDA-Reaktivsystemen mit freiem oder aus Modulen freigesetztem 1-MI im Unterschied zu unbeschleunigten Systemen geschieht, und zu welcher Struktur und zu welchen Eigenschaften des ausgehärteten Werkstoffes dies führt, bleibt ungeklärt.

Noch offen ist auch, ob die Oberfläche der Mikro- und Nanomodule die Lagerungsfähigkeit und Netzwerkbildung von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen beeinflusst, geschweige denn, welche Eigenschaften die zu „Mikro-“ und Nanoverbundwerkstoffen ausgehärteten, mikro- und nanomodulgefüllten Reaktivsysteme aufweisen. Die gleichen Fragen stellen sich auch für

den Einfluss der Oberfläche der unbeladenen Zeolithe, zumal bisherige Untersuchungen sich nur auf deutlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichere natürliche Zeolithe in heißhärtenden Epoxid-Amin- und Epoxid-Anhydrid-Systemen konzentrieren [12-16].

Aus diesen Gründen widmet sich meine Dissertation der Erforschung heißhärtender Epoxid-DDA-Reaktivsysteme, insbesondere ihrer RT-Lagerfähigkeit, Netzwerkbildung und Eigenschaften in Anwesenheit von Beschleuniger, Zeolithen und Modulen. Da die Untersuchung technischer Epoxid-DDA-Reaktivsysteme wegen produktspezifischer Zusatzstoffe schwierig ist, wird ein **EP-Basissystem** zu verwendet. Ein solches Basissystem bildet die Grundeigenschaften der Reaktivsysteme technischer Kleb- und (Nano-)Verbundwerkstoffe ab und erhöht durch Verzicht auf Additive die Allgemeingültigkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse. Das Basissystem ist ein aus Diglycidylether des Bisphenols A (DGEBA, Epoxidharz) und DDA hergestelltes Vorpolymerisat, aus dem durch Zugabe von 1-MI, Mikrozeolithen, Mikromodulen, Nanozeolithen oder Nanomodulen die untersuchten **vorpolymerisierten EP-Modellsysteme** hervorgehen (Abschn. 2.1.1-2.1.6). Das EP-Basissystem und einige der EP-Modellsysteme werden auch in unvorpolymerisiertem Zustand vorgestellt, weil diese zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf technische unvorpolymerisierte Epoxid-DDA-Systeme benötigt werden.

Den experimentellen Zugang zu der Struktur und den Eigenschaften des EP-Basissystems und der EP-Modellsysteme eröffnet die Verknüpfung verschiedener Methoden der Chemie, Physik und Werkstoffwissenschaften. Neben Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase (RP-HPLC), Massenspektrometrie nach Elektronensprayionisation (ESI-MS) und Gelpermeationschromatographie (GPC) kommen vor allem FTIR-Spektroskopie (IRS), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Dielektrische Spektroskopie (DES) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz (Abschn. 2.2 und 2.3). Dank der Zusammenarbeit mit den *Universitäten von Luxemburg* (Prof. Dr. habil. Dr. h. c. J. K. Krüger, Dr. habil. U. Müller) und *Surrey* (Prof. Dr. J. F. Watts, Dr. P. Marino; Großbritannien) verbreitert sich die methodische Basis um Polarisationsmikroskopie (Abschn. 2.3.1) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Abschn. 2.2.6). Dadurch ist es möglich, die Proben des Basissystems und der verschiedenen EP-Modellsysteme nach Lagerung (Abschn. 2.4) sowie vor, während und nach der Heißhärtung bei 170 °C (Abschn. 2.1.7) umfassend zu untersuchen. Diese Vorgehensweise stellt eine erhebliche Erweiterung anderer Arbeiten [18-22, 36-58] dar, welche mangels Methodenvielfalt eine ganzheitliche Betrachtung der Netzwerkbildung und Eigenschaften von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen nicht vornehmen konnten.

**Zielsetzung meiner Dissertation** ist es, die **Oligomerbildung aus DGEBA und DDA zu beschreiben** (Kap. 3), ein **Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge** aufzustellen (Kap. 5) und **die vom unvernetzten Zustand ausgehende Netzwerkbildung zu beschreiben** (Kap. 4 und 6). Die letzteren beiden Teilziele sollen die Wechselwirkung des Basissystems mit Beschleuniger, Zeolithen und Modulen berücksichtigen und ein ganzheitliches Verständnis von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen hinsichtlich Lagerfähigkeit, Netzwerkbildung

und Eigenschaften erzeugen. Dabei wird auf das effiziente Aushärten zuerst in Form einer deutlichen Verkürzung der Aushärtungszeit bei 170 °C eingegangen. Die Diskussion, ob das effiziente Aushärten in Form einer Verringerung der Aushärtungstemperatur möglich und hinsichtlich der anwendungsrelevanten Eigenschaften sinnvoll ist, wird im Zuge der Schlussfolgerungen und des Ausblicks in Kap. 7 geführt.

## 2 Vorgehensweise

In diesem Kap. werden die Vorgehensweise, die Probenpräparation und die Methoden beschrieben, die die Untersuchung des EP-Basissystems und der verschiedenen EP-Modellsysteme während der Lagerung (Abschn. 2.4) sowie vor, während und nach der Heißhärtung (Abschn. 2.1.7) ermöglichen. Dabei kommt für RP-HPLC (Abschn. 2.2.2), ESI-MS (Abschn. 2.2.3), GPC (Abschn. 2.2.4), IRS (Abschn. 2.2.5), XPS (Abschn. 2.2.6) und REM (Abschn. 2.2.8) die **Standardprobe** (Abschn. 2.2.1) zum Einsatz, während für Polarisationsmikroskopie (Abschn. 2.3.1), DSC (Abschn. 2.3.2) und DES (Abschn. 2.3.3) **spezielle Proben** hergestellt werden.

Zunächst werden das EP-Basissystem und die EP-Modellsysteme samt Beschleuniger, Zeolithen und Modulen beschrieben. Dabei werden das EP-Basissystem und einige der EP-Modellsysteme auch in unvorpolymerisiertem Zustand vorgestellt, weil diese zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Resultate auf technische unvorpolymerisierte Epoxid-DDA-Systeme benötigt werden.

### 2.1 Materialien

#### 2.1.1 EP-Basissystem

Das in dieser Dissertation verwendete EP-Basissystem wurde vom *Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP)* bereits erfolgreich in zwei AiF-Forschungsprojekten eingesetzt [50, 59]. Es verzichtet auf alle Zusätze industrieller Reaktivsysteme für Kleb- und Verbundwerkstoffe und besteht nur aus den beiden Grundbestandteilen Harz und Härter:

- Epoxidharz D.E.R. 332, Diglycidylether des Bisphenols A (DGEBA), Dow Chemical
- Härter Dyhard<sup>®</sup>100SF, Dicyandiamid (DDA), AlzChem Trostberg GmbH

Durch die Begrenzung auf zwei Ausgangsstoffe wird die Chemie des Basissystems verhältnismäßig überschaubar.

**DGEBA** (CAS-Nr. 1675-54-3,  $M_{\text{DGEBA}} = 340,4 \text{ g/mol}$ ), das am häufigsten als Epoxidharz für solche Reaktivsysteme verwendet wird, bietet sich als Bestandteil eines Basissystems an [20, 60, 61]. Seine Strukturformel ist in Abb. 2-1 dargestellt. Es wird hergestellt durch katalysierte Kondensation aus Bisphenol A (CAS-Nr. 80-05-7) und Epichlorhydrin (CAS-Nr. 106-89-8) unter Abspaltung zweier Chlorwasserstoffmoleküle und deren anschließender Neutralisation mit Natronlauge. Dabei entstehen verschieden lange Bisphenol-A-Oligomere, weshalb für jede Charge das Epoxidäquivalentgewicht angegeben wird, das ein Mol Oxiranringe enthält. Bei der verwendeten Charge Nr. VD1601M190 vom 26. April 2007 liegt es mit 172,2 g sehr nahe dem theoretischen Wert des reinen DGEBA von 170 g [62].

Damit besteht dieses Produkt annähernd aus monomerem DGEBA. Zusätzlich enthält jede Charge eine schwankende Menge herstellungsbedingter Chloridrückstände, die sich für diesen Fall auf 187 ppm (bezogen auf die Masse) beläuft.

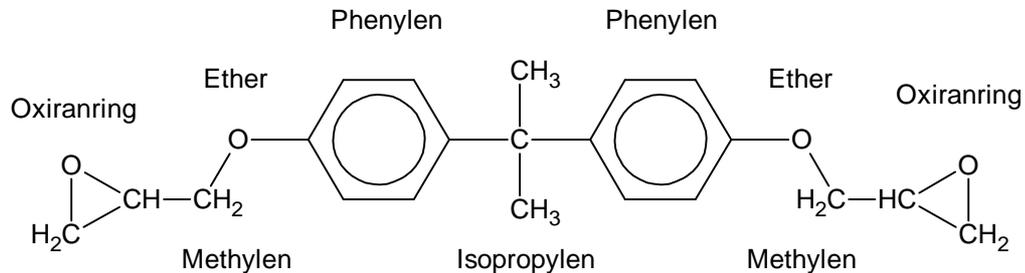


Abb. 2-1. Chemische Strukturformel des DGEBA

Das Epoxidharz DGEBA verfügt über zwei endständige Oxiranringe und liegt bei RT in kristalliner Form vor. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt bei 42 °C und anschließendes Abkühlen auf RT lässt es sich in eine klare, hochviskose, unterkühlte Flüssigkeit überführen, deren Kristallisation bei RT Wochen dauert. Sein elektrisches Dipolmoment  $\mu_{\text{DGEBA}}$  beträgt  $2,03 \cdot 10^{-30}$  Cm (berechnet von *Dr. B. Scheider*, IFAM Bremen).

**DDA** (CAS-Nr. 461-58-5,  $M_{\text{DDA}} = 84,1$  g / mol) ist ein multifunktionseller Härter, der wegen seiner niedrigen Reaktivität häufig in heißhärtenden Epoxidreaktivsystemen für Kleb- und Verbundwerkstoffe eingesetzt wird. Dieser Härter liegt bei RT als weißer, kristalliner Feststoff vor, der erst bei 210 °C schmilzt [63] – also nicht bei den üblichen Aushärtungstemperaturen zwischen 150 °C und 200 °C.

Die chemischen Strukturen des DDA, deren Anzahl und der kristalline Aufbau, die seit der Erstsynthese durch *J. Haag* [64] im Jahre 1862 Gegenstand vielfältiger Untersuchungen waren, sind weitgehend geklärt:

Die **mesomeriestabilisierte Diamino-Struktur des DDA** (Abb. 2-2), die neben den zwei namensgebenden primären Aminogruppen ( $-\text{NH}_2$ ) über eine Nitril- ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) und eine substituierte Iminogruppe ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) verfügt, baut eine aus acht Molekülen bestehende, monokline Einheitszelle der Raumgruppe  $C2/c$  auf (nachgewiesen von *E. W. Hughes* mittels Röntgenbeugung [65]). Die Gitterkonstanten dieser Einheitszelle betragen  $a = 1,5$  nm,  $b = 0,444$  nm,  $c = 1,312$  nm und  $\beta = 115,3^\circ$ . Das Vorhandensein der Diamino-Struktur in festem DDA wird von *W. Jones* und *W. J. Orville-Thomas* durch IR-spektroskopische Untersuchung von Filmen aus DDA und aus deuteriertem DDA ( $\text{DDA}^{(d4)}$ ) auf Silberchloridfenstern bestätigt [66]. Zugleich lässt sich mit dieser Struktur das hohe elektrische Dipolmoment von  $24,74 \cdot 10^{-30}$  Cm (berechnet von *A. V. Arbuznikov* [67]) bzw.  $27,22 \cdot 10^{-30}$  Cm (berechnet von *W. C. Schneider* [68]) erklären, weil es von der zwitterionenähnlichen Verteilung der delokalisierten Elektronen in den mesomeren Grenzstrukturen des „Diamino-DDA“ herrührt. Dabei führt die Einbe-

ziehung des freien Elektronenpaars jeder Aminogruppe in das delokalisierte Elektronensystem zu deren geringer Fähigkeit, Oxiranringe nukleophil anzugreifen (Abschn. 3.1). Dieser mesomere Zustand ist in der organischen Chemie etwas Besonderes, gleicht er doch dem des Guanidinkations (Abb. 2-3), dessen korrespondierende Base Guanidin (CAS-Nr. 133-00-8) deshalb auch zu den stärksten organischen Basen zählt, die bzgl. ihrer Basizität ( $pK_B = 0,3$ ) vergleichbar ist mit Lithiumhydroxid ( $pK_B = 0,18$ ) [119]. Demzufolge liegt auch das Säure-Base-Gleichgewicht auf Seiten des Guanidinkations.

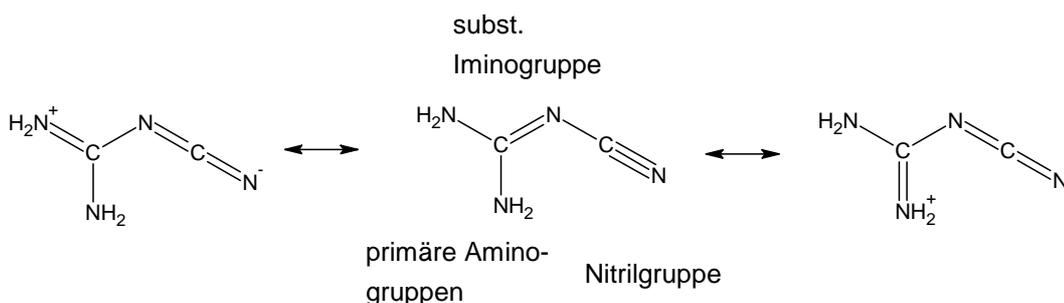


Abb. 2-2. Mesomere Grenzformeln der Diamino-Struktur des DDA

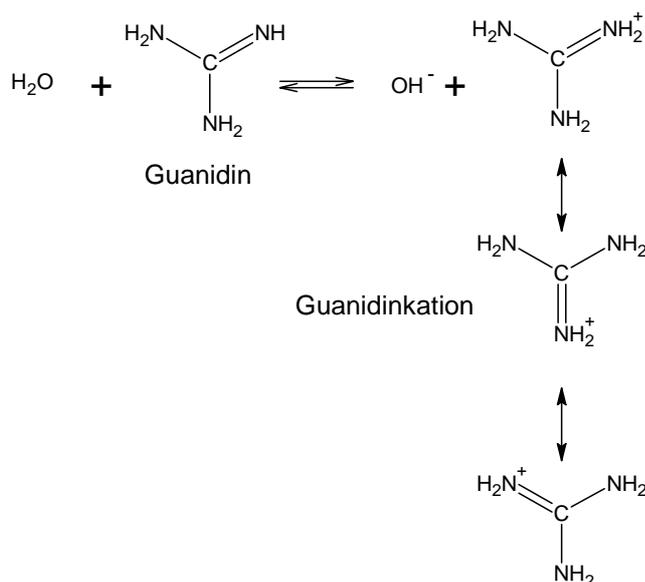


Abb. 2-3. Gleichgewicht v. Guanidin u. Guanidinkation (mesomeriestabilisiert, 3 Grenzformeln)

Die **Amino-Imino-Struktur des DDA** (Abb. 2-4), über deren Vorkommen in kristalliner Form noch widersprüchliche Aussagen vorliegen [65-69], besitzt jeweils eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe ( $-NH_2$ ,  $-NH$ ) sowie eine Imino- ( $-C=NH$ ) und eine Nitrilgruppe ( $-C\equiv N$ ). Sie und die auch in gelöstem Zustand vorkommende Diamino-Struktur stehen in tautomerem Gleichgewicht wie *J. M. Alía et al.* aus der IR-spektroskopischen Untersuchung unterschiedlich konzentrierter Lösungen aus DDA und Dimethylformamid (DMF,  $\mu_{DMF} = 12,88 \cdot 10^{-30}$  Cm), Dimethylsulfoxid (DMSO,  $\mu_{DMSO} = 13,01 \cdot 10^{-30}$  Cm) bzw. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT,  $\mu_{HMPT} = 18,48 \cdot 10^{-30}$  Cm) folgern [70]. Die Lage

dieses Gleichgewichtes hängt von der Polarität des Lösemittels ab: Je kleiner das Dipolmoment des Lösemittels ist, desto stärker verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des Amino-Imino-DDA, weil dieses Tautomer mit  $10,46 \cdot 10^{-30}$  Cm das niedrigere Dipolmoment aufweist [67]. Bestätigt wird dieser Befund von *P. Fehling*, der die Ergebnisse auf Reproduzierbarkeit testet und obendrein zeigt, dass das Gleichgewicht sich mit zunehmender Temperatur in Richtung der Amino-Imino-Struktur bewegt [71]. Damit liefert er den experimentellen Beweis für die von *L. A. Sheludyakova et al.*, *J. B. Moffat* und *R. D. Bach et al.* durchgeführten Berechnungen, die das Amino-Imino-DDA als das höherenergetische Tautomer betrachten [69, 72, 73, 79].

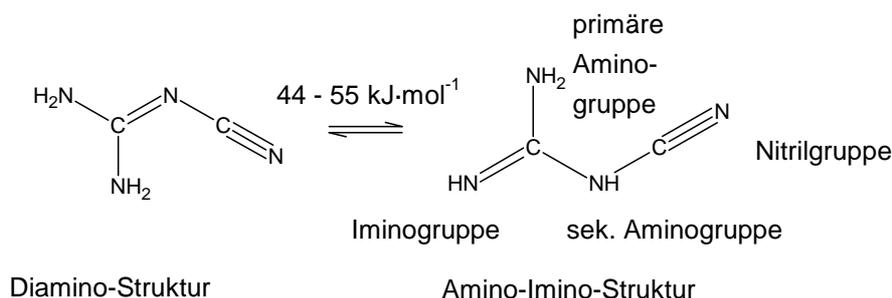


Abb. 2-4. Tautomere des DDA

Mittels NMR-Spektroskopie führt *Fehling* zudem ergänzende Untersuchungen durch, die die Existenz der zwei DDA-Tautomere beweisen. So liefert bei einer Magnetfeldfrequenz von 300 MHz eine Lösung aus DDA und Aceton bei 20 °C zwar nur ein <sup>1</sup>H-Signal (6,29 ppm), aber bei -50 °C erfolgt die Aufspaltung in drei <sup>1</sup>H-Signale (6,38 ppm, 6,72 ppm, 6,96 ppm) (Abschn. 9.2). Bei -60 °C und -70 °C lassen sich sogar vier <sup>1</sup>H-Signale (6,47 ppm, 6,84 ppm, 6,92 ppm, 7,11 ppm) erkennen, die sich den mesomeriestabilisierten primären Aminogruppen des Diamino-DDA sowie der primären und der sekundären Aminogruppe und der Iminogruppe des Amino-Imino-DDA zuordnen lassen. Eine Lösung von DDA und deuteriertem Aceton (Aceton<sup>(D6)</sup>, CD<sub>3</sub>OCD<sub>3</sub>) verhält sich gleich: Bei 20 °C, -10 °C und -20 °C zeigt sich nur ein <sup>1</sup>H-Signal (6,29 ppm), während bei -50 °C die Aufspaltung in drei <sup>1</sup>H-Signale (6,40 ppm, 6,74 ppm, 6,96 ppm) zu sehen ist. Dieses Verhalten ergibt sich aus der mit abnehmender Temperatur steigenden Empfindlichkeit des NMR-Spektrometers, so dass erst bei tiefen Temperaturen der geringe Unterschied der <sup>1</sup>H-Atome der beiden Tautomere zum Vorschein kommt. Da jedoch die Konzentration des Amino-Imino-DDA wegen des tautomeren Gleichgewichtes mit der Temperatur abnimmt, kann es eine lösemittelabhängige Temperatur geben, ab der die drei <sup>1</sup>H-Signale dieses Tautomers mangels ausreichender Konzentration nicht mehr nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt bedarf aber der weiteren Bestätigung. Fasst man jedoch die Ergebnisse der von *Fehling* durchgeführten Untersuchung zusammen, widerlegen sie die Veröffentlichung von *R. F. Stockel*, der für eine Lösung aus DDA und DMSO nur ein Signal bei 6,08 ppm findet und die Existenz des Amino-Imino-DDA

verneint [74]. Dazu muss man wissen, dass der bei 18 °C liegende Schmelzpunkt des DMSO NMR-spektroskopische Untersuchungen von Flüssigkeiten nur oberhalb 18 °C erlaubt, wo die Empfindlichkeit des NMR-Spektrometers nicht ausreicht.

Diamino- und Amino-Imino-DDA stehen im Gleichgewicht mit zwei um ca. 96 kJ / mol bzw. 52 kJ / mol energiereicheren Cyanamid-Molekülen (NH<sub>2</sub>CN, CAS-Nr. 420-04-2). Dieses Gleichgewicht befindet sich bei RT äußerst weit auf Seiten des DDA, so dass erst während der Heißhärtung Cyanamid in sehr geringer Menge entsteht [40, 72, 73, 77]. Außer durch diesen thermischen Zerfall kann Cyanamid sich aber auch bilden, weil wenige DDA-Moleküle ab 170 °C unter Abspaltung dreier Cyanamid-Moleküle zu in DGEBA unlöslichem Melamin (CAS-Nr. 108-78-1) trimerisieren können (Abb. 2-5) [38]. Laut einer von *Sh. A. Zahir* angegebenen, aber nicht auffindbaren Literaturstelle soll sich Cyanamid in Epoxidharzen besser lösen als DDA [39]. An dieser Aussage besteht jedoch berechtigter Zweifel, da Cyanamid wegen seines Dipolmomentes von  $\mu_{\text{Cyanamid}} = 15,08 \cdot 10^{-30}$  Cm einen den beiden DDA-Tautomeren ähnlichen polaren Charakter besitzt [68]. Auch ein möglicherweise niedrigeres Dipolmoment des Cyanamid-Tautomers Carbodiimid (NH=C=NH) untermauert nicht die Aussage der aufgeführten Literaturstelle, denn dieses ist instabil, insbesondere in Anwesenheit bereits geringer Spuren von Wasser.

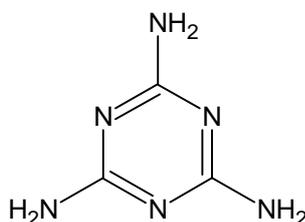


Abb. 2-5. Melamin

Bezieht man alle diese zu DDA vorgestellten Kenntnisse auf DGEBA-DDA-Systeme, lassen sich folgende Aussagen treffen: Die **Löslichkeit des DDA in DGEBA ist bei RT sehr gering**, weil die Dipolmomente des schwach polaren DGEBA ( $2,03 \cdot 10^{-30}$  Cm) und der stark polaren DDA-Tautomere ( $24,74 \cdot 10^{-30}$  Cm bzw.  $27,22 \cdot 10^{-30}$  Cm und  $10,46 \cdot 10^{-30}$  Cm) sich erheblich unterscheiden. Dies zeigt sich auch anhand der schwachen Löslichkeit des DDA in DGEBA-ähnlichem Phenylglycidylether (PGE, monofunktionelles Epoxidharz, CAS-Nr. 122-60-1): 0,04 g DDA in 100 g PGE bei 30 °C und 0,6 g DDA in 100 g PGE bei 150 °C [25]. **Gelöstes DDA liegt sowohl in der mesomeriestabilisierten, polarerer Diamino-Struktur als auch in der reaktiveren, weniger polaren Amino-Imino-Struktur vor.** Dabei ist die Konzentration des letzteren Tautomers wegen der sehr geringen RT-Löslichkeit des DDA in DGEBA und wegen des in DGEBA herrschenden tautomeren Gleichgewichtes so gering, dass unbeschleunigte Epoxid-DDA-Systeme RT-Lagerungsstabilität besitzen. **Erhöht man die Temperatur, startet allerdings die Vernet-**

**zung, da sich mehr DDA löst, das tautomere Gleichgewicht sich stark zu Gunsten des reaktiveren Amino-Imino-DDA verschiebt, und die Mesomeriestabilisierung des Diamino-DDA energetisch überwunden wird.**

Das in dieser Arbeit verwendete, technische Produkt Dyhard<sup>®</sup>100SF enthält 96,3 Masse-% DDA, 3,3 Masse-% SiO<sub>2</sub> (CAS-Nr. 7631-86-9, Trennmittel), 0,2 Masse-% Wasser und 0,2 Masse-% Verunreinigungen (herstellungsbedingte Zwischenprodukte auf Ca-C-N-Basis) [63, 75]. Durch Zermahlen in einer Strahlmühle weisen 98 % aller Teilchen einen Durchmesser von kleiner als 5,3 µm auf [21].

### **2.1.2 EP-Ansatz, Vorpolymerisation und Weiterverarbeitung**

Ausgangspunkt aller Proben ist die Herstellung des **Ansatzes aus D.E.R. 332 und Dyhard<sup>®</sup>100SF** im Massenverhältnis 100 : 7, was dem DGEBA-DDA-Massenverhältnis 100 : 6,7 entspricht (Ausnahmen: Abschn. 5.3.1). Das molare Verhältnis von aminischen Wasserstoffatomen [a] und Oxiranringen [e] beträgt 0,55, was einem in der Technik üblichen Wert entspricht [46, 50, 148, 155]. Denn solche an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-Systeme mit einem [a]-[e]-Verhältnis von 0,52 bis 0,57 [22] bzw. von 0,5 bis 0,7 [21] zeigen in ausgehärtetem Zustand die besten technischen Eigenschaften.

Die **Weiterverarbeitung dieses Ansatzes führt zum unvorpolymerisierten EP-Basissystem** (kurz: **EP\***). Sie wird in Umgebungsluft durch Erwärmen auf 40 °C und nachfolgendes Rühren mit dem Speedmixer<sup>®</sup> (Hauschild Engineering, DAC 150 FV, 2 Rührvorgänge à 30 s; Rührgeschwindigkeit: 3200 U·min<sup>-1</sup>) durchgeführt. EP\* wird zur Herstellung der unpolymerisierten EP-Modellsysteme EP\*<sub>I-MI</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> benutzt, indem Beschleuniger oder Nanomodule zugegeben werden (Abschn. 2.1.3, 2.1.5 und 2.1.6).

**Vorpolymerisiert** man dagegen den Ansatz, löst sich ein Teil des DDA in DGEBA, und es entstehen durch Harz-Härter-Reaktionen Oligomere. Diese verhindern während der Heißhärtung das schwerkraftbedingte Absinken des durch die Vorpolymerisation nicht gelösten DDA in dünnflüssigem DGEBA, indem sie die Viskosität auch ohne sonst übliche, aber untersuchungsstörende Thixotropiermittel erhöhen. Aus diesem Grunde werden die unpolymerisierten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme nur hinsichtlich ihrer Lagerfähigkeit bei 25 °C untersucht. Einzige Ausnahme ist EP\*<sub>n-mod</sub>, weil die Nanomodule wie Thixotropiermittel wirken und auf diese Weise das Absinken des DDA in dünnflüssigem DDA verhindern.

Die **Vorpolymerisationsvorschrift**, die auf Grundlage meiner Diplomarbeit [47] entwickelt wird, sorgt für ausreichende Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse (Abschn. 3.4): Für eine 160,5 g Charge werden 10,5 g Dyhard<sup>®</sup>100SF (DDA) in einem Dreihalskolben (250 ml) vorgelegt, ohne dass es an den Kolbenwänden haften bleibt. Anschließend wird 150 g D.E.R. 332 (DGEBA) zugegeben. Die Mischung wird dann unter ständigem Rühren mit einem KPG-Rührer (= kerngezogener Präzisionsglasgerätrührer) mit beweglichen

Flügeln (jeder 3,5 cm x 1,5 cm) bei mittlerer Rührgeschwindigkeit ( $350 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ) in einem Silikonölbad auf  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und dort gehalten. Während des isothermen Haltens wird alle fünf Minuten mit einem Glasstab eine Probe entnommen und IR-spektroskopisch untersucht. Erreicht der spektroskopische Oxiransatz ( $13 \pm 2$  %), wird die Vorpolymerisation durch Ausschütten des Ansatzes in eine mit PTFE-Folie ausgekleidete Wanne bei RT gezielt abgebrochen. Unmittelbar danach wird das so entstandene Vorpolymerisat 15 min im Vakuum bei einer Ofentemperatur von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  entgast, wobei im Vorpolymerisat dennoch Luftblasen verbleiben. Bis zur Weiterverarbeitung wird es im Gefrierschrank bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

Durch **Weiterverarbeitung dieses entgasten Vorpolymerisats erhält man das vorpolymerisierte EP-Basissystem** (kurz: **EP**). Dieser Verarbeitungsschritt erfolgt in Umgebungsluft durch Erwärmen auf  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und nachfolgendes Rühren mit dem Speedmixer<sup>®</sup> (Hauschild Engineering, DAC 150 FV, 2 Rührvorgänge (jeweils 30 Sekunden); Rührgeschwindigkeit:  $3200 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ). EP wird zur Herstellung der vorpolymerisierten EP-Modellsysteme  $\text{EP}_{1\text{-MI}}$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$ ,  $\text{EP}_{\text{n-zeo}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$  benutzt, indem Beschleuniger, Mikrozeolithe, Mikromodule, Nanozeolithe oder Nanomodule zugegeben werden (Abschn. 2.1.3 bis 2.1.6).

### 2.1.3 Beschleuniger

**1-Methylimidazol** (1-MI, CAS-Nr. 616-47-7,  $M_{1\text{-MI}} = 82,1 \text{ g/mol}$ ; Sigma-Aldrich, Reinheit:  $> 99$  % durch Rückdestillation) ist ein aromatisches, heterozyklisches Molekül (Abb. 2-6), das als imidazolbasierter Beschleuniger zur Herstellung der EP-Modellsysteme  $\text{EP}^*_{1\text{-MI}}$  und  $\text{EP}_{1\text{-MI}}$  benutzt wird.

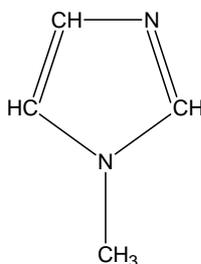


Abb. 2-6. 1-Methylimidazol,  $M_{1\text{-MI}} = 82,1 \text{ g/mol}$

Das elektrische Dipolmoment des 1-MI beträgt  $12,18 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  [76] und liegt damit sehr nahe dem Wert für Amino-Imino-DDA ( $\mu_{\text{DDA}} = 10,46 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ). Folglich löst DDA sich in 1-MI viel besser als in DGEBA (experimentell nachgeprüft), wobei auch hier die Amino-Imino-Struktur bevorzugt wird.

1-MI besitzt mit dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffatom an dritter Position ein einem tertiären Amin ähnliches, nukleophiles Reaktionszentrum, das in der Lage ist, mit Wasser schwach basisch zu reagieren. Gleiches Verhalten soll es auch gegenüber beiden DDA-Tautomeren zeigen (Abb. 2-7 und 2-8), indem es sie deprotoniert [77, 78]. Dass diese Säure-Base-Reaktionen ablaufen können, ist möglich, allerdings fehlt der entsprechende Beweis, zumal

Diamino-DDA mesomeriestabilisiert ist, und ein überschüssiges Elektron die Mesomeriestabilisierung verringern würde [79]. Demzufolge sollte das Gleichgewicht der beiden Reaktionen sehr weit links liegen.

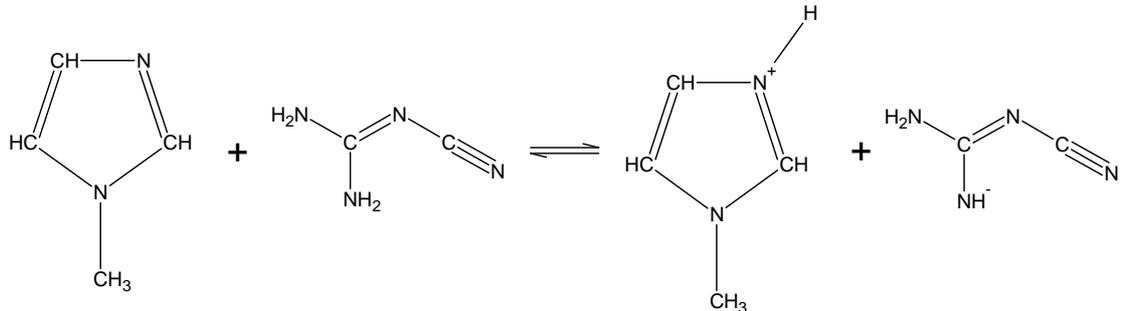


Abb. 2-7. Säure-Base-Reaktion von 1 –MI und Diamino-DDA

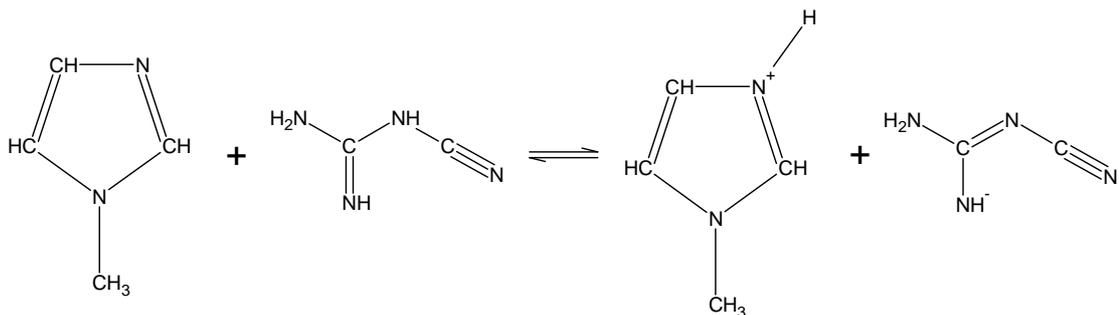


Abb. 2-8. Säure-Base-Reaktion von 1 –MI und Amino-Imino-DDA

#### 2.1.4 Zeolithe

**Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilikate mit definierter Hohlraum- und Kanalstruktur.** Ihre elementaren Struktureinheiten sind  $\text{AlO}_4^-$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, die über die Sauerstoffanionen zu sekundären Baueinheiten (SBE) miteinander verbunden sind. Die SBE bilden das Zeolithgerüst mit seinen Kanälen und Hohlräumen.

Zur Herstellung der vernetzungssteuernden Module bzw. der mit unbeladenen Zeolithen gefüllten EP-Modellsysteme  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-zeo}}$  werden BEA-Zeolithe (Tab. 2-1) in  $\text{H}^+$ -Form verwendet. Diese Zeolithe besitzen die chemische Strukturformel  $\text{H}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$  mit  $n < 0,09$  [80], d.h. ihr  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis beträgt 360 : 1 [81]. Ihr tetragonales Kristallgitter ist sehr stark gestört und verfügt über zwei verschiedene 12-Ring-Poren der Radien 0,55 nm bei geraden Kanälen und über 0,64 - 0,76 nm bei gewundenen Kanälen (Abb. 2-9) [81, 82]. Letzterer Porentyp bildet sich während des Kristallwachstums, indem ankommende

Tetraeder gegenüber bereits eingebundenen Tetraedern der gleichen Schicht durch Verdrehung falsch eingebaut werden. Die dabei nicht korrekt in das Gerüst eingebundenen Aluminiumionen stellen als Elektronenakzeptoren **Lewis-saure Zentren** dar. Der Austausch von  $\text{Si}^{4+}$  gegen  $\text{Al}^{3+}$  lässt eine negative Gerüstladung entstehen, die von einem Proton ( $\text{H}^+$ -Form) unter Ausbildung einer verbrückten Hydroxylgruppe ausgeglichen werden kann (Abb. 2-10) [83]. Hydroxylgruppen dieser Art sind die stärksten **Brønsted-sauren Zentren** (Protonendonator), gefolgt von endständigen Hydroxylgruppen an Si- und Al-Kationen. Damit nehmen die Anzahl saurer Zentren und der polare Charakter des Zeolithen mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu.

Tab. 2-1. Spezifikation der verwendeten Zeolithe [82]

Zeolithe	Größenverteilung [nm]	Lieferant
Mikrozeolithe ( $\mu$ -Zeolithe)	200-1200	NanoScape AG, Am Klopferspitz 19
Nanozeolithe (n-Zeolithe)	< 500	82152 Martinsried

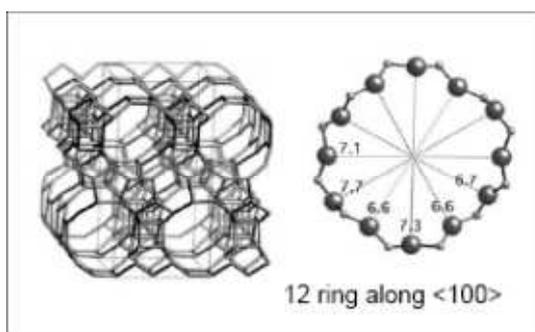


Abb. 2-9. BEA-Zeolith mit der Öffnung eines gewundenen Porenkanals [82]



Abb. 2-10. Verbrückte (links) und endständige (rechts) Hydroxylgruppen [83]

Lewis- und Brønsted-saure Zentren können in Epoxid-DDA-Reaktivsystemen mit Amino-, Imino-, Hydroxyl- und Nitrilgruppen vermutlich chemische Adhäsionsbindungen durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ausbilden und zu bevorzugter Anreicherung polarer Moleküle (z. B. gelöstes DDA, 1-MI, Oligomere) führen (Abschn. 4.2) [84]. Verstärkt werden könnte dieser Effekt von der Tatsache, dass nicht nur 1-MI in die Zeolithporen gelangen kann, sondern auch ähnlich große Moleküle wie gelöstes DDA oder kleinere Moleküle wie Ammo-

niak ( $\text{NH}_3$ ) und Cyanamid ( $\text{NH}_2\text{CN}$ , CAS-Nr. 420-04-2). Die letzteren beiden Stoffe entstehen während der Oligomerbildung und Vernetzung (Kap. 3 und 6). Allerdings weisen die hier betrachteten, sehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -armen Zeolithe nur wenige Lewis- und Brønsted-Zentren auf und besitzen daher einen eher unpolaren Charakter, der auch eine größere Affinität zu unpolaren Stoffen wie DGEBA bedingen sollte [85], wodurch es zur Konkurrenzadsorption des DGEBA kommen könnte.

Natürlich können die Brønsted-sauren Zentren ihr Proton auch einem adsorbierten Molekül übertragen und somit Reaktionen hemmen oder beschleunigen [154]. Da diese Fähigkeit und auch die oben angesprochene Ausbildung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkung die Lagerfähigkeit und die Netzwerkbildung beeinflussen können, werden sie zusammen mit den Ergebnissen der entsprechenden Untersuchungen diskutiert (Kap. 5 und 6).

Zur Erzeugung eines gleichen Ausgangszustandes werden die Zeolithe vor ihrer Benutzung zwei Stunden bei  $230\text{ }^\circ\text{C}$  in normaler Luft konditioniert, wodurch hauptsächlich an der äußeren und inneren Oberfläche adsorbiertes Wasser reversibel abgegeben wird [156, 157].

### 2.1.5 Vernetzungssteuernde Module

Zur Herstellung der modulgefüllten EP-Modellsysteme  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$ ,  $\text{EP}_{\text{n-mod}}^*$  und  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$  werden die mit 1-MI beladenen Mikro- und Nanozeolithe verwendet (Tab. 2-2). Ihrer Größe entsprechend heißen sie **vernetzungssteuernde Mikro-** oder **Nanomodule**.

Tab. 2-2. Spezifikation der verwendeten Module laut IFAM Bremen

Module	1-MI-Beladung [Masse-%]	Lieferant
Mikromodule ( $\mu$ -Module)	$17 \pm 1$	IFAM Bremen, Wiener Str. 12
Nanomodule (n-Module)	$16 \pm 1$	28359 Bremen

### 2.1.6 Untersuchte EP-Modellsysteme

Die **unpolymerisierten EP-Modellsysteme** gehen aus  $\text{EP}^*$  durch Zugabe von 1-MI oder Nanomodulen hervor (Tab. 2-3).  $\text{EP}_{1\text{-MI}}^*$  besteht aus  $\text{EP}^*$  und 1-MI im Massenverhältnis  $100 : 0,5$  und  $\text{EP}_{\text{n-mod}}^*$  aus  $\text{EP}^*$  und Nanomodulen im Massenverhältnis  $100 : 2,95$ . Die **vorpolymerisierten EP-Modellsysteme** setzen sich aus EP sowie 1-MI, Mikrozeolithen, Mikromodulen, Nanozeolithen oder Nanomodulen zusammen (Tab. 2-3).  $\text{EP}_{1\text{-MI}}$  besteht aus EP und 1-MI im Massenverhältnis  $100 : 0,5$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  bzw.  $\text{EP}_{\text{n-zeo}}$  aus EP und Mikro- bzw. Nanozeolithen im Massenverhältnis  $100 : 2,45$  und  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  bzw.  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$  aus EP und Mikro- bzw. Nanomodulen im Massenverhältnis  $100 : 2,95$ .

Tab. 2-3. Zusammensetzung der EP-Modellsysteme

EP-Modellsysteme	1-MI [g/100 g EP*] [g/100 g EP]	$\mu$ -Zeolithe [g/100 g EP]	Mikromodule [g/100 g EP]	Nanozeolithe [g/100 g EP]	Nanomodule [g/100 g EP*] [g/100 g EP*]
EP* <sub>1-MI</sub>	0,5				
EP* <sub>n-mod</sub>					2,95
EP <sub>1-MI</sub>	0,5				
EP <sub><math>\mu</math>-zeo</sub>		2,45			
EP <sub><math>\mu</math>-mod</sub>			2,95		
EP <sub>n-zeo</sub>				2,45	
EP <sub>n-mod</sub>					2,95

Mit diesen Zusammensetzungen wird gewährleistet, dass der aus DGEBA, DDA (ohne SiO<sub>2</sub>, Wasser und Verunreinigungen) und 1-MI (freies oder in Zeolithen verankertes) bestehende Reaktivanteil von EP\*<sub>1-MI</sub>, EP\*<sub>n-mod</sub>, EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> auch 0,5 Masse-% 1-MI enthält. Die Menge der Mikro- bzw. Nanozeolithe errechnet sich aus der erforderlichen Menge der Mikro- bzw. Nanomodule in EP <sub>$\mu$ -mod</sub> bzw. EP<sub>n-mod</sub>, abzüglich der Menge des in den Poren der Mikro- und Nanomodule vorhandenen 1-MI. Das Einrühren jedes Zusatzstoffes geschieht durch Vor- und Fertigrühren mit dem Speedmixer unter den gleichen Rührbedingungen wie bei der Herstellung des EP\* bzw. des EP (Abschn. 2.1.2). Bis zum Gebrauch werden alle EP-Modellsysteme im Gefrierschrank bei -25 °C aufbewahrt.

### 2.1.7 Heißhärtung

In Anlehnung an technisch übliche Aushärtungstemperaturen [46] werden die **Standardproben bei 170 °C ausgehärtet**, indem die Proben in Stickstoff (N<sub>2</sub> 5.0 [N<sub>2</sub>  $\geq$  99,999 Vol-%, O<sub>2</sub>  $\leq$  2 ppmv, H<sub>2</sub>O  $\leq$  3 ppmv, CH<sub>4</sub>  $\leq$  0,1 ppmv] [174]) **mit 10 K / min von 25 °C auf 170 °C** erwärmt und dort gehalten werden. Die **Aushärtungszeit beträgt 240 min für EP, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> und 45 min für EP\*<sub>n-mod</sub>, EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>**. Diese Zeiten sind so gewählt, dass die Reaktivsysteme vollständigen Umsatz erreichen (Abschn. 6.1 und 6.2). Daneben werden für die IR-spektroskopische Verfolgung der Vernetzung Proben mit kürzeren Härtungszeiten hergestellt (Abschn. 2.2.2). Für Näheres sei auf Abschn. 2.2 verwiesen. Die Ausnahmen für die speziellen Proben sind in Abschn. 2.3 gesondert angegeben.

## 2.2 Standardproben

### 2.2.1 Probenherstellung

Die zylindrische Standardprobe ( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $h = (1,05 \pm 0,05) \text{ mm}$ ) bildet den Ausgangspunkt für die Untersuchungen mittels RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, XPS und REM. Sie wird hergestellt, indem 33,1 mg bis 36,5 mg des zu untersuchenden Reaktivsystems in ein zylindrisches ( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $h = 1,8 \text{ mm}$ ), goldbeschichtetes Aluminiumpfännchen Nr. BO 14-3017 der Firma Perkin Elmer gegeben werden. Die 100 nm dicke Goldschicht wird auf die Aluminiumpfännchen mit der Anlage EMITECH 975 Turbo Evaporator bei einem Restdruck von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  aufgedampft [116].

Zur Untersuchung der Lagerfähigkeit mittels RP-HPLC, ESI-MS und IRS (Kap. 5) werden solche Proben den Lagerungsbedingungen entsprechend (Abschn. 2.4) bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  für bestimmte Zeiten gelagert, für die jeweilige Messmethode vorbereitet (Abschn. 2.2.2, 2.2.3 und 2.2.5) und charakterisiert.

Zur Untersuchung der Netzwerkbildung (Kap. 3, 4 und 6) mittels RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, XPS und REM werden die Proben in vorpolymerisiertem oder ausgehärtetem Zustand für die jeweilige Messmethode vorbereitet und charakterisiert. Die Aushärtung richtet sich nach der in Abschn. 2.1.7 beschriebenen Heißhärtung. Hierzu wird jeweils eine Probe ohne Deckel auf den Stellplatz des Differenzkalorimeters Q100 der Firma TA Instruments gestellt. Als Referenz dient ein leeres, goldbeschichtetes Aluminiumpfännchen ohne Deckel.

Probe und Referenz durchlaufen in  $\text{N}_2$  5.0 [174] folgendes Aushärtungsprogramm:

- Aufheizen auf  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $10 \text{ K/min}$
- Isothermes Halten bei  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  für 240 min bei EP,  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-zeo}}$  oder für 45 min bei  $\text{EP}^*_{\text{n-mod}}$ ,  $\text{EP}_{1\text{-MI}}$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$
- Abkühlen auf  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  mit maximal möglicher Rate (von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $-50 \text{ }^\circ\text{K/min}$ , von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $-20 \text{ }^\circ\text{K/min}$ )

Für die IR-spektroskopische Verfolgung der Vernetzung werden sowohl Proben mit kürzeren Haltezeiten ( $\text{EP}$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-zeo}} < 240 \text{ min}$ ,  $\text{EP}^*_{\text{n-mod}}$ ,  $\text{EP}_{1\text{-MI}}$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-mod}} < 45 \text{ min}$ ) gebraucht, also auch Proben, die vor dem Erreichen der Aushärtungstemperatur von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  mit maximal möglicher Rate gekühlt werden. Letztere unterliegen in  $\text{N}_2$  5.0 [174] folgendem Härtingsprogramm:

- Aufheizen auf die gewünschte Temperatur zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $10 \text{ K/min}$
- Abkühlen auf  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  mit maximal möglicher Rate (von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $-50 \text{ }^\circ\text{K/min}$ , von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $-20 \text{ }^\circ\text{K/min}$ )

Alle Proben werden bis zur Präparation und Charakterisierung bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt, um die Weiterreaktion auszuschließen. Die Untersuchung teilweise gehärteter Proben bei RT ist nur

möglich, weil die Proben während der für Präparation und Charakterisierung benötigten Zeit keinen nachweisbaren Reaktionsfortschritt zeigen.

## 2.2.2 Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase

Die **Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase** (High Performance Liquid Chromatography with reversed phase, RP-HPLC) wird in dieser Arbeit zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen eingesetzt. Dabei steht die Erforschung der Bildung von Oligomeren während der Vorpolymerisation des DGEBA-DDA-Ansatzes (Abschn. 3.2.1) und der Lagerung des EP bei 25 °C (Abschn. 5.2.2) im Vordergrund. Ebenso findet die RP-HPLC Verwendung bei der Aufklärung des Einflusses des Beschleunigers während der Weiterverarbeitung des EP (Abschn. 4.1.2) und der Lagerung von EP\*<sub>1-MI</sub> und EP<sub>1-MI</sub> bei 25 °C (Abschn. 5.3.1 und 5.3.2). Da diese Technik am LAIP nicht vorhanden ist, wurde die Firma *magrochem* (Saarbrücken, Saarland) mit der Durchführung beauftragt. Die erhaltenen Chromatogramme werden selbst ausgewertet und an den entsprechenden Stellen dieser Arbeit diskutiert (Abschn. 3.2.1, 4.1.2, 5.2.2, 5.3.1 und 5.3.2).

Die RP-HPLC trennt die unvernetzten Proben aus EP\*, EP\*<sub>1-MI</sub>, EP bzw. EP<sub>1-MI</sub> in ihre einzelnen molekularen Bestandteile (Monomere, Oligomere). Wesentlicher Bestandteil der Apparatur ist die C18-Trennsäule der Firma Trentec Analysetechnik, die als stationäre Phase Kieselgel enthält, dessen polarer Charakter durch Derivatisierung mit Octadecylsilan (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SiH<sub>3</sub>) umgekehrt (reversed phase, RP) ist.

Um eine Standardprobe zu analysieren, wird sie in Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN, CAS-Nr. 75-05-8) gelöst und filtriert. Das Filtrat wird in die Trennsäule gespritzt und zusammen mit dem Laufmittel als mobiler Phase von der zweistufigen Pumpe Waters 1525 zum Ausgang befördert. Das Laufmittel stellt ein Gemisch aus den Lösungen A und B dar. Dabei besteht Lösung A aus 99,9 Vol-% Acetonitril (aprotisch-polares Lösemittel) und 0,1 Vol-% Ameisensäure (protisch-polares Lösemittel, HCOOH, CAS-Nr. 64-18-6), während Lösung B sich aus 99,9 Vol-% Wasser (protisch-polares Lösemittel) und 0,1 Vol-% Ameisensäure zusammensetzt. Das Volumenverhältnis der beiden Lösungen und damit die effektive Polarität des Laufmittels verändern sich gemäß Tab. 2-4 mit der Laufzeit, was man als Gradientenmethode bezeichnet.

Tab. 2-4. Zusammensetzung des Laufmittels

Laufzeit [min]	Lösung A [Vol-%]	Lösung B [Vol-%]
0-30	30	70
30-50	100	0
50-60	30	70

Tritt zwischen stationärer Phase und einem Bestandteil des gelösten Materials starke Wechselwirkung auf, verweilt dieser Bestandteil länger in der Säule als ein nur schwach wechselwirkender. Je länger die Verweildauer ist, desto später wird das Säulenende erreicht. Dort erfolgt der Nachweis mit dem UV-Detektor Waters 2487 ( $\lambda = 265 \text{ nm}$ , Datensammelrate: 1 Punkt / s), der nicht das DDA, sondern die Phenylenringe des DGEBA und der Oligomere anhand der breiten Bande bei 277 nm im UV-Spektrum erkennt (Abb. 2-11 und 2-12). Für die hier verwendete Umkehrphase hängt die Laufzeit eines Bestandteiles von der Verweildauer in der unpolaren, stationären Phase ab. Folglich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Zurücklösen in die polare, mobile Phase (= Elution), d.h. **polare Moleküle erscheinen bei kürzeren Laufzeiten, weniger polare bei längeren Laufzeiten**. Die so getrennten Moleküle werden anschließend massenspektrometrisch analysiert (Abschn. 2.2.3).

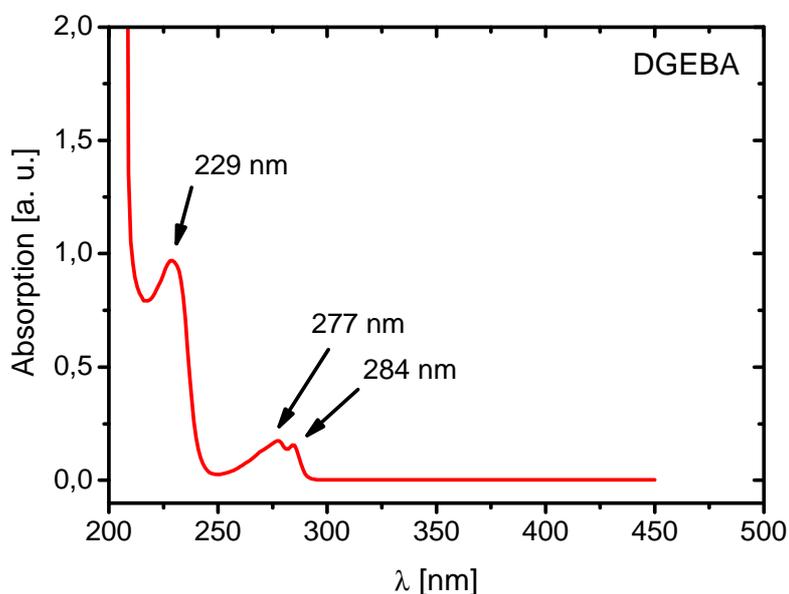


Abb. 2-11. UV-Spektrum des DGEBA, Gerät: Helios  $\beta$  der Firma *unicam*, 4,3 mg DGEBA, gelöst in 20 ml THF, filtriert mit PTFE-Filter, 1 ml-Küvette

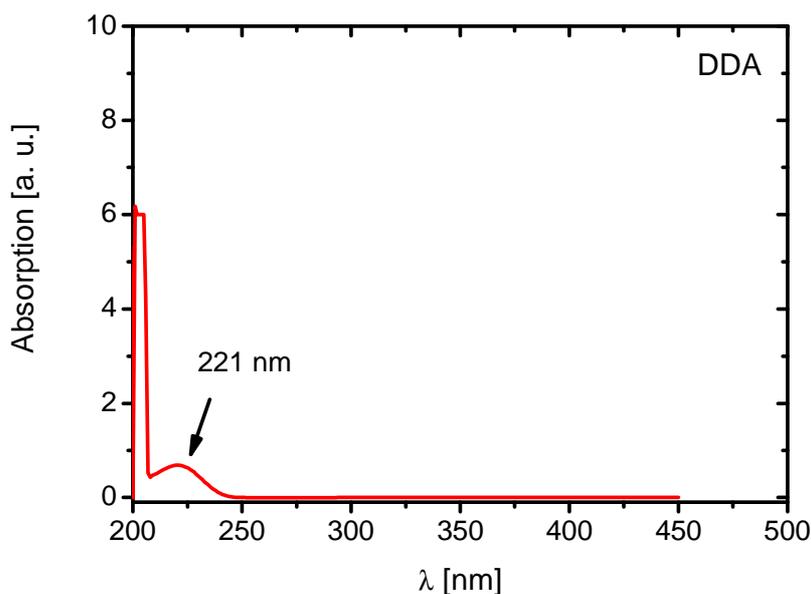


Abb. 2-12. UV-Spektrum des DDA, Gerät: Helios  $\beta$  der Firma *unicam*, 1 mg DDA, gelöst in 20 ml THF, filtriert mit PTFE-Filter, 1 ml-Küvette

#### *Messbedingungen:*

Messgerät: C18-Trennsäule (Firma Trentec Analystechnik,  $l = 150$  mm,  $d_{\text{innen}} = 3$  mm octadecylsilanmodifiziertes Kieselgel [Teilchengröße:  $5 \mu\text{m}$ , Porengröße:  $30$  nm]), Pumpe Waters 1525 (Arbeitsdruck:  $137,9$  bar, Strömungsgeschwindigkeit:  $0,2$  ml / min), UV-Detektor Waters 2487 ( $\lambda = 265$  nm), Datensammelrate: 1 Punkt / s

### 2.2.3 Massenspektrometrie nach Elektronensprayionisation

Die **Massenspektrometrie** (MS) dient der chemischen Analyse der mit RP-HPLC getrennten, molekularen Bestandteile von EP\*, EP\*<sub>1-MI</sub>, EP bzw. EP<sub>1-MI</sub> und somit der Aufklärung der Reaktionsmechanismen von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen. Da diese Technik am LAIP nicht vorhanden ist, wurde die Firma *magrochem* (Saarbrücken, Saarland) mit der Durchführung beauftragt. Sie besitzt das Massenspektrometer ZQ 4000 der Firma Waters GmbH. Die erhaltenen Signale in den Massenspektren werden den Molekülen selbst zugeordnet und an den entsprechenden Stellen dieser Arbeit diskutiert (Abschn. 3.2.1 und 4.1.2 sowie Abschn. 5.2 und 5.3).

Die **Erzeugung frei fliegender Ionen** im Massenspektrometer geschieht **durch Elektronensprayionisation** (ESI) bei Normaldruck. Dieses schonende Verfahren fragmentiert die Moleküle kaum, so dass es sich besonders gut zur rechnerunabhängigen Bestimmung der Molmasse eignet. Die Ionisation der molekularen Bestandteile erfolgt durch die protischpolaren Lösemittel „Ameisensäure“ und „Wasser“, die Teil des Laufmittels der RP-HPLC sind (Abschn. 2.2.2). Diese so entstandenen Ionen aus Analytmolekül und Proton ( $[M-H]^+$ ) werden zusammen mit der Analytlösung (Probe, gelöst im Laufmittel) durch eine positiv

geladene Metallkapillare geleitet (Strömungsgeschwindigkeit: 0,2 ml / min), die auf eine Transferkapillare (erwärmt auf 80 °C) inmitten der negativ geladenen Gegenelektrode hin ausgerichtet ist. Zwischen Metallkapillare und Gegenelektrode liegt eine Ionisationsspannung von 2,91 bis 2,96 kV an. Dadurch sammeln sich an der Öffnung der Metallkapillare Kationen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ , Analytkationen) im Überschuss an, die sich gegenseitig abstoßen und unter Ausbildung eines Taylor-Kegels als feinverteilte Tröpfchen ( $d \approx 10 \mu\text{m}$ ) die Metallkapillare gegen Gegenelektrode und Transferkapillare verlassen [86]. Das Trocknungsgas Stickstoff und die Temperatur von 200 °C lassen das Laufmittel verdampfen, so dass die Tröpfchen stetig kleiner werden, bis die Abstoßung der positiven Ladungen die Oberflächenspannung überwindet (= Rayleigh-Grenze) und aus einem Tröpfchen viele kleinere entstehen (= Coulomb-Explosion).

Nach dem **Modell des geladenen Rückstandes** weisen die Tröpfchen am Ende einen Durchmesser von 1 nm auf und enthalten neben Laufmittelmolekülen nur noch ein positiv geladenes Molekül der Probe (Analytkation,  $[\text{M-H}]^+$ ) [87, 88]. Diese winzigen Tröpfchen verdampfen weiter. Übrig bleiben frei bewegliche Analytkationen ohne Laufmittelmoleküle (desolvatisierte Analytkationen). Das **Ionenemissionsmodell** dagegen geht davon aus, dass diese desolvatisierten Analytkationen bereits aus größeren Tröpfchen austreten (Direktemission) [89, 90]. Dadurch verringert sich die elektrostatische Abstoßung an der Oberfläche, so dass Tröpfchen mit einem Durchmesser unter 20 nm keine Coulomb-Explosion mehr vollführen können. Welches der beiden Modell die Bildung desolvatisierter Analytkationen richtig beschreibt, befindet sich aber derzeit noch in der Diskussion. Für die durchgeführten Untersuchungen ist dies aber nicht von Belang.

Die desolvatisierten Analytkationen werden nach dem Durchfliegen der Transferkapillare von zwei Elektronenlinsen und einem Hexapol (RF-Linse) auf den Einlass zum Analysator des Massenspektrometers fokussiert.

Der Analysator besteht aus Quadrupol und Messverstärker. Der Quadrupol setzt sich aus vier parallel zum Ionenstrahl angeordneten Rundstäben zusammen, die ein elektrisches Wechselfeld erzeugen, das die Analytkationen nach dem Verhältnis von Masse  $m$  zu Ladung  $q$  trennt [91]. Die getrennten Ionen gelangen zum Detektor, der den Ionenstrom misst. Der Bereich des erfassbaren Masse-Ladung-Verhältnisses liegt zwischen 120-1500 u.

#### *Messbedingungen:*

Messgerät: Massenspektrometer ZQ 4000 (Firma: Waters GmbH), Elektronensprayionisation (ESI), Ionisationsspannung: 2,91-2,96 kV, Trocknungsgas Stickstoff (312 l / h), Temperatur: 200 °C, Transferkapillare: 80 °C, Probenlinse: 40 V, Extraktionslinse: 5-5,25 V, Hexapol: 0,1 V, Messbereich des Masse-Ladung-Verhältnisses: 120-1500 u, Zykluszeit: 1,3 s (Abtastzeit: 1,2 s, Totzeit: 0,1 s)

## 2.2.4 Gelpermeationschromatographie

Die **Gelpermeationschromatographie** (GPC) wird als Ergänzung zur RP-HPLC und ESI-MS eingesetzt, um über die Molmassenverteilung zusätzliche Informationen zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen zu gewinnen. Dabei steht die Erforschung der Bildung von Oligomeren während der Vorpolymerisation des DGEBA-DDA-Ansatzes (Abschn. 3.2.2) im Vordergrund. Ebenso findet die GPC Verwendung bei der Aufklärung des Einflusses des Beschleunigers während der Weiterverarbeitung des EP (Abschn. 4.1.3). Da diese Technik am LAIP nicht vorhanden ist, wurden die Untersuchungen am *Lehrstuhl für organische, makromolekulare Chemie* (Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Wenz, J. Ganz) durchgeführt. Die erhaltenen Chromatogramme werden selbst ausgewertet und an den entsprechenden Stellen dieser Arbeit diskutiert (Abschn. 3.2.2 und 4.1.3).

Die GPC trennt die einzelnen molekularen Bestandteile (Monomere, Oligomere) der Proben aus EP bzw. EP<sub>1-MI</sub> **nach dem hydrodynamischen Volumen**. Wesentlicher Bestandteil der Apparatur ist die Trennsäule Nucleogel<sup>®</sup>GPC 103-5 der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG. Sie enthält als stationäre Phase Styrol-Divinylbenzol-Copolymerkügelchen [92].

Um eine Standardprobe zu analysieren, wird sie in 100 ml Tetrahydrofuran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, CAS-Nr. 109-99-9) gelöst und filtriert. 20 µl des Filtrates werden als Analytlösung in die Trennsäule gespritzt und zusammen mit dem Laufmittel Tetrahydrofuran (THF, aprotisch-polares Lösemittel) als mobiler Phase von der isokratischen Pumpe Waters 1515 zum Ausgang befördert.

Die Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen erfolgt, indem kleine und große Moleküle in die Poren der PS-DVB-Copolymerkügelchen diffundieren, sich dort eine bestimmte Zeit aufhalten und dann wieder austreten. Da kleine Moleküle wegen ihres geringeren hydrodynamischen Volumens besser in die Poren gelangen als große, werden sie trotz Laufmittel-flusses länger zurückgehalten und erreichen das Ende der Trennsäule später, also bei längeren Laufzeiten.

Der Nachweis der entsprechenden Fraktion am Säulenende erfolgt mit dem Differentialrefraktometer Waters 2410 anhand der Abweichung  $\Delta n$  des Brechungsindex  $n_{probe}$  der Analytlösung vom Brechungsindex  $n_{THF}$  des reinen Laufmittels THF [93]. Dabei hängt  $n_{probe}$  von der Art und der molaren Konzentration der Fraktion ab. Folglich können in der Analytlösung gering konzentrierte Fraktionen mit großem Einfluss auf  $n_{probe}$  eine vermeintlich höhere Konzentration vortäuschen und umgekehrt. Die ermittelte Molmassenverteilung entspricht somit nicht der wahren, weshalb es sich bei der GPC mit Differentialrefraktometer nur um eine qualitative Methode zur Erfassung der Molmassenverteilung handelt. Durch Kalibrierung mit Polystyrolen mit definierter, mittlerer Molmasse (PS-Standards), aus deren Laufzeiten das Programm Origin Pro 8G die Kalibrierkurve mit der korrigierten Bestimmtheit  $\bar{R}^2$  von 0,99993 erstellt (Abb. 2-13 und Gl. 2-1), kann die genaue Molmasse jeder Fraktion bzw. die Molmassenverteilung bestimmt werden, vorausgesetzt, jede Fraktion be-

stunde aus PS bzw. artgleichen Polymeren. Bei anderen Proben wie EP und EP<sub>1-MI</sub> erhält man demnach Werte, die man als relative Größen nur untereinander vergleichen kann. Um dieses Problem zu lösen, wird DGEBA nach Gegenprüfung durch RP-HPLC und ESI-MS als artgleicher Standard benutzt. Nähere Informationen zu dieser Vorgehensweise befinden sich im Abschn. 3.2.2.

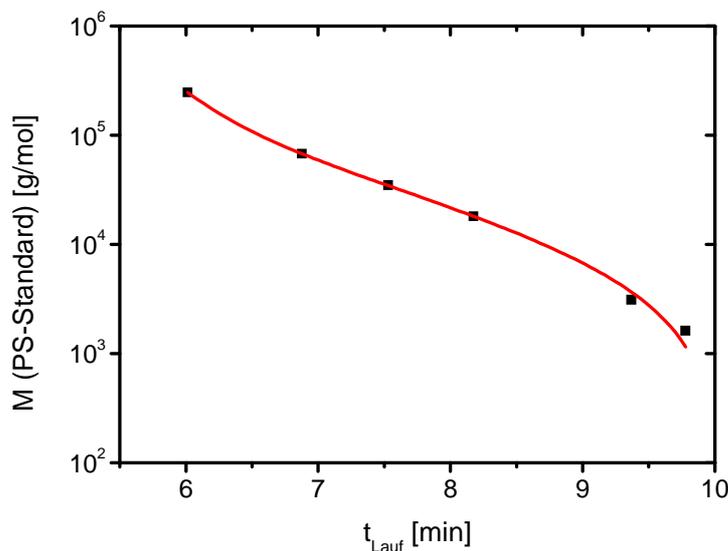


Abb. 2-13. GPC-Kalibrierung mit PS-Standards

$$M = 1,56902 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(-\frac{t_{Lauf}}{1,25572}\right)} + 3,56255 \cdot 10^{13} \cdot e^{\left(-\frac{t_{Lauf}}{0,30844}\right)} - 5365,05489 \quad (2-1)$$

### Messbedingungen

Trennsäule Nucleogel®GPC 103-5 (Firma Macherey-Nagel GmbH & Co.KG, l = 300 mm, d<sub>innen</sub> = 7,7 mm, Styrol-Divinylbenzol-Copolymerkügelchen [Teilchendurchmesser: 5 µm, Porengröße: 50 nm], Messbereich: 5 · 10<sup>2</sup> - 5 · 10<sup>5</sup> u [bezogen auf PS] bzw. 5,7 min < t<sub>Lauf</sub> < 10 min) isokratische Pumpe Waters 1515 (Strömungsgeschwindigkeit: 1 ml / min), Differentialrefraktometer Waters 2410 (Lichtquelle: Photodiode mit λ = 930 nm).

## 2.2.5 FTIR-Spektroskopie

Die **FTIR-Spektroskopie** (IRS) dient der Überwachung der Vorpolymerisation des Ansatzes aus D.E.R. 332 und Dyhard®100SF (Abschn. 3.2.3) und der Charakterisierung der chemischen Struktur vor, während und nach der Lagerung bzw. Härtung von EP\*<sub>n-mod</sub>, EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>µ-zeo</sub>, EP<sub>µ-mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> (Abschn. 3.2.3, 3.4.1, 4.1.4, 4.2.1, 4.3.1, 5.2, 5.3, 6.1 bis 6.2). Ebenso kommt sie zum Einsatz, um die chemisch-strukturellen Änderungen von EP\* und EP\*<sub>1-MI</sub> während der Lagerung zu beschreiben (Abschn. 5.2.1 und 5.3.1).

Die IRS ist eine Standardmethode zur Strukturaufklärung und Identifikation von Werkstoffen, insbesondere für biologische, organische und polymere Materialien [94-97]. Sie funktioniert, indem infrarote Strahlung bestimmter Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  die Moleküle der Probe zu Schwingungen anregt, dadurch absorbiert wird und auf diese Weise charakteristische Banden im Absorptionsspektrum entstehen lässt, sofern sich bei den Schwingungsübergängen das Dipolmoment des Moleküls ändert. Schwingen durch die Anregung größere Bereiche des Moleküls, sieht man im Spektrum die Banden der so genannten „Gerüstschwingungen“, die nur zusammen einen Stoff identifizieren können, ähnlich einem Fingerabdruck. Werden dagegen nur wenige Atome zur Schwingung angeregt, kann die betreffende Bande mittels Bandenkatalogen [98-101] einer bestimmten Molekülgruppe zugeordnet werden.

In dieser Arbeit wird das mittlere Infrarot eingesetzt (MIR, Wellenzahlbereich  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda [cm]}$ :  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), das die Amplitude der Streck- („ $\nu$ “) und Deformationsschwingungen („ $\delta$ “) der Moleküle erhöht. Als Gerät kommt das FTIR-Spektrometer IFS 66 v / S der Firma Bruker Optik GmbH zum Einsatz. In diesem Spektrometer gelangt das IR-Licht von der Lichtquelle über das Michelson-Interferometer zur Probe, mit der es wechselwirkt, bevor es auf den Detektor trifft. Dort wird das Interferogramm aufgenommen, das dank Fourier-Transformation in das Einkanalspektrum  $I_{\text{Einkanal, Probe}}(\tilde{\nu})$  der Probe umgewandelt wird. Dieses Spektrum wird von verschiedenen, störenden Effekten überlagert wie z.B. von der optischen Messsituation (Winkel, Polarisierung), dem Aufbau des Messgerätes (u. a. Spiegel, Fenster), der IR-Lichtquelle (( $\tilde{\nu}$ )-Charakteristik), dem Detektor und der Zusammensetzung der Atmosphäre im Spektrometer. Aus diesem Grunde führt man unter den gleichen Messbedingungen eine Referenzmessung ohne Probe durch, dividiert das Einkanalspektrum  $I_{\text{Einkanal, Probe}}(\tilde{\nu})$  der Probe durch das Einkanalspektrum  $I_{\text{Einkanal, Ref}}(\tilde{\nu})$  der Referenzmessung und erhält auf diese Weise das Probenspektrum  $I_{\text{Probe}}(\tilde{\nu})$ , das nur noch von der Probe und der gewählten Spektroskopiemethode abhängt (Gl. 2-2).

$$I_{\text{Probe}}(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{Einkanal, Probe}}(\tilde{\nu})}{I_{\text{Einkanal, Ref}}(\tilde{\nu})} \quad (2-2)$$

In dieser Arbeit wird die **Technik der abgeschwächten Totalreflexion** (IR-ATR-Spektroskopie, Abb. 2-14) benutzt. Hierzu werden die flüssigen oder zähflüssigen Standardproben (z.B. DGEBA, alle Proben zur Überwachung der Vorpolymerisation und zur Untersuchung der Lagerfähigkeit, Proben zu Beginn der Härtung) mit einem Kunststoffspatel dick auf die ebene Seite des halbkugelförmigen, IR-transparenten ZnSe-Kristalls aufgetragen. Bei Betrieb fällt p-polarisiertes IR-Licht unter einem Einfallswinkel von  $65^\circ$  durch den ZnSe-Kristall auf die Grenzfläche von Kristall und Probe und wird dort bei Erfüllung der Grenzbedingung für Totalreflexion (Gl. 2-3) total reflektiert [97]. Jedoch dringt das IR-Licht als evaneszente Welle in die Probe ein. Ihre Intensität nimmt exponentiell ab. Diese Welle ver-

größert die Amplitude der Schwingungen und wird somit von der Probe absorbiert. Diesen Vorgang bezeichnet man als **abgeschwächte Totalreflexion** (ATR).

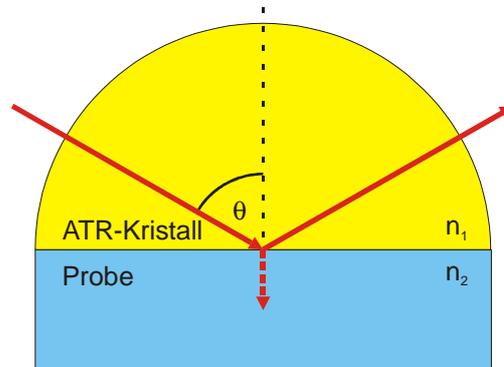


Abb. 2-14. Strahlengang der IR-ATR-Spektroskopie

$$\sin \theta > \sin \theta_{Grenz} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2-3)$$

Die Informationstiefe der IR-ATR-Spektroskopie entspricht der Eindringtiefe  $d_p$  der evaneszenten Welle, die von dem Einfallswinkel  $\theta$  und der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  des IR-Lichtes sowie den Brechungsindizes des ZnSe-Kristalls  $n_1$  und der Probe  $n_2$  abhängt. Die Eindringtiefe lässt sich berechnen als die Tiefe, bei der die anfängliche Intensität auf den e-ten Teil abgefallen ist (Gl. 2-4) [102]:

$$d_p = \frac{1}{2\pi\tilde{\nu}n_1(\tilde{\nu}) \sqrt{\sin^2(\theta) - \left(\frac{n_2(\tilde{\nu})}{n_1(\tilde{\nu})}\right)^2}} \quad (2-4)$$

Mit dem gewählten Einfallswinkel von  $65^\circ$ , einem polymertypischen Brechungsindex von  $n_2 = 1,5$  (bei Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex) und dem Brechungsindex des ZnSe-Kristalls von  $n_1 = 2,4$  beträgt die Eindringtiefe der evaneszenten Wellen im MIR-Bereich  $0,3 - 2,5 \mu\text{m}$ . Die unter dieser Einschränkung berechnete Eindringtiefe liegt in derselben Größenordnung wie der Durchmesser der DDA-Teilchen bzw. ist eine Größenordnung kleiner als der Durchmesser der sich während der Vorpolymerisation gebildeten DDA-Agglomerate (Abschn. 3.3), so dass kristallines DDA sich fast nicht im Spektrum zeigt, während gelöstes DDA voll erfasst wird (Abschn. 6.1 und 6.2). Dieser Effekt wird ausgenutzt, um das Auflösen des DDA während Lagerung und Heißhärtung IR-spektroskopisch zu verfolgen (Abschn. 5.2, 5.3, 6.1 und 6.2).

Die laterale Auflösung wird von der Apertur bestimmt, die die Größenordnung des Strahldurchmessers des IR-Lichtes auf  $10^{-3}$  m festlegt. Damit wird über einen relativ großen Bereich der Probe integriert.

Feste Standardproben werden dagegen mit **IR-ATR-Mikrospektroskopie** der Firma Bruker Optik GmbH untersucht. Sie arbeitet ebenfalls **nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion**. Die Grenzfläche von Kristall und Probe ist aber deutlich kleiner, so dass man lateral orts aufgelöste Informationen erhält. Möglich ist dies durch einen Kegelstumpf aus hochbrechendem Germanium, der über eine Messfläche mit dem Durchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  verfügt. Dieser speziell geformte Kristall wird mit  $0,8\ \text{N}$  (definierte Anpresskraft) auf die Oberfläche der Probe gedrückt. Der dadurch erreichte optische Kontakt bestimmt maßgeblich die Intensitätsverhältnisse im Spektrum [103]. Bei Betrieb wechselwirken an der Grenzfläche von Ge-Kristall und Probe IR-Licht und Probe, wobei das IR-Licht abgeschwächt total reflektiert wird. Der Strahlengang ist in Abb. 2-15 dargestellt [95]. Als Referenz dient eine Messung gegen getrocknete,  $\text{CO}_2$ -reduzierte Luft, mit der das Reflexionsspektrum nach Gl. 2-2 bestimmt wird.

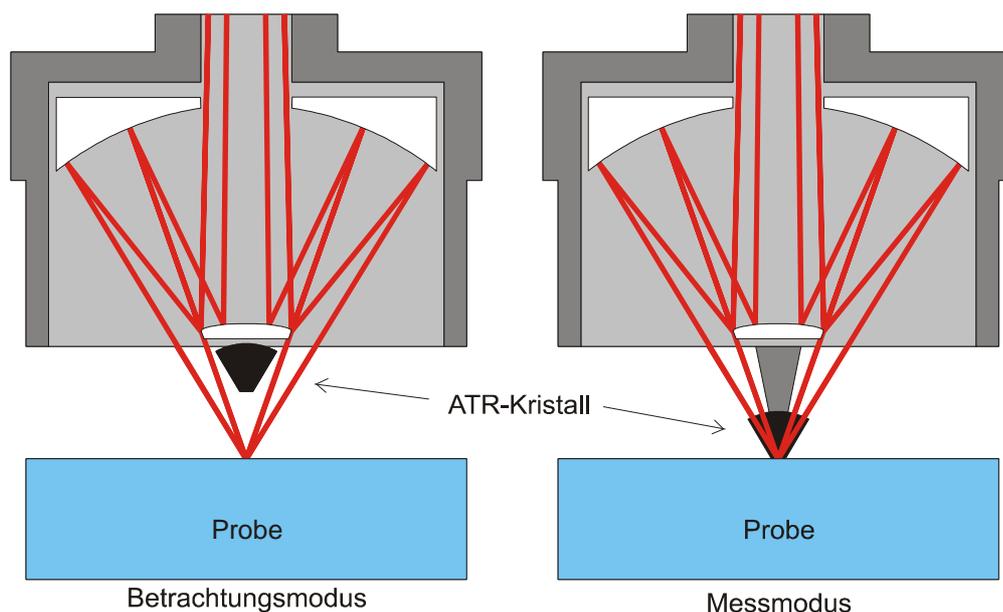


Abb. 2-15. Strahlengang der IR-ATR-Mikrospektroskopie

Die Eindringtiefe wird gemäß Gl. 2-4 von der Wellenzahl und dem Einfallswinkel des IR-Lichtes sowie von den Brechungsindizes der Probe  $n_{\text{Probe}}$  und des Kristalls  $n_{\text{Kristall}}$  festgelegt. Der vom Hersteller eingestellte Einfallswinkel liegt zwischen dem Öffnungswinkel des Kristallkegels  $\theta_{\text{max}} = 37^\circ$  und dem Abschattungsbereich des Objektivs  $\theta_{\text{min}} = 19^\circ$  bzw. dem Grenzwinkel der Totalreflexion  $\theta_{\text{Grenz}}$ . Letzterer berechnet sich gemäß Gl. 2-3 zu  $22^\circ$ . Mit dem angenommenen mittleren Einfallswinkel von  $30^\circ$ , einem polymertypischen Brechungsindex von  $n_2 = 1,5$  und dem Brechungsindex des Ge-Kristalls von  $n_1 = 4$  beträgt die Ein-

dringtiefe der evaneszenten Welle im MIR-Bereich 0,3 -3  $\mu\text{m}$ . Auch hier liegt die berechnete Eindringtiefe in derselben Größenordnung wie der Durchmesser der DDA-Teilchen bzw. ist ein bis zwei Größenordnungen kleiner als der Durchmesser der sich während der Vernetzung bildenden DDA-Agglomerate (Abschn. 6.1), so dass kristallines DDA sich fast kaum im Spektrum zeigt, während gelöstes DDA voll erfasst wird (Abschn. 6.1 und 6.2).

Die Eindringtiefe liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie die der IR-ATR-Spektroskopie, so dass die Spektren der beiden Methoden, abgesehen von der unterschiedlichen lateralen Auflösung, vergleichbar sind, wenn man die Intensität auf eine inerte Bande normiert.

Die laterale Auflösung entspricht der Messfläche ( $d_{\text{Messfläche}} = 100 \mu\text{m}$ ), so dass man ortsauflöste Informationen bekommt. Deshalb wird jede Probe an drei Stellen charakterisiert, um diese Ergebnisse mit der IR-ATR-Spektroskopie vergleichen zu können.

Alle Messungen finden im geschlossenen Probenraum des Mikroskops statt, der ständig mit getrockneter,  $\text{CO}_2$ -reduzierter Luft gespült wird. Zusätzlich bedürfen die Probenspektren einer „atmosphärischen Kompensation“, bei der die OPUS 6.0-Software des Spektrometers die Wasserdampf- und  $\text{CO}_2$ -Banden rechnerisch weiter reduziert.

Alle gezeigten Probenspektren sind parallel verschoben, so dass ihre Intensität bei  $1825 \text{ cm}^{-1}$  „1“ beträgt. Durch diese Grundlinienkorrektur werden kurzfristige Schwankungen der Detektorempfindlichkeit und bei den IR-ATR-Mikroskopiespektren unumgängliche Abweichungen im Anpressdruck zwischen Referenz- und Probenmessung ausgeglichen. Die Bandenauswertung wird anhand der nicht verschobenen Probenspektren durchgeführt und im Anhang (Abschn. 9.1) erörtert. Die Zuordnung der Banden erfolgt anhand der Ergebnisse (Abschn. 3.2.3, 4.1.4, 5.2, 5.3, 6.1).

#### *Messbedingungen „IR-ATR-Spektroskopie“*

Messgerät: „Bruker IFS 66v / s FTIR-Spektrometer“, Detektor: MCT, Strahlteiler: KBr, halbkugelförmiger ZnSe-Kristall, Einfallswinkel:  $65^\circ$ , Polarisation: p, Probenumgebung: gespült mit getrockneter,  $\text{CO}_2$ -reduzierter Luft, Wellenlängenbereich:  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , Apertur: 2 mm, Scanzahl: 500, Spiegelgeschwindigkeit: 40 kHz, Apodisation: Blackman-Harris 3-Term, Zero Filling Factor: 8.

#### *Messbedingungen „IR-ATR-Mikroskopie“:*

Messgerät: Bruker IFS 66v / s FTIR-Spektrometer, Detektor: MCT, Strahlteiler: KBr, Mikroskopieeinheit: Hyperion 2000, Objektiv: 20-fach Ge-ATR, Anpresskraft: 0,8 N, Messfläche  $\varnothing 100 \mu\text{m}$ , p-Polarisation, Probenumgebung: getrocknete,  $\text{CO}_2$ -reduzierte Luft, Scanzahl: 300, Wellenlängenbereich:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , Auflösung:  $4 \text{ cm}^{-1}$ , Apertur: 6 mm, Spiegelgeschwindigkeit: 40 kHz, Apodisation: Blackman-Harris 3-Term, Zero-Filling-Faktor: 8.

## 2.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die **Röntgenphotoelektronenspektroskopie** (XPS) wird in dieser Arbeit eingesetzt, um über die chemische Struktur des ausgehärteten Zustandes von EP und EP<sub>1-MI</sub> zusätzliche Informationen zu gewinnen (Abschn. 6.1), die man mit IRS wegen der Überlappung einiger IR-Banden nicht erhält. Da diese Technik am LAIP nicht vorhanden ist, wurden diese Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der *Universität von Surrey* (Prof. Dr. J. F. Watts, Dr. P. Marino, Großbritannien) durchgeführt.

Die XPS ist eine zentrale Methode der Festkörperphysik, der Oberflächenchemie und der Werkstoffwissenschaften, die durch Bestimmung der Bindungsenergien von Photoelektronen Zugang zu Zusammensetzung, Bindungszuständen und chemischer Struktur eines Stoffes erlangt. In dieser Dissertation kommt das XP-Spektrometer Theta Probe der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. zum Einsatz, das eine Röntgenröhre mit Al-Anode und einen Monochromator zur Bereitstellung monochromatischer Al-K<sub>α</sub>-Röntgenstrahlung benutzt.

Um eine Standardprobe zu analysieren, wird sie entformt, mit einem Metallskalpell oberflächlich angekratzt und mit ihrer Unterseite auf einen Probenhalter geklebt. Im Ultrahochvakuum (UHV) des XP-Spektrometers trifft der Röntgenstrahl die angekratzte Stelle der Probe und schlägt Elektronen aus den kernnahen Schalen z.B. aus dem 1s-Orbital des Kohlenstoffatoms heraus, was man als **äußeren photoelektrischen Effekt** bezeichnet. Die dabei überschüssige Strahlungsenergie wird in die kinetische Energie  $E_{kin}$  der herausgeschlagenen Photoelektronen umgewandelt. Mit einem hemisphärischen Energieanalysator und einem Sekundärelektronenvervielfacher wird diese kinetische Energie  $E_{kin}$  spektroskopisch erfasst. Mit  $E_{kin}$ , der Energie  $E_X$  der eingestrahelten Röntgenphotonen und der Austrittsarbeit  $W_A$  des Spektrometers erhält man dann aus dem Energieerhaltungssatz die Bindungsenergie  $E_B$  der Photoelektronen (Gl. 2-5).

$$E_B = E_X - W_A - E_{kin} \quad (2-5)$$

Da die Elektronen in jedem Element charakteristische Bindungsenergien besitzen, kann man mit XP-Spektren die chemische Zusammensetzung einer Probe aufklären, wobei die Konzentration sich aus der Zahl der Photoelektronen einer charakteristischen Bindungsenergie ergibt. Dabei können die leichten Elemente Wasserstoff und Helium gar nicht und Lithium, Beryllium und Bor erst ab 1 at-% nachgewiesen werden. Gegenüber Kohlen-, Stick- und Sauerstoff sowie Fluor und Neon zeigt sich die XPS etwas empfindlicher, so dass diese Elemente schon ab Konzentrationen zwischen 0,5 und 1 at-% aufgespürt werden können.

Den Bindungszustand von Atomen erhält man, weil die Elektronen der äußersten Schale (Valenzelektronen) und die Elektronen der kernnahen Schalen wechselwirken, was sich durch **die chemische Verschiebung der Bindungsenergien der kernnahen Elektronen** ausdrückt.

Die maximale Informationstiefe wird durch die Entstehungstiefe der Photoelektronen festgelegt, die aber durch deren inelastische Streuung an den Elektronenhüllen anderer Atome unter Bildung von Sekundärelektronen verringert wird. Deshalb erhält man nur Informationen aus einer Tiefe von etwa 10 nm, so dass die XPS eine gute Methode zur Charakterisierung von Oberflächen darstellt. Lateral wird wegen des Röntgenstrahldurchmessers von 15  $\mu\text{m}$  über eine Fläche von mindestens 176,7  $\mu\text{m}^2$  integriert.

An der *Universität von Surrey* erfolgte die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch das Programm Advantage software v.2.26 anhand der hochaufgelösten XP-Spektren nach Abzug des von Sekundärelektronen erzeugten Untergrundes nach der *Shirley-Methode* [104]. Die Ermittlung der Bindungszustände und der chemischen Umgebung der Kohlenstoffatome wird mit dem Programm Origin Pro 8G am LAIP selbst durchgeführt, indem das C1s-Signal nach Abzug des Untergrundes nach der *Shirley-Methode* mit Gauß-Kurven angepasst wird.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass die Proben während der Messung hochenergetischer Röntgenstrahlung ausgesetzt sind, die zur Beschädigung führen kann.

### *Messbedingungen*

Messgerät: Theta Probe (Firma Fisher Scientific Inc.; Röntgenröhre mit Al-Anode zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlung (Al-K $\alpha$ -Strahlung,  $E_x = 1486,6 \text{ eV}$ )), Ladungsneutralisation durch niederenergetische Elektronen, Informationstiefe: 10 nm, Informationsfläche: mindestens 176,7  $\mu\text{m}^2$  wegen des Röntgenstrahldurchmesser von 15  $\mu\text{m}$ , für Übersichtsspektren: Passenergie: 100 eV + x·0,4 eV (Schrittweite); für hochaufgelöste Spektren: Passenergie: 20 eV + x·0,2 eV (Schrittweite).

## **2.2.7 Mikrotomie**

Zur Untersuchung ausgehärteter Proben von EP und EP<sub>1-MI</sub> mittels REM werden die Proben mit einem **Mikrotom** geschnitten. Da diese Technik am LAIP nicht vorhanden ist, wird diese Probenpräparation im *Servicebereich „Analytik“ des Leibniz-Instituts für Neue Materialien GmbH* (Dr. H. Schmid, A. Haettich) durchgeführt.

Das benutzte **Rotationsmikrotom** Reichert Ultracut E der Firma Leica Microsystems GmbH arbeitet mit einem starren Messer, an dem die entformte, mit sehr feinem Schleifpapier (Körnung 1000) entgratete Probe vorbeigeführt wird. Der Schnitt erfolgt während der Abwärtsbewegung. Danach fährt der Probenhalter zuerst ein Stück zurück und dann nach oben. Am höchsten Punkt der Bewegung wird die Probe bei gleichem Vorschub soweit zugestellt, dass während der darauffolgenden Abwärtsbewegung ein Schnitt gleicher Dicke entsteht.

Neben einem gebrochenen Glasmesser kommen das Diamanttrimmesser „Diatome ultratrim“ und das Diamantmesser „Diatome ultra AFM“ der Firma Diatome AG zum Einsatz. Das Glasmesser erlaubt eine grobe Vorbereitung der Probe und ist für dicke Schnitte geeignet. Es wird nur verwendet, um die Schnittoberfläche vorzubereiten. Die Diamantklinge der bei-

den anderen Messer gestattet die Präparation einer glatten Schnittfläche. Dabei besitzt das „Diatome ultra AFM“ ein Sammelbecken für destilliertes Wasser, welches die Klinge benetzt und somit für das Aufschwimmen und Forttragen der Schnitte während des Schneidvorganges sorgt, ohne dass Probe und Wasser sich berühren. Auf diese Weise wird die Probe nur wenig gestaucht, die Schnittkraft bleibt gering, und man erhält eine hohe Oberflächengüte.

Die Präparation der Schnittfläche läuft wie folgt ab:

Die Kante wird zuerst mit dem gebrochenen Glasmesser vorgeschritten (Schnittgeschwindigkeit: 50 mm / s, Vorschub: 3000 nm), bis eine Schnittfläche entstanden ist, deren senkrecht zur Abwärtsbewegung gemessene Breite  $b = 3$  mm beträgt. Diese Oberfläche wird unter einem Winkel von  $20^\circ$  bis zur Hälfte ( $b = 1,5$  mm) abgetragen, um die Schnittkraft bei den Diamantmessern möglichst gering zu halten und so eine hohe Güte der Schnittfläche zu gewährleisten.

Anschließend kommen nacheinander die Messer „Diatome ultratrim“ (Schnittgeschwindigkeit: 10 - 50 mm / s, Vorschub: 500 - 3000 nm) und „Diatome ultra AFM“ (Schnittgeschwindigkeit: 1 - 3 mm/s, Vorschub: 50 - 90 nm) zur Anwendung, mit denen aus der noch rauen Oberfläche die glatte „Messfläche“ fertiggeschnitten wird. Der Schnitt erfolgt bei beiden Diamantmessern wieder unter einem Winkel von  $0^\circ$ , wobei Schnittgeschwindigkeit und Vorschub nach und nach verringert werden. Das Messer „Diatome ultratrim“ erzeugt eine glatte Oberfläche, die mit „Diatome ultra AFM“ auf SFM-taugliches Niveau gebracht wird, d.h. die Größe der „Messfläche“ wird mit dem „Diatome ultra AFM“ nicht mehr geändert, sondern nur ihre Topographie. Im letzten Arbeitsgang mit dem „Diatome ultra AFM“ ist darauf zu achten, dass Schnittgeschwindigkeit und Vorschub soweit verringert werden, dass gleichmäßige, glatte, goldene bis silbrige Schnitte im wassergefüllten Sammelbecken aufschwimmen. Denn diese Schnitte stellen die Gegenstücke der präparierten „Messfläche“ dar, womit diese ebenfalls diese hohe Glattheit aufweist.

## 2.2.8 Rasterelektronenmikroskopie

Die **Rasterelektronenmikroskopie** (REM) wird in dieser Arbeit eingesetzt, um folgende zentrale Fragen zu beantworten:

- *Was geschieht während der Härtung der Epoxid-DDA-Systeme mit dem DDA?*
- *Liegt DDA nach der Aushärtung im Netzwerk als kristalliner Bestandteil vor?*

Dazu werden die mikrotomierten Standardproben des EP und des EP<sub>1-MI</sub> (Abschn. 2.2.7) mit dem REM begutachtet. Die Untersuchungen werden am *Lehrstuhl für Technische Physik* (Prof. Dr. Birringer, Dipl.-Ing. J. Schmauch) mit dem analytischen Rasterelektronenmikroskop JSM-7000F der Firma Jeol Deutschland GmbH durchgeführt.

Die Proben der oben genannten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme werden mit einem leitfähigen Haftklebstreifen der Firma PLANO GmbH auf Probenhalter geklebt. Um ihre elektrische

Aufladung während der Untersuchung weiter zu verringern, wird Silberleitlack auf die Verbindungsstelle von Probe und Klebstreifen aufgetragen und über Nacht in Umgebungsluft getrocknet. Aus gleichem Grunde werden die Proben zusätzlich mit Gold besputtert (Feinbeschichter JFC 1300 Auto der Firma Jeol Deutschland GmbH unter Vakuum (2,5 Pa) nach vorherigem Spülen mit Argon).

Zur Erzeugung von Elektronen bedient sich das benutzte Rasterelektronenmikroskop der **thermisch unterstützten Feldemission**, bei der Elektronen in einem elektrischen Feld sehr hoher Stärke von einer erhitzten ( $\approx 1525$  °C),  $\text{ZrO}_2$ -beschichteten Wolframeinkristallspitze (Gitterorientierung (100), Spitzenradius:  $0,5 \mu\text{m}$ ) ausgesendet werden [105]. Diese Elektronen werden elektromagnetisch zu einem Elektronenstrahl gebündelt, der die Probe abrastert. Dabei treffen sie die Probe und **wechselwirken** mit ihr elastisch durch Rückstreuung in andere Richtungen und **inelastisch** durch Erzeugung von Sekundär- und Augerelektronen sowie von Röntgenstrahlung und Kathodenlumineszenz. Die Sekundärelektronen werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor (Szintillationszähler) nachgewiesen.

Der **topographische Kontrast** kommt **durch Flächenneigung und Abschattung bzgl. des Detektors** zu Stande, wenn bei den mikrotomierten Standardproben ungelöste DDA-Teilchen eine Störung der Oberflächentopographie verursachen.

#### *Messbedingungen*

Messgerät: Rasterelektronenmikroskop JSM-7000F (Firma Jeol Deutschland GmbH) mit thermisch unterstützter Feldemission, Beschleunigungsspannung: 10 kV, Arbeitsabstand: 10 mm, Nachweis der Sekundärelektronen durch den Everhart-Thornley-Detektor (Szintillationszähler)

## 2.3 Spezielle Proben

Neben den vorgestellten Standardproben werden weitere Proben für Polarisationsmikroskopie (Abschn. 2.3.1), DSC (Abschn. 2.3.2) und DES (Abschn. 2.3.3) benötigt. Ihre Herstellung und Untersuchung werden in den folgenden Abschn. vorgestellt.

### 2.3.1 Polarisationsmikroskopie

Die **Polarisationsmikroskopie** wird in dieser Arbeit eingesetzt, um vor der Heißhärtung den Ausgangszustand von EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP <sub>$\mu$ -mod</sub> bei RT (Abschn. 3.3, Abschn. 4.1.5, 4.2.2 und 4.3.2). Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der *Universität von Luxemburg* (Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. J. K. Krüger, Dr. rer. nat. habil. U. Müller) durchgeführt.

Mit der Polarisationsmikroskopie wird das sich zwischen Glasobjekträgern befindende Epoxid-DDA-System beobachtet und mit einer Kamera dokumentiert.

In dieser Dissertation wird das **Polarisationsmikroskop** Laborlux Pol 12 S der Firma Leica Microsystems GmbH benutzt. Wie bei allen Polarisationsmikroskopen wird das von der Quelle ausgesandte, weiße Licht unterhalb des Objektisches linear polarisiert, geht durch die Probe und gelangt zum Analysator, der gegenüber dem Polarisator um 90° gedreht ist. Bei optisch isotropem Material wie z. B. dem Gemisch aus DGEBA, gelöstem DDA und Oligomeren führt diese als **gekreuzte Polarisatoren** bezeichnete Anordnung zu vollständiger Auslöschung und somit zu einem dunklen Bild. Dagegen spaltet kristallines DDA, das wegen seiner nicht kubischen Einheitszelle **Doppelbrechung** zeigt, den Strahl in zwei Strahlen mit zueinander senkrechten Polarisations Ebenen auf, sofern die optische Achse des DDA schräg zur Polarisations Ebene des anregenden Lichtes liegt. Diese beiden Strahlen heißen ordentlicher ( $\vec{E}$  senkrecht zur optischen Achse des DDA) und außerordentlicher Strahl ( $\vec{E}$  in der Ebene, aufgespannt von optischer Achse und Ausbreitungsrichtung des einfallenden Strahls). Durch diese von kristallinem DDA verursachte Änderung der Polarisations Ebene des Lichtes findet keine vollständige Auslöschung statt. Der Analysator lässt Lichtanteile durch, und DDA-Teilchen werden sichtbar. Zudem erscheinen die DDA-Teilchen in vielen Farben, weil ordentlicher und außerordentlicher Strahl über unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten in kristallinem DDA verfügen, womit beim Austritt aus dem DDA ein Gangunterschied zwischen beiden vorliegt. Da ihre Schwingungsebenen senkrecht zueinander stehen, interferieren sie aber erst, nachdem der Analysator alle nicht in seiner Richtung schwingenden Anteile herausgefiltert hat. Durch das Interferieren werden bestimmte Wellenlängen herausgelöscht, was man anhand der Farbe sieht.

Um selbst kleine Gangunterschiede noch wahrzunehmen, wird zwischen Probe und Analysator zusätzlich ein **doppelbrechendes  $\lambda$ -Plättchen** (Gangunterschied: 550 nm) eingebaut, das ohne Probe durch Auslöschung von Gelbgrün die Interferenzfarbe Rot ergibt. Bei optisch isotropem Material wie dem Gemisch aus DGEBA, gelöstem DDA und Oligomeren kommt

diese Interferenzfarbe ebenfalls zum Vorschein. Bei kleinen Änderungen des Gangunterschiedes allerdings, wie sie von kristallinem DDA verursacht werden, schlägt sie in deutlich unterscheidbare Farben wie Blau oder Gelb um, womit das  $\lambda$ -Plättchen die Empfindlichkeit des Polarisationsmikroskops gegenüber dem doppelbrechenden DDA erhöht.

### *Messbedingungen*

Messgerät: Polarisationsmikroskop Laborlux Pol 12 S (Firma: Leica Microsystems GmbH), gekreuzte Polarisatoren,  $\lambda$ -Plättchen (Gangunterschied: 550 nm)

## **2.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie**

Die **Dynamische Differenzkalorimetrie** (Differential Scanning Calorimetry, DSC) dient hier der Charakterisierung des DGEBA und der Charakterisierung von EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> vor, während und nach der Heißhärtung (Abschn. 3.4.2, 4.1.6, 4.2.3, 4.3.3, 6.2 und 6.3).

Um eine Probe herzustellen, werden 6 mg eines der zu untersuchenden Reaktivsysteme (Probenmaße: d = 6 mm, h = 0,181 mm) in ein 50  $\mu$ l fassendes, goldbeschichtetes Aluminiumpfännchen Nr. BO 14-3017 der Firma Perkin Elmer gegeben und mit dem zugehörigen, goldbeschichteten Aluminiumdeckel Nr. B700-1014 unter Verwendung einer Presse (Firma: Perkin Elmer, Identifikations-Nr. 139005, Serien-Nr. 2711) verkapselt. Danach wird sie auf den vorgesehenen Stellplatz des **Differenzkalorimeters** Q100 der Firma TA Instruments gestellt. Als Referenz dient ein leeres, goldbeschichtetes Aluminiumpfännchen mit goldbeschichtetem Deckel.

Zur Charakterisierung der Probe vor, während und nach der Heißhärtung durchlaufen Probe und Referenz in N<sub>2</sub> 5.0 [174] die Schritte des folgenden Temperatur-Zeit-Programms:

1. Abkühlen auf -50 °C mit 10 K / min
2. Abkühlen auf -75 °C mit 5 K / min (= max. Kühlrate in diesem Temperaturbereich)
3. Abkühlen auf -80 °C mit 2 K / min (= max. Kühlrate in diesem Temperaturbereich)
4. Isothermes Halten bei -80 °C für 10 min
5. Aufheizen auf 50 °C mit einer Rate von 10 K / min (= 1. Heizlauf zur 1. Charakterisierung des Zustandes vor der Heißhärtung)
6. Abkühlen entsprechend den Schritten 1. bis 4.
7. Aufheizen auf 170 °C mit 10 K / min (= 2. Heizlauf zur Charakterisierung des Zustandes vor der Heißhärtung und zur Verfolgung der Heißhärtung)
8. Isothermes Halten bei 170 °C für 240 min bei EP, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> und für 45 min bei EP\*<sub>n-mod</sub>, EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>
9. Abkühlen auf 25 °C mit 10 K / min
10. Isothermes Halten bei 25 °C für 5 min
11. Aufheizen auf 225 °C mit 10 K/min (= 3. Heizlauf zur 1. Charakterisierung des Zustandes nach der Heißhärtung)

12. Abkühlen entsprechend den Schritten 9. und 10.
13. Aufheizen auf 225 °C mit 10 K/min (= 4. Heizlauf zur 2. Charakterisierung des Zustandes nach der Heißhärtung)

Während dieses Temperatur-Zeit-Programmes führen die in der Probe ablaufenden, exothermen oder endothermen Ereignisse und die Änderung der Wärmekapazität der Probe beim Glasübergang zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Ist die Temperaturdifferenz null, fließen gleich große Wärmeströme in die Probe und die Referenz. Findet während der Messung dagegen einer der oben genannten Vorgänge statt, unterscheiden sich die Wärmeströme, wobei der Unterschied sich proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz von Probe und Referenz verhält und durch Kalibrieren aus dieser Temperaturdifferenz berechnet wird. Da in dieser Arbeit der Heizrate  $\beta_0$  eine cosinusförmige Schwingung (Amplitude  $\hat{b}$ : 1 K, Frequenz: 1/60 Hz) überlagert ist (Gl. 2-6), erfährt der modulierte Wärmestrom  $\phi^{mod}$  ebenfalls eine solche Veränderung. Diese Technik nennt man **temperaturmodulierte, dynamische Differenzkalorimetrie**.

$$\beta^{mod}(t) = \beta_0 + \hat{b}\cos(2\pi ft) = \beta_0 + \hat{b}\cos(\omega t) \quad (2-6)$$

Kann der modulierte Wärmestrom  $\phi^{mod}$  der modulierten Heizrate  $\beta^{mod}$  ohne Verzögerung folgen, wird das Verhalten der Probe ausschließlich von ihrer spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und ihrer Masse bestimmt (Gl. 2-7) und zeigt sich somit reversibel. Der dem Wärmestrom einer herkömmlichen, unmodulierten Messung entsprechende totale Wärmestrom  $\phi$  lässt sich als Mittelwert des modulierten Wärmestromes  $\phi^{mod}$  über eine Periode berechnen.

$$\phi^{mod}(T, t) = \phi_0(T) + \hat{\phi}(T)\cos(\omega t) = c_p(T)m(\beta_0 + \hat{b}\cos(\omega t)) \quad (2-7)$$

Treten in der Probe irreversible thermische Ereignisse wie z. B. eine Nachvernetzung auf, besteht zwischen moduliertem Wärmestrom  $\phi^{mod}$  und modulierter Heizrate  $\beta^{mod}$  eine Phasenverschiebung  $\delta$  (Gl. 2-8). Unter Verwendung von Gl. 2-7 lässt sich dieser modulierte Wärmestrom  $\phi^{mod}$  (Gl. 2-8) in die Anteile „in Phase“ und „außer Phase“ zerlegen (Gl. 2-9), welche als reversibler und irreversibler Wärmestrom bezeichnet werden. Die Zerlegung erfolgt durch diskrete Fouriertransformation [147].

$$\phi^{mod}(T, t) = \phi_0(T) + \hat{\phi}(T)\cos(\omega t - \delta) \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} \phi^{mod}(T, t) &= \phi^{rev}(T, t) + \phi^{irrev}(T, t, \delta) \\ &= \left( c_p(T)m(\beta_0 + \hat{b}\cos(\omega t)) \right) + \phi^{irrev}(T, t, \delta) \end{aligned} \quad (2-9)$$

Zur Darstellung werden die Wärmeströme auf die Masse  $m_{Reaktiv}$  des aus DGEBA, DDA und 1-MI bestehenden Reaktivanteils bezogen. Dadurch sind die thermischen Ereignisse in

der Epoxidmatrix wie Glasübergang, Enthalpieretardation, Vernetzung oder Nachvernetzung für alle Epoxid-DDA-Reaktivsysteme vergleichbar.

**Auftretende thermische Glasübergänge**, die als charakteristische Stufe in  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$  beim Aufheizen der Probe zu erkennen sind, werden nach der **Wendepunktmethode** ausgewertet, indem  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$  mit dem Programm Origin Pro 8G nach der Temperatur abgeleitet und geglättet wird. Die Kenngrößen sind die Anfangs- und Endtemperatur ( $T_{g,A}$ ,  $T_{g,E}$ ), die **Temperatur des Maximums als Glasübergangstemperatur  $T_g$**  und die Fläche zwischen Kurve und Grundlinie (Linie zwischen  $T_{g,A}$  und  $T_{g,E}$ ) als Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p^{Reaktiv}$  der Epoxidmatrix (Abb. 2-16).

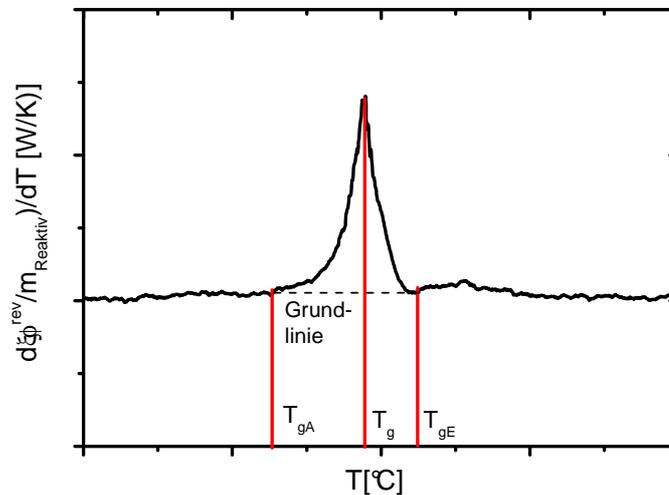


Abb. 2-16. Auswertung des Glasüberganges anhand der  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$  Kurve

**Endotherme und exotherme Ereignisse** werden anhand der Kurve des totalen Wärmestromes quantitativ ausgewertet, indem die Anfangstemperatur  $T_A$  (Bestimmung analog zu  $T_{g,A}$ ) und die **Temperatur  $T_{max}$  des Ereignismaximums** bestimmt werden.

#### Messbedingungen

Messgerät: Q100 DSC mit T-zero-Technik (Firma: TA Instruments Inc.), Kühleinheit: RCS90, Spülgas: Stickstoff (N<sub>2</sub> 5.0) , Spülgasfluss: 20 ml/min, goldbeschichtetes Aluminiumpfännchen Nr. BO 14-3017 (Firma: Perkin Elmer), goldbeschichteter Aluminiumdeckel Nr. B700-1014.

### 2.3.3 Dielektrische Spektroskopie (DES)

Die **Dielektrische Spektroskopie** (DES) dient vor, während und nach der Heißhärtung der Charakterisierung der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-zeo</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> (Abschn. 3.4.3, 4.1.7, 4.2.4, 4.3.4 sowie Abschn. 6.2 und 6.3). Sie erfasst den **Speicher-**  $\epsilon'(f, T)$  und den **Verlustanteil**  $\epsilon''(f, T)$  **der komplexen, dielektrischen Funktion**  $\epsilon^*(f, T)$  einer Probe (Gl. 2-10), welche als Dielektrikum im elektrischen Wechselfeld eines Plattenkondensators bei veränderlicher Frequenz  $f$  und Proben temperatur  $T$  wirkt. Damit bildet sie **die an die lokale und kooperative Beweglichkeit des Polymers gekoppelte Dipolpolarisation** über einem weiten Frequenzbereich ab, erfasst aber auch **die elektronischen und ionischen Ladungsträgertransporte im Polymer** einschließlich der von ihnen verursachten **Elektroden- und Grenzflächenpolarisation als Polarisation an äußeren** (Elektrode) **und inneren** (Füllstoffe) **Grenzflächen** [132-140]. Im Folgenden werden das Messgerät, die Probenpräparation und die Vorgehensweise bei der Charakterisierung beschrieben. Die polymerphysikalischen Zusammenhänge werden anhand der Ergebnisse erörtert. Für weitere Informationen sei auf *H. Neurohrs* Dissertation verwiesen [112].

$$\epsilon^*(f, T) = \epsilon'(f, T) - i\epsilon''(f, T) \quad (2-10)$$

Das benutzte, dielektrische Breitbandspektrometer der Firma Novocontrol Technologies GmbH & Co.KG umfasst zur Impedanzmessung den Alpha-Analysator aus Frequenz-Antwort-Analysator und Strom-Spannungs-Wandler und zur Proben temperaturierung im gasförmigen Stickstoffstrom, das Quatro-Kryosystem aus N<sub>2</sub>(l)-Verdampfungssystem, Gasheizungsmodul BDS 1310 und Kryostat (Abb. 2-17) [111, 112].

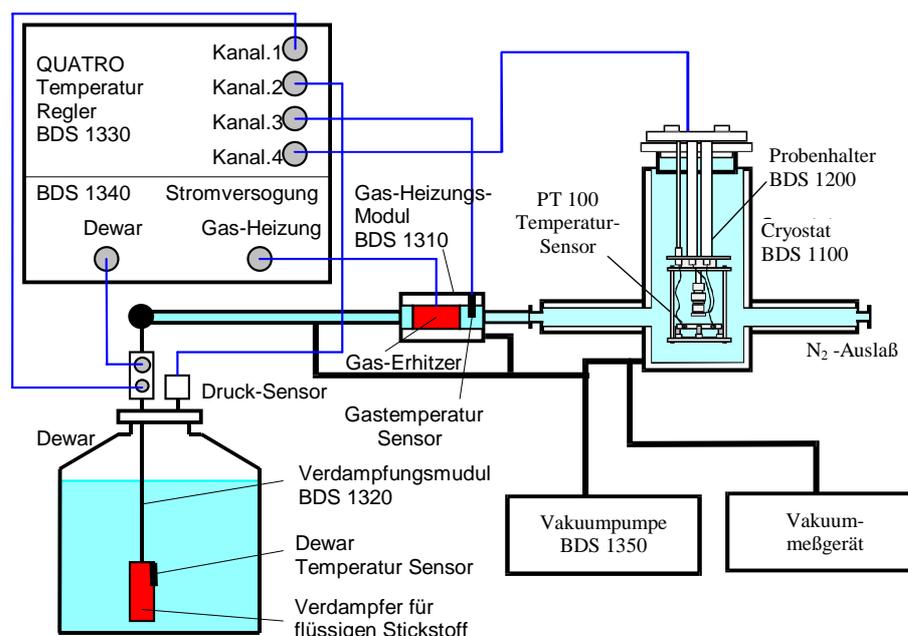


Abb. 2-17. Aufbau des Quatro-Kryosystems mit Standardmesszelle BDS 1310 [114].

Um eine Probe herzustellen, wird der  $226 \text{ mm}^3$  fassende Probenbehälter, bestehend aus Wanne (Werkstoff-Nr. 1.4301, goldbeschichtet), PTFE-Abstandshalter und Deckel (Werkstoff-Nr. 1.4301, goldbeschichtet) (Abb. 2-18), mit einem der zu untersuchenden Reaktivsysteme vollständig gefüllt und in die Standardmesszelle BDS 1200 eingebaut. Dabei stellen Wanne und Deckel des Probenbehälters zugleich Elektrode und Gegenelektrode des Plattenkondensators dar. Die Kapazität des Probenbehälters ohne Probe wird durch Leermessung im gesamten Temperaturbereich bestimmt und aus den Messdaten herausgerechnet

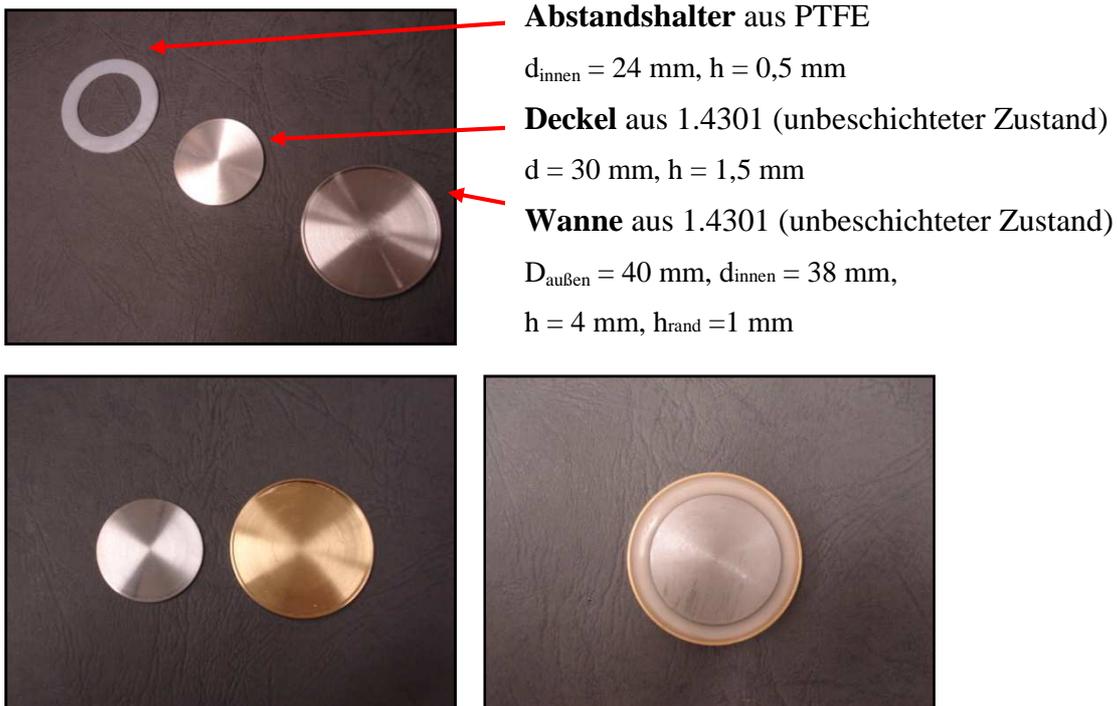


Abb. 2-18. DES-Probenbehälter

Zur Charakterisierung der Proben vor, während und nach der Heißhärtung wird die **Temperaturabtastung** mit folgendem Temperatur-Zeit-Programm verwendet:

- Abkühlen auf  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $8 \text{ K / min}$
- Isothermes Halten bei  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $30 \text{ min}$
- *Start der Messung*
- Aufheizen auf  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $8 \text{ K / min}$  (= 1. Heizlauf zur Charakterisierung des Zustandes vor der Heißhärtung und zur Verfolgung der Heißhärtung)
- Isothermes Halten bei  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $240 \text{ min}$  bei EP,  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-zeo}}$  und für  $45 \text{ min}$  bei  $\text{EP}_{1\text{-MI}}$ ,  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  und  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$
- Abkühlen auf  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $8 \text{ K / min}$
- Isothermes Halten bei  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $30 \text{ min}$
- Aufheizen auf  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $8 \text{ K / min}$  (= 2. Heizlauf zur 1. Charakterisierung des Zustandes nach der Heißhärtung)

- Abkühlen auf -100 °C mit 8 K / min
- Isothermes Halten bei -100 °C für 30 min
- Aufheizen auf 230 °C mit einer Rate von 8 K / min (= 3. Heizlauf zur 2. Charakterisierung des Zustandes nach der Heißhärtung)
- Abkühlen auf -100 °C mit 8 K / min
- Isothermes Halten bei -100 °C für 30 min
- Aufheizen auf 230 °C mit einer Rate von 8 K / min (= 4. Heizlauf zur 3. Charakterisierung des Zustandes nach der Heißhärtung)

Ab dem Programmpunkt „*Start der Messung*“ ist die Probe einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt, dessen veränderliche Frequenz abwechselnd entweder bei 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz (Frequenzserie A) oder bei  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz (Frequenzserie B) liegt. Folglich bedarf eine vollständige Charakterisierung über den gesamten Frequenzbereich zweier Proben (gerechnet ohne Wiederholungsmessungen). Das Durchmessen einer Frequenzserie dauert etwa 10 s, so dass man alle 10 s dielektrische Messdaten für eine jeweilige Frequenz erhält. Für jede Frequenzserie gilt natürlich, dass die einzelnen Frequenzen zeitlich bzw. beim Aufheizen temperaturmäßig versetzt aufgenommen werden, was aber vom Messprogramm berücksichtigt wird. Auf diese Weise erfasst man bei jeder Messung innerhalb einer Frequenzserie die momentane Struktur des Epoxid-DDA-Reaktivsystems und dies sowohl während des Aufheizens als auch beim Halten bei der Aushärtungstemperatur 170 °C. Im Gegensatz zu [113-115] erlaubt diese Vorgehensweise die zeitlich hochaufgelöste Beobachtung der Netzbildung bei Aushärtungstemperatur schnell vernetzender Reaktivsysteme und ist daher bestens für Epoxid-DDA-Reaktivsysteme geeignet. Ihre erstmalige Anwendung dokumentierte Z. N. Sanjana [173]. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen nur J. Mijović *et al.* bei der dielektrischen Untersuchung der Vernetzung des Reaktivsystems aus N, N-Diglycidyl-4-Glycidylloxylanilin (CAS-Nr. 5026-74-4) und Diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 101-77-9) bei 70 °C, 80 °C, 90 °C und 100 °C. Sie benutzen jedoch nur die Messfrequenz  $10^3$  Hz und nehmen somit keine vollständige, dielektrische Charakterisierung vor [116].

**Auftretende dynamische Glasübergänge** ( $\alpha$ -Relaxation, kooperative Bewegung), die beim Aufheizen der Probe in den  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ -Messkurven als charakteristische Stufen zu erkennen sind, werden nach der **Wendepunktmethode** ausgewertet, indem die  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ -Messkurven mit Origin Pro 8G nach der Temperatur abgeleitet werden. Für jede Messfrequenz erhält man als frequenzabhängige Kenngrößen die Anfangs- und Endtemperatur ( $T_{\alpha,A}(f)$ ,  $T_{\alpha,E}(f)$ ) und die **Temperatur des Maximums als Glasübergangstemperatur**  $T_{\alpha}(f)$  (Abb. 2-19). Die Änderung  $\Delta\varepsilon'(f)$  des Speicheranteils zwischen  $T_{\alpha,A}(f)$  und  $T_{\alpha,E}(f)$  wird anhand der nicht abgeleiteten Messkurve ermittelt (Gl. 2-11) und in die spezifische Änderung  $\Delta\varepsilon'_{reaktiv}(f)$  des Speicheranteils, bezogen auf den Reaktivanteil aus DGEBA, DDA und 1-MI, umgerechnet (Berechnung des Speicheranteils, Abschn. 2.1.6).

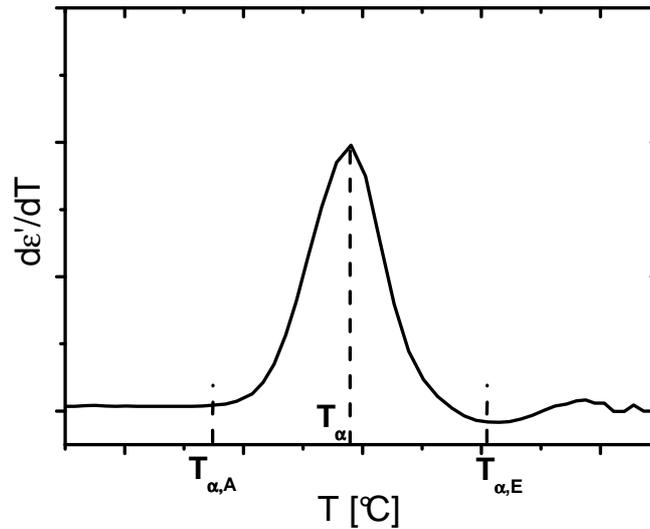


Abb. 2-19. Auswertung des Glasüberganges nach der Wendepunktmethode anhand der  $\left. \frac{\varepsilon'(T)}{dT} \right|_{f=const}$ -Kurve

$$\Delta\varepsilon'(f) = \varepsilon'(f, T_{\alpha,E}(f)) - \varepsilon'(f, T_{\alpha,A}(f)) \quad (2-11)$$

Die  **$\beta$ -Nebenrelaxation** (lokale Bewegungen), die beim Aufheizen der Proben vor und nach der Heißhärtung in den  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Messkurven als Maximum zu sehen ist, wird ausgewertet, indem die messfrequenzabhängige Temperatur  $T_{\beta}(f)$  des Maximums für jede Frequenz bestimmt wird. Die vollständige Erfassung der  **$\gamma$ -Nebenrelaxation** der Proben vor der Heißhärtung ist nicht möglich, da sie teilweise außerhalb des gemessenen Temperatur- bzw. Frequenzbereiches liegt. Die Auswertung anderer Ereignisse, welche sich insbesondere während der Heißhärtung zeigen, wird anhand der Ergebnisse beschrieben (Abschn. 6.2 und 6.3)

Zur vollständigen Charakterisierung der  **$\gamma$ -Nebenrelaxation der Proben vor der Heißhärtung** kommt die **Frequenzabtastung** mit folgendem Messprogramm zum Einsatz:

- Abkühlen auf -130 °C mit 8 K / min
- Isothermes Halten bei -130 °C für 30 min
- *Start der Messung*
- Temperaturstabilisierung bis zur Erfüllung der Bedingung „Temperaturveränderungen < 0,1 K / min“ (Dauer: 10 min)
- Frequenzabtastung mit 141 Messfrequenzen von  $10^{-2}$  Hz bis 3 MHz (Dauer: 40 min)
- Aufheizen um 5 K mit einer Rate von 8 K / min
- Wiederholen dieser Schleife ab „*Start der Messung*“ bis -50 °C

**Auftretende  $\beta$ -/  $\gamma$ -Nebenrelaxationen**, die beim isothermen Frequenzabtasten der Proben in den  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$ -Messkurven als Maxima zu sehen sind, werden quantitativ ausgewertet, indem die temperaturabhängigen Frequenzen  $f_\beta(T)$  und  $f_\gamma(T)$  der Maxima bei jeder Temperatur bestimmt werden. Die Erfassung dynamischer Glasübergänge ist vor der Heißhärtung nicht möglich, weil sie noch außerhalb des gemessenen Temperaturbereiches liegen.

Alle durch Temperatur- und Frequenzabtastung erhaltenen Werte werden nach Umrechnung der Frequenzen  $f$  in **Relaxationszeiten  $\tau$**  gemäß Gl. 2-12 im Arrheniusgraphen ( $\ln\tau$  gegen  $T^{-1}[K^{-1}]$ ) dargestellt.

$$\tau^{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{1}{2\pi f_{\alpha,\beta,\gamma}} \quad (2-12)$$

### *Messbedingungen*

Messgerät: Dielektrisches Breitbandspektrometer (Firma Novocontrol Technologies GmbH & Co.KG), Proben temperierung im  $N_2$ -Strom mit Quatro-Kryosystem, bestehend aus  $N_2(l)$ -Verdampfungssystem, Gasheizungsmodul BDS 1310 und Kryostat, Impedanzmessung durch Alpha-Analysator (Kombination aus Frequenz-Antwort-Analysator und Strom-Spannungs-Wandler), Standardmesszelle BDS 1200

## 2.4 Lagerungsbedingungen

Zur Entwicklung eines Modells der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge werden aus den Reaktivsystemen EP\*, EP\*<sub>1-MI</sub>, EP\*<sub>n-mod</sub>, EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-zeo</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> Standardproben gemäß Abschn. 2.2.1 hergestellt, für bestimmte Zeiten in Umgebungsluft bei 25 °C (L25) gelagert und anschließend mit RP-HPLC (Abschn. 2.2.2) , ESI-MS (Abschn. 2.2.3) und IRS (Abschn. 2.2.5) untersucht.

### *Lagerung in Umgebungsluft bei 25 °C (L25)*

Die Industrie will Epoxid-DDA-Reaktivsysteme bei RT und schwankender Feuchte unbegrenzt aufbewahren können [158]. In Anlehnung an diese industriellen Anforderungen werden die Standardproben im Labor wirklichkeitsnah gelagert. Durch Klimatisierung liegt die **Temperatur** im Bereich von **25 °C ± 2 K**, während die Feuchte mehr oder weniger großen tages- und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Durchschnittlich ist mit einem **Wassergehalt der Luft** von **0,115 g / m<sup>3</sup>** bzw. einer **relativen Feuchte** von **50 %** zu rechnen [116].

### 3 Vorphosphorisiertes Basissystem EP

Abgesehen von EP\*, EP\*<sub>1-MI</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub>, werden alle Proben hergestellt durch **Vorphosphorisation des Ansatzes aus D.E.R. 332 und Dyhard® 100SF** im Massenverhältnis 100 : 7, was dem DGEBA-DDA-Massenverhältnis 100 : 6,7 entspricht (Abschn. 2.1.2). Dabei löst sich ein Teil des DDA in DGEBA, und es entstehen durch Harz-Härter-Reaktionen Oligomere. Diese Oligomere verhindern während der Heißhärtung das schwerkraftbedingte Absinken des während der Vorphosphorisation nicht gelösten DDA in dünnflüssigem DGEBA, indem sie die Viskosität auch ohne sonst übliche, aber untersuchungsstörende Thixotropiermittel erhöhen [46].

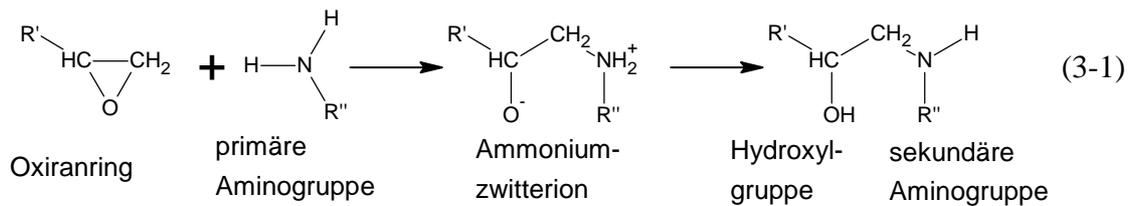
In diesem Kap. werden die mit RP-HPLC, ESI-MS, GPC und IRS erhaltenen Ergebnisse der **Untersuchungen des vorphosphorisierten EP** (= EP-Basissystem nach der Vorphosphorisation) vorgestellt (Abschn. 3.2), um als erstes Ziel der Dissertation die **Oligomerbildung** zu beschreiben, die trotz der Vielzahl an veröffentlichten Untersuchungen noch nicht geklärt ist [18-22, 36-58]. Diese Oligomere stellen die Grundstrukturen dar, die das Netzwerk aufbauen. Darüber hinaus wird die **Inhomogenität des vorphosphorisierten EP** mit dem Polarisationsmikroskop abgebildet (Abschn. 3.3) und der **Einfluss des Oxiransatzes auf seine Eigenschaften** mittels IRS, DSC und DES erfasst (Abschn. 3.4). Letzteres ist notwendig, weil fünf Chargen zu je 160,5 g benutzt werden, deren spektroskopische Oxiransätze zwar innerhalb der Vorgabe von (13 ± 3) % liegen, aber dennoch leicht voneinander abweichen.

Zunächst wird der **Stand des Wissens zu den Reaktionsmechanismen von Epoxiden** und aminischen Härtern, mit welchen DDA dank seiner Aminogruppen verwandt ist, erörtert. Auf Besonderheiten und offene Fragen bei unbeschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsystemen wird eingegangen. Der Stand des Wissens zur Vernetzung von Epoxiden wird in Abschn. 6.1 geschildert.

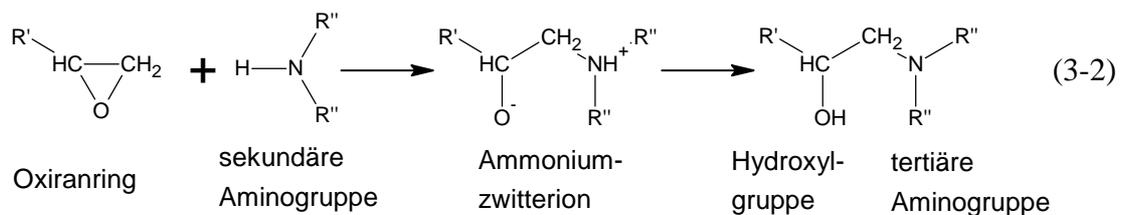
#### 3.1 Reaktionsmechanismen von Epoxiden – Stand des Wissens

Die Vernetzung und damit auch die Oligomerbildung von Epoxiden werden von mehreren nacheinander oder gleichzeitig stattfindenden Harz-Härter-Reaktionen hervorgerufen. Bei Härtern mit Amino- (-NH<sub>2</sub>, -RNH) und / oder Iminogruppen (=NH) wie Aminen, Iminen oder DDA erfolgt die Öffnung des Oxiranringes, indem das freie Elektronenpaar des aminischen bzw. iminischen Stickstoffatoms (Lewis-Base, Elektronendonator) das endständige Kohlenstoffatom des Oxiranringes nukleophil angreift und ein Ammoniumzwitterion bildet (Gl. 3-1 bis 3-3). Dadurch wird das Sauerstoffatom als ursprünglicher Bindungspartner des endständigen Kohlenstoffatoms vom Stickstoffatom der Amino- bzw. Iminogruppe substituiert, weshalb man diesen ersten Teilschritt der Reaktion als **nukleophile Substitution** bezeichnet. Als zweiter Teilschritt der Reaktion lässt die **intramolekulare Protonenübertragung** vom Stick-

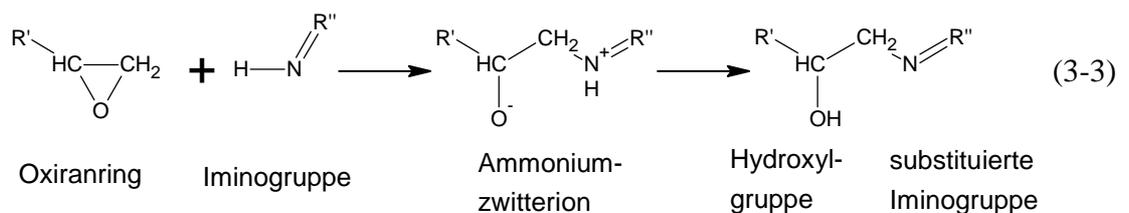
stoffatom zur Alkoholatgruppe (-O<sup>-</sup>) eine sekundäre Hydroxylgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bzw. eine substituierte Iminogruppe entstehen. Da kein niedermolekulares Produkt abgespalten wird, handelt es sich bei der Reaktion insgesamt um eine **Addition**. Auf diese Weise führen die Reaktionen nach den Gl. 3-1 und 3-3 zur Kettenverlängerung, während die **tertiäre Aminogruppe** nach Gl. 3-2 einen Knoten (N-Knoten) darstellt und dadurch ein Netzwerk aufbaut.



Gl. 3-1. Reaktion von Oxiranring und primärer Aminogruppe



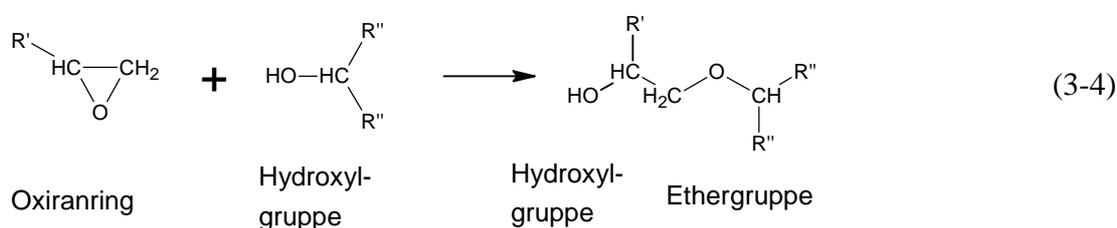
Gl. 3-2. Reaktion von Oxiranring und sekundärer Aminogruppe



Gl. 3-3. Reaktion von Oxiranring und Iminogruppe

Bei aliphatischen aminischen Härtern läuft die Addition von Oxiranringen und primären Aminogruppen nach Gl. 3-1 zu Beginn etwa zwei- bis dreimal schneller ab als die Addition von Oxiranringen und sekundären Aminogruppen nach Gl. 3-2, vorausgesetzt, die Konzentrationen der beiden Aminogruppen sind gleich [118, 119]. Über die Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten findet man in der Literatur widersprüchliche Aussagen: Während *S. Paz-Abuin et al.* im Bereich von 70 °C bis 111 °C keine Veränderung dieses Verhältnisses finden [118], setzen sich laut *H. R. Christen* und *F. Vögtle* primäre Aminogruppen mit zunehmender Temperatur noch schneller um [119].

Nach dem hier beschriebenen Mechanismus der nukleophilen Substitution und der intramolekularen Protonenübertragung können ab 150 °C und bei Aminogruppenmangel auch die aus den Epoxid-Amin- bzw. Epoxid-Imin-Reaktionen hervorgegangenen Hydroxylgruppen mit Oxiranringen sehr langsam reagieren und Ethergruppen bilden (Gl. 3-4) [60, 120-123]. Das Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Hydroxylgruppe wird dabei zu einem Knoten (C-Knoten), weshalb die **Bildung von Ethergruppen** auch ein Netzwerk aufbaut. Die Hydroxylgruppe selbst wird bei der nukleophilen Substitution zuerst verbraucht und entsteht durch Protonenübertragung an anderer Stelle neu. Folglich können unter günstigen Reaktionsbedingungen auch an Oxiranringen überstöchiometrische Epoxid-DDA-Reaktivsysteme, die in ausgehärtetem Zustand die besten Eigenschaften zeigen [21, 22], vollständig vernetzen.

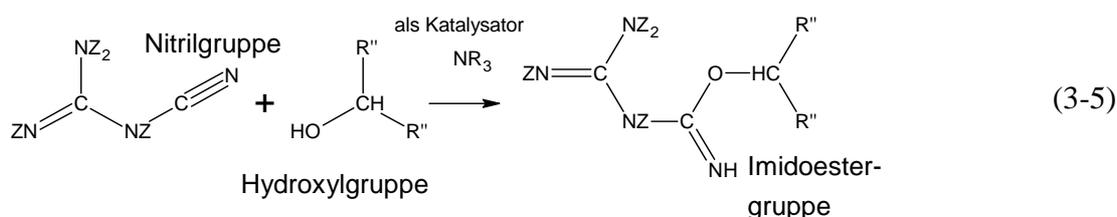


Gl. 3-4. Reaktion von Oxiranring und Hydroxylgruppe

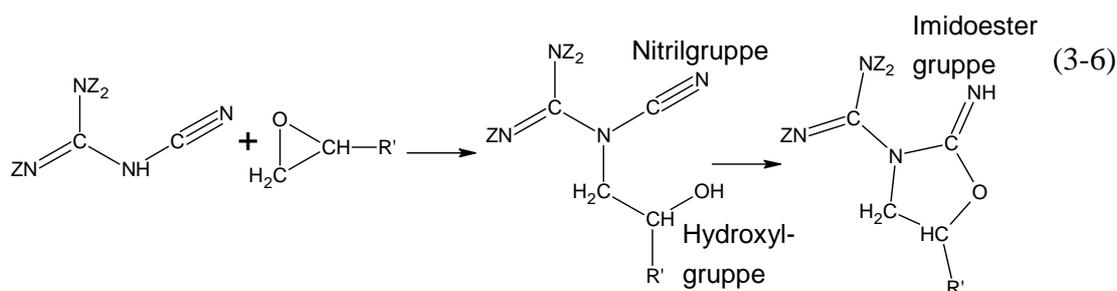
Wasser und durch Epoxid-Amin- bzw. Epoxid-Imin-Reaktionen entstandene Hydroxylgruppen bilden Wasserstoffbrücken mit dem Sauerstoffatom des Oxiranringes und erleichtern so seine Öffnung [124, 125]. Auch die nach Gl. 3-2 gebildeten, tertiären Aminogruppen katalysieren die Vernetzung [126], aber in geringerem Maße als Hydroxylgruppen [124]. Folglich erfährt die Polyaddition eine **autokatalytische Beschleunigung durch Hydroxyl- und tertiäre Aminogruppen**.

Bezieht man alle diese zu aminischen Härtern vorgestellten Erkenntnisse auf DGEBA-DDA-Systeme, lassen sich folgende Aussagen treffen: **Die primäre Aminogruppe des Amino-Imino-DDA ist von RT bis Aushärtungstemperatur**, auch gegenüber den beiden primären Aminogruppen des Diamino-DDA, **die reaktivste**, so dass die Addition von DGEBA vorrangig über sie und nachrangig über die sekundäre Amino- und die Iminogruppe läuft. Die Reaktivität der mesomeriestabilisierten primären Aminogruppen des Diamino-DDA ordnet sich entweder dazwischen ein oder besitzt die niedrigste Reaktivität. Neben diesen für aminische Härter abgeleiteten **Polyadditionsreaktionen** müssen für Epoxid-DDA-Reaktivsysteme weitere Reaktionen in Betracht gezogen werden. In diesem Zusammenhang schlagen *T. F. Saunders et al.*, *Sh. A. Zahir*, *M. D. Gilbert et al.*, *A. Pfitzmann et al.* und *D. Fata Umlagerungen, nitrilgruppenbeteiligte Polyadditionsreaktionen* und **Kondensationsreaktionen** vor, wobei die letzten beiden **mit oder ohne Ringschluss** ablaufen können [18, 39, 40, 42, 45, 46]. Im Folgenden werden die einzelnen Vorschläge vorgestellt:

*Saunders et al.* untersuchen ein stöchiometrisches, mit 1 Masse-% des tertiären, aliphatischenamins Benzoldimethylamin ( $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ , BDMA, CAS-Nr. 103-83-3) beschleunigtes Reaktivsystem aus PGE und DDA hinsichtlich der Härtung bei 91 °C und der Nachhärtung bei höheren Temperaturen mittels IR- und NMR-Spektroskopie [18]. Die von ihnen auf Grundlage ihrer Ergebnisse vorgeschlagenen Reaktionen für dieses beschleunigte Epoxid-DDA-System müssen schon in diesem Abschn. für unbeschleunigte Epoxid-DDA-Systeme diskutiert werden, weil sie *Zahir, Gilbert et al., Pfitzmann et al.* und *Fata* als Arbeitsgrundlage dienen. Ausgehend von Amino-Imino-DDA (= DDA-Tautomer mit häufigerem Vorkommen in Lösung bei hohen Temperaturen, Abschn. 2.1.1), beschreiben *Saunders et al.* die aminkatalysierte **Polyaddition** von Nitril- und Hydroxylgruppen (Gl. 3-5), wobei sich letztere durch Epoxid-Amin- bzw. Epoxid-Imin-Reaktionen gebildet haben. Das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe greift das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe nukleophil an (**nukleophile Addition**) und bildet einen zwitterionischen Übergangszustand, aus dem durch **intramolekulare Protonenübertragung** vom Sauerstoffatom zum Stickstoffatom eine aus Ether- und Iminogruppe bestehende Imidoestergruppe hervorgeht. Das Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Hydroxylgruppe wird dabei zu einem Knoten (C-Knoten), weshalb auch die **Bildung von Imidoestergruppen** ein Netzwerk aufbaut. Diese Reaktion kann bei der anfänglichen Oligomerbildung und in nicht vernetzenden Modellsystemen auch als intramolekularer Ringschluss ablaufen, wobei sich die Hydroxylgruppe in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoffatom der ehemaligen sekundären Aminogruppe des Amino-Imino-DDA befinden muss (Gl. 3-6).

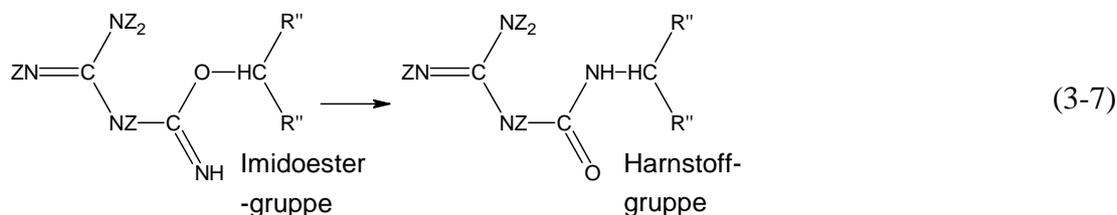


Gl. 3-5. Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R

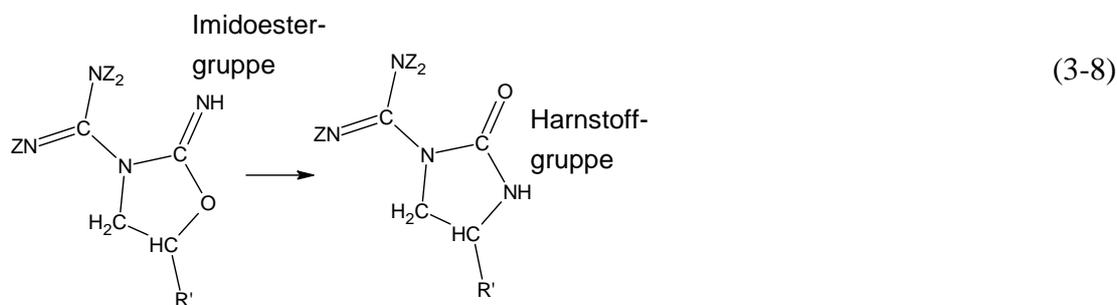


Gl. 3-6. Ringschluss durch Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R

Die entstandenen Imidoestergruppen, egal ob linear oder zyklisch eingebunden, lagern zu linearen bzw. zyklischen **Harnstoffgruppen** um, deren sekundäre Aminogruppe mesomeriebedingt reaktionsträge ist und im Falle der linearen Harnstoffgruppe sterisch abgeschirmt wird (Gl. 3-7 und 3-8).



Gl. 3-7. Umlagerung der Imidoestergruppe zur linear eingebundenen Harnstoffgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R

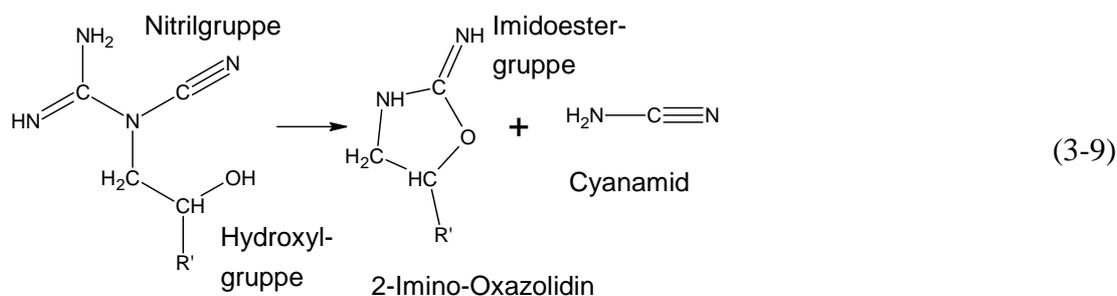


Gl. 3-8. Umlagerung der Imidoestergruppe zur zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R

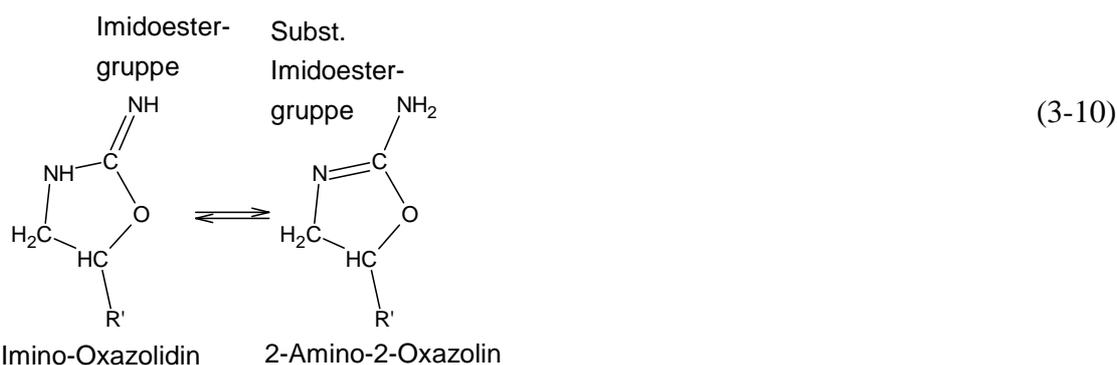
Diese Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus der Nitrilgruppen berücksichtigen allerdings nicht das weniger häufig vorkommende Diamino-DDA. Außerdem bleibt die Frage unbeantwortet, ob die vorgeschlagenen Reaktionen in unbeschleunigten, an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-Reaktivsystemen überhaupt ablaufen.

*Zahir*, der ebenfalls nur von Amino-Imino-DDA ausgeht, benutzt das gleiche System wie *Saunders et al.* und untersucht die Härtung bei 90 °C mittels Titration, IRS, GPC mit UV-Detektor, NMR-Spektroskopie und zu Fragmentierung neigender MS [39]. Zudem verfolgt er IR- und NMR-spektroskopisch die Nachvernetzung bei Temperaturen über 90 °C. Dabei spürt er mit MS in 15 min sowie in 180 min bei 90 °C gehärteten Proben keine Oligomere aus DDA und mehreren PGE-Molekülen auf, sondern nur solche aus Cyanamid und mehreren PGE-Molekülen. Daraus und aus den gesamten veröffentlichten Ergebnissen folgert er, dass der Oxiranring des PGE zuerst mit der weniger reaktiven sekundären Aminogruppe des Amino-Imino-DDA gemäß Gl. 3-2 reagiert, und dass es durch Reaktion von entstandener Hydroxyl- und Nitrilgruppe zu intramolekularem **Ringschluss mit Entstehung einer Imidoestergruppe unter Cyanamidabspaltung** kommt (Gl. 3-9). Es bildet sich das mit MS nachgewiesene

**2-Imino-Oxazolidin**, das mit **2-Amino-2-Oxazolin** in **tautomerem Gleichgewicht** steht (Gl. 3-10). Voraussetzung für diese Cyanamidabspaltung ist allerdings, dass die Iminogruppe des Amino-Imino-DDA noch unsubstituiert ist. Andernfalls wechselt der Mechanismus zu dem von *Saunders et al.* vorgeschlagenen, intramolekularen Ringschluss ohne Abspaltung (Gl. 3-6).

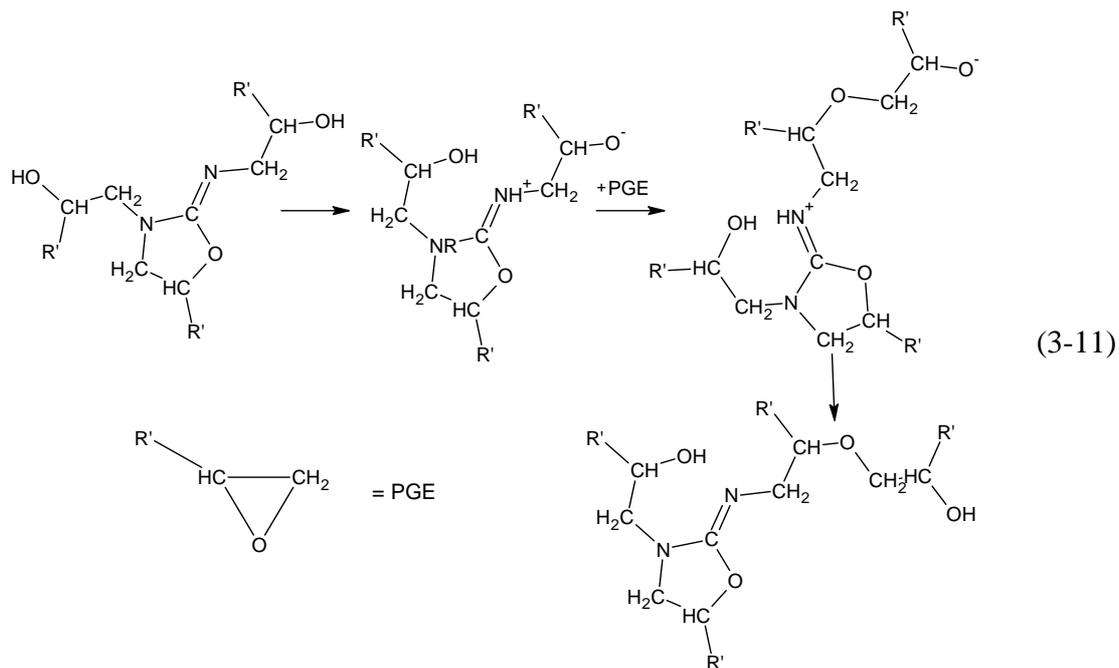


Gl. 3-9. Ringschluss durch Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe unter Cyanamidabspaltung bei Amino-Imino-DDA

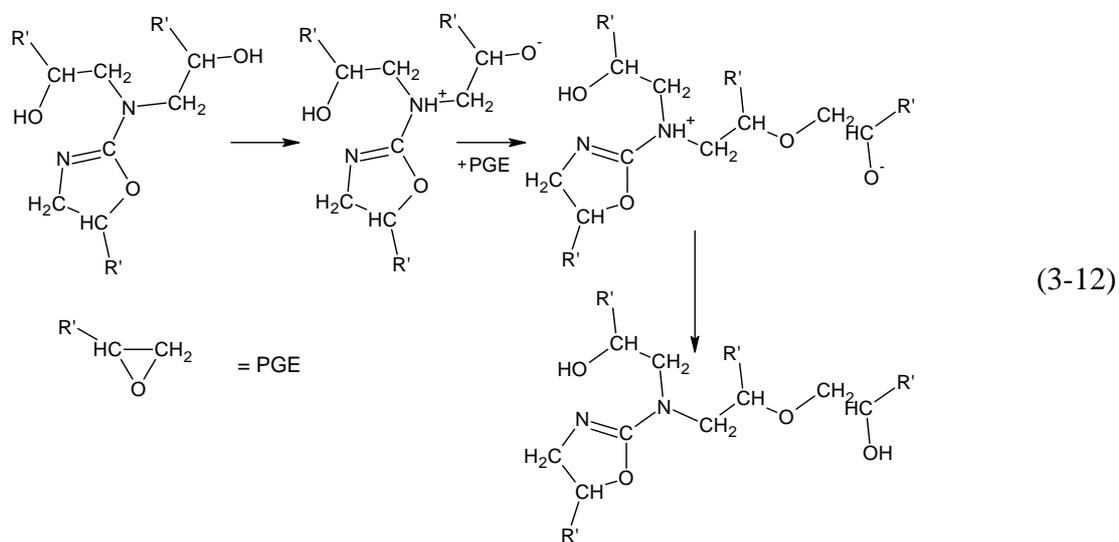


Gl. 3-10. Tautomeres Gleichgewicht von 2-Imino-Oxazolidin und 2-Amino-2-Oxazolin

Beide Oligomere können durch Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen zu einem 2 : 1-Oligomer aus zwei PGE und einem 2-Imino-Oxazolidin bzw. einem 2-Amino-2-Oxazolin wachsen (Substitution des aminischen bzw. iminischen Wasserstoffs (H) durch PGE mit geöffnetem Oxiraning). Anschließend können Epoxid-OH-Reaktionen ablaufen, die durch intramolekulare Protonenübertragung von der bei Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen entstehenden Hydroxylgruppe zu der am Ring hängenden, stark basisch wirkenden Amino- bzw. Iminogruppe katalysiert werden (Gl. 3-11 und 3-12, 2. Schritt).



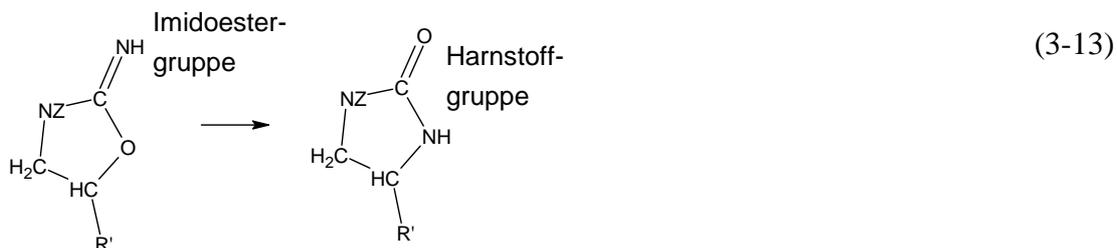
Gl. 3-11. Basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion von PGE und dem Oligomer aus 2 PGE und einem 2-Imino-Oxazolidin (= 2 : 1-Oligomer) zum 3 : 1-Oligomer



Gl. 3-12. Basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion von PGE und dem Oligomer aus 2 PGE und einem 2-Amino-2-Oxazolin (= 2 : 1-Oligomer) zum 3 : 1-Oligomer

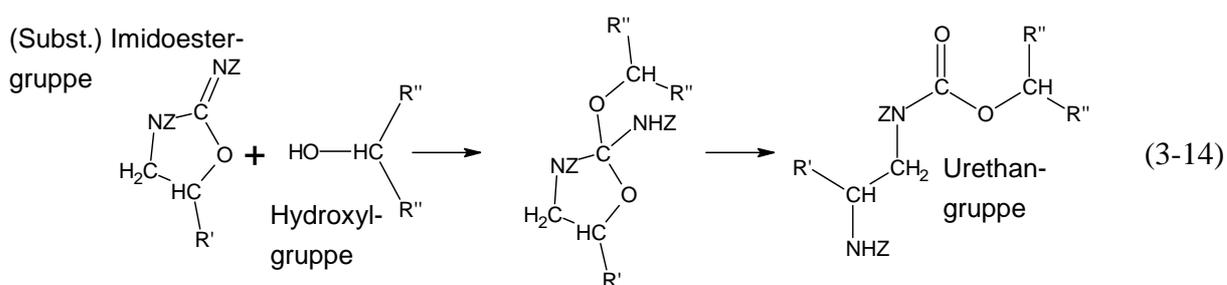
Daneben können sich die Imidoestergruppen der 2-Imino-Oxazolidine auch zu zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppen umlagern (Gl. 3-13), deren sekundäre Aminogruppe(n) wegen Mesomeriestabilisierung reaktionsträge ist (sind). Das abgespaltene Cyanamid dimerisiert größtenteils zu DDA oder reagiert dank seiner primären Aminogruppe mit Oxiranringen zu mono- und disubstituiertem Cyanamid, die beide in Anlehnung an Gl. 3-9 durch intramoleku-

laren Ringschluss ohne Abspaltprodukt das bereits bekannte 2-Imino-Oxazolidin bilden können.

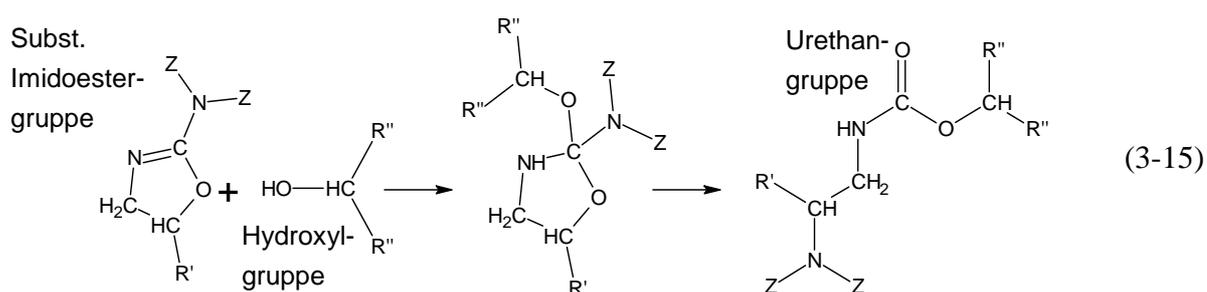


Gl. 3-13. Umlagerung der Imidoestergruppe des 2-Imino-Oxazolidins zur zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppe; Z:= H oder R (= PGE mit geöffnetem Oxiranring)

Anhand von IR-Spektren schlägt *Zahir* für höhere Temperaturen **ringöffnende, nukleophile Polyadditionsreaktionen** von (substituierten) Imidoester- und Hydroxylgruppen vor, aus denen neben Aminogruppen auch **Urethangruppen** hervorgehen (Gl. 3-14 u. 3-15).



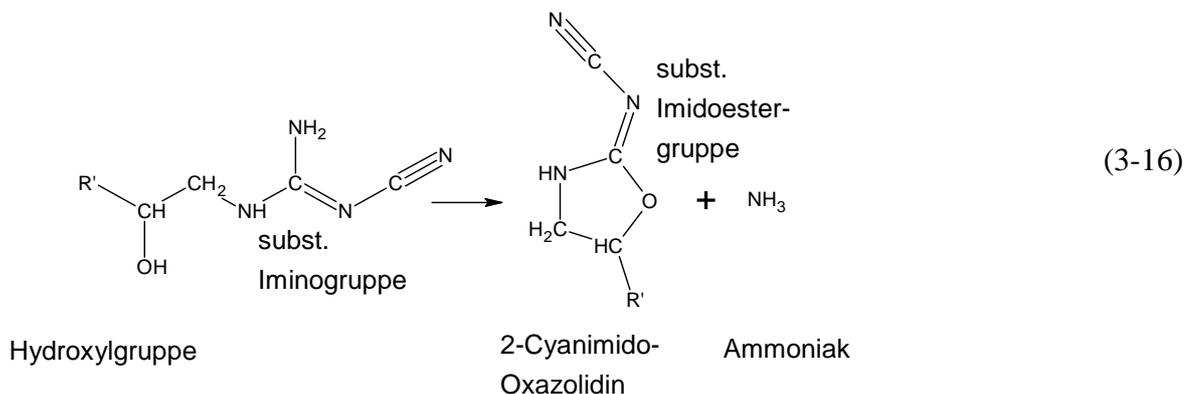
Gl. 3-14. Ringöffnende Reaktion von (substituierter) Imidoester- und Hydroxylgruppe für 2-Imino-Oxazolidin; Z:= H oder R (= PGE mit geöffnetem Oxiranring)



Gl. 3-15. Ringöffnende Reaktion von substituierter Imidoester- und Hydroxylgruppe für 2-Amino-2-Oxazolin; Z:= H oder R (= PGE mit geöffnetem Oxiranring)

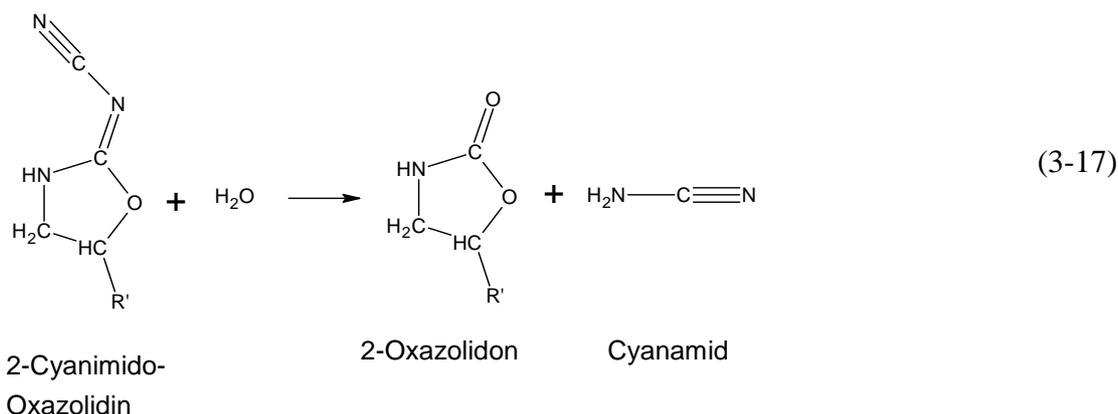
Obwohl alle diese Reaktionen eine Erweiterung der von *Saunders et al.* vorgeschlagenen Mechanismen darstellen, berücksichtigen diese Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus der Nitrilgruppen auch nicht das weniger häufig vorkommende Diamino-DDA. Außerdem bleibt die Frage unbeantwortet, ob die vorgeschlagenen Reaktionen in unbeschleunigten, an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-Reaktivsystemen ablaufen.

*Gilbert et al.*, die im Gegensatz zu *Saunders et al.* und *Zahir* von Diamino-DDA ausgehen, untersuchen ein Reaktivsystem aus Methylglycidylether des Bisphenols A (MGEBA; monofunktionelles Epoxidharz) und DDA hinsichtlich der Reaktion bei Temperaturen über 150 °C mittels RP-HPLC (UV-Detektor), präparativer RP-HPLC (Detektor: Differentialrefraktometer), IRS und NMR-Spektroskopie [40]. Dabei weisen sie die von *Zahir* gefundenen 2-Imino-Oxazolidine und 2-Amino-2-Oxazoline nicht nach, sondern **MGEBA-substituiertes DDA mit unreaktiver Nitrilgruppe, dreifach MGEBA-substituiertes Ammoniak** sowie **2-Cyanimido-Oxazolidin** (enthält eine substituierte Imidoestergruppe; Gl. 3-16) und **2-Oxazolidon**. Ausgehend von diesem Befund, folgern sie, dass einfach und mehrfach substituiertes Diamino-DDA einen intramolekularen Ringschluss vollführen kann (Gl. 3-16), indem das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe das Kohlenstoffatom der substituierten Iminogruppe des DDA nukleophil angreift. Die anschließende intramolekulare Protonenübertragung lässt 2-Cyanimido-Oxazolidin und Ammoniak bzw. zu primären oder sekundären Aminen substituiertes Ammoniak entstehen.



Gl. 3-16. Ringschluss durch Reaktion von substituierter Imino- und Hydroxylgruppe unter Ammoniakabspaltung am Beispiel des monosubstituierten Diamino-DDA

Während das gebildete Ammoniak in unsubstituiertem und substituiertem Zustand sich durch Epoxid-Amin-Reaktionen mit Oxiranringen zu tertiären Aminogruppen umsetzt, hydrolysiert 2-Cyanimido-Oxazolidin zu **2-Oxazolidon** (zyklisches Urethan) und **Cyanamid** (Gl. 3-17). Letzteres dimerisiert zu DDA, und der geschilderte Reaktionsablauf beginnt von Neuem. Folglich erklärt dieses Reaktionsschema nicht die für EP mittels IRS gefundene Abnahme der Konzentration der Nitrilgruppen während der Härtung bei 180 °C [45, 46, 50], weil es keine nitrilgruppenbeteiligte Reaktion enthält.



Gl. 3-17. Hydrolyse des 2-Cyanimido-Oxazolidins zu 2-Oxazolidon und Cyanamid

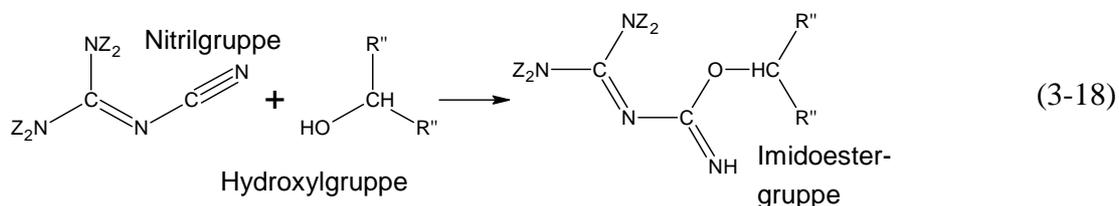
Diese Gegenüberstellung zeigt, dass die Verfasser auf Grund abweichender Befunde unterschiedliche Reaktionsschemata entwickeln: Während *Saunders et al.* und *Zahir* nur von Amino-Imino-DDA ausgehende Reaktionen ohne und mit Ringschluss vorschlagen, erwähnen *Gilbert et al.* nur von Diamino-DDA ausgehende Reaktionen mit Ringschluss und ohne Beteiligung von Nitrilgruppen. Deshalb ist die Frage erlaubt:

*Kommt dieser Unterschied von der Tatsache, dass Saunders et al. und Zahir ein beschleunigtes Epoxid-DDA-Reaktivsystem vorwiegend bei 90 °C untersuchen, und dass Gilbert et al. ein unbeschleunigtes System bei Temperaturen über 150 °C betrachten?*

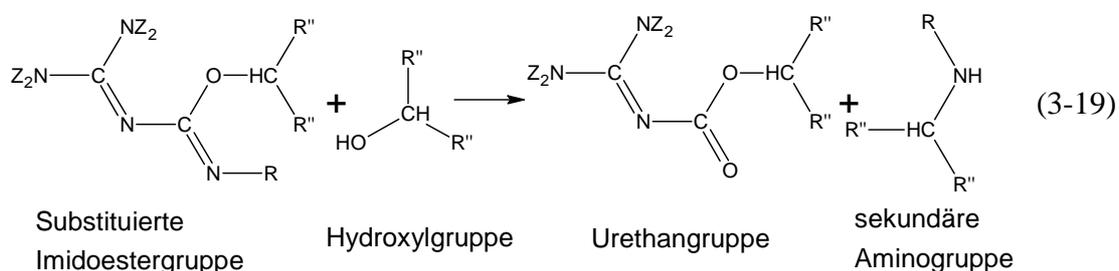
Die erste Forschergruppe, deren Ergebnisse Zweifel an dieser klaren Trennung zwischen unbeschleunigten und beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsystemen erkennen lassen, ist *Pfitzmann et al.* [42]. Sie untersuchen mittels präparativer RP-HPLC mit UV-Detektor, NMR-Spektroskopie, IRS und MS ein unbeschleunigtes System aus PGE und DDA nach einer Stunde bei 140 °C und ein beschleunigtes System aus PGE, DDA und Imidazol (CAS-Nr. 288-32-4) nach einer Stunde bei 110 °C. In beiden Systemen finden sie neben Oligomeren, die den von *M. D. Gilbert et al.* entdeckten entsprechen, auch Anzeichen für durch Epoxid-Amin- und Epoxid-OH-Reaktionen gebildete Oligomere aus PGE und DDA sowie für 2-Imino-Oxazolidin und 2-Amino-2-Oxazolin aus dem *Zahir*-Reaktionsschema.

*Fata* untersucht in seiner Dissertation das Basissystem EP hinsichtlich der Vorpolymerisation bei 150 °C und der Härtung bei 180 °C mittels DSC und IRS [45, 46]. Das von ihm vorgeschlagene Schema misst dem von dem häufigeren Amino-Imino-DDA ausgehenden, intramolekularen Ringschluss nach *Zahir* geringe Bedeutung bei, ohne entsprechende Ergebnisse mit RP-HPLC und ESI-MS vorzuweisen. Gleiches gilt auch für den *Gilbert*-Ringschluss. Als Hauptreaktion sieht er dagegen die von Diamino-DDA ausgehende, intermolekulare Polyaddition von Nitril- und Hydroxylgruppen zu Imidoestergruppen an (Gl. 3-18), gefolgt von der Substituierung dieser Imidoestergruppen durch Epoxid-Imin-Reaktionen entsprechend Gl. 3-3. Anschließend schlägt er die **Kondensationsreaktion** von substituierten Imidoester- und Hydroxylgruppen zu **Urethan-** und sekundären Aminogruppen vor (Gl. 3-19), wobei

letztere mit Oxiranrigen gemäß Gl. 3-2 zu tertiären Aminen reagieren. Umlagerungen zu Harnstoffgruppen nach *Saunders et al.* werden nicht vorgeschlagen.



Gl. 3-18. Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe bei Diamino-DDA; Z:= H oder R



Gl. 3-19. Kondensationsreaktion von substituierter Imidoester- und Hydroxylgruppe bei Diamino-DDA ; Z:= H oder R

Diese Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus der Nitrilgruppen berücksichtigen nicht das häufiger vorkommende Amino-Imino-DDA. Außerdem bleibt die Frage unbeantwortet, ob die vorgeschlagenen Reaktionen in beschleunigten, an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-Reaktivsystemen ablaufen.

Für diese Dissertation leiten sich aus dieser Literaturanalyse folgende Schlussfolgerungen ab: Während die Literatur ein klares Bild vom Ablauf der Grundreaktionen der Oxiranringe mit Amino-, Imino- und Hydroxylgruppen zeichnet, bestehen hinsichtlich Umlagerungen, Kondensations- und nitrilgruppenbeteiligter Polyadditionsreaktionen erhebliche Widersprüche in den Ergebnissen und abgeleiteten Reaktionsschemata. Dies trifft besonders zu, wenn man die Veröffentlichungen von *Saunders et al.* und *Zahir* mit der von *Gilbert et al.* vergleicht, bzw. wenn man die Veröffentlichungen von *Saunders et al.* und *Gilbert et al.* der von *Fata* gegenüberstellt. Obendrein besitzen alle Reaktionsschemata Lücken, weil sie immer nur eines der beiden DDA-Tautomere berücksichtigen. Zur Klärung dieses Sachverhaltes werden Untersuchungen mittels RP-HPLC, ESI-MS, GPC und IRS im folgenden Abschn. 3.2 durchgeführt. Den vorhandenen Unklarheiten hinsichtlich des Unterschiedes von unbeschleunigten und beschleunigten Systemen widmen sich Kap. 5 und 6 und Abschn. 4.1.

## 3.2 Oligomerbildung im DGEBA-DDA-Reaktivsystem

In diesem Abschn. werden die mit **RP-HPLC und ESI-MS** (Abschn. 3.2.1) sowie mit **GPC** (Abschn. 3.2.2) und **IRS** (Abschn. 3.2.3) erhaltenen Ergebnisse der **Untersuchungen des vorpolymerisierten EP** vorgestellt, mit den entsprechenden Ergebnissen für DGEBA und DDA verglichen und aus ihnen ein umfassendes Reaktionsschema zur Beschreibung der Oligomerbildung entwickelt.

Die Herstellung der Standardproben aus DGEBA und EP und die analytische Vorgehensweise sind in Kap. 2 ausführlich beschrieben. Die IR-spektroskopische Charakterisierung des kristallinen DDA und die GPC-betreffenden Auswertetechniken werden nachfolgend erklärt.

### 3.2.1 Bestimmung der Molmassen mittels RP-HPLC und ESI-MS

RP-HPLC trennt die molekularen Bestandteile (Monomere, Oligomere) in Fraktionen, deren Molmasse durch Kopplung mit ESI-MS bestimmt wird. Abb. 3-1 zeigt den vergrößerten Ausschnitt der Chromatogramme des DGEBA und des EP mit folgendem Befund:

**DGEBA besitzt zwei (Nr. 2 und 3) und EP acht HPLC-Fraktionen (Nr. 1-8).** Die mit Abstand intensivitätsstärkste Fraktion des DGEBA und des EP ist die HPLC-Fraktion Nr. 2.

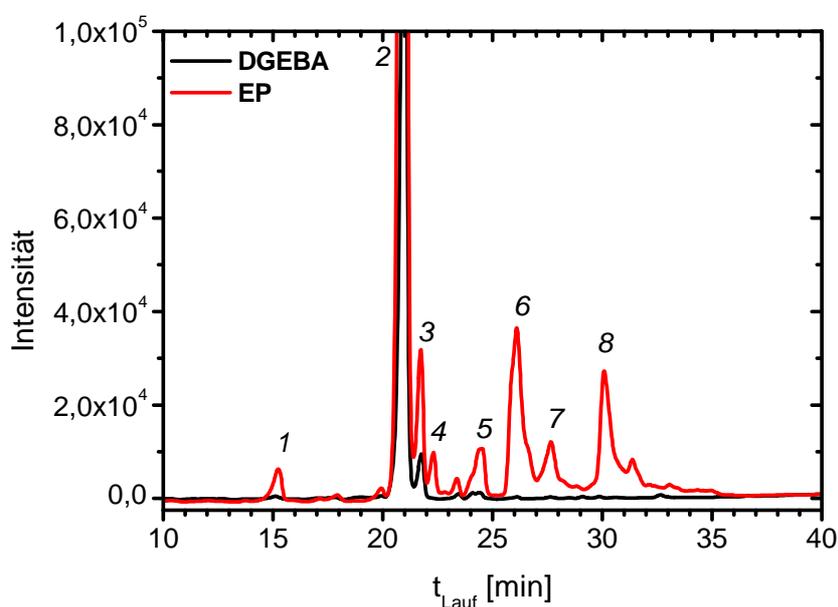


Abb. 3-1. RP-HPLC: Ausschnitt des Chromatogramms von DGEBA und EP

**Die beiden HPLC-Fraktionen des DGEBA beinhalten monomeres DGEBA**, das mittels MS anhand der protonierten, durch ESI typischerweise gebildeten Addukte aus DGEBA und Laufmittelmolekülen nachgewiesen wird (Tab. 3-1). Adduktionen, die auf länger-kettige Bisphenol-A-Epoxide hindeuten, werden nicht gefunden.

Tab. 3-1. MS-Ergebnisse für beide HPLC-Fractionen des DGEBA

Masse-Ladung-Verhältnis [g / mol]	Adduktion (zugeordnet entsprechend dem Masse-Ladung-Verhältnis)	Molekül	Molmasse [g / mol]
191,3	[DGEBA + CH <sub>3</sub> CN + 2 H] <sup>2+</sup>	DGEBA	340,4
382,5	[DGEBA + CH <sub>3</sub> CN + H] <sup>+</sup>	DGEBA	340,4
681,8	[2 DGEBA + H] <sup>+</sup>	DGEBA	340,4
722,9	[2 DGEBA + CH <sub>3</sub> CN + H] <sup>+</sup>	DGEBA	340,4

**EP enthält** neben viel unreaktiertem DGEBA (HPLC-Fraktion Nr. 2 u. 3, Abb. 3-1). **Oligomere (HPLC-Fractionen Nr. 1-8), deren Molmassen den Oligomeren der Reaktionsschemata von Zahir und Gilbert et al. entsprechen** (Tab. 3-2). Dies untermauert die von Pfitzmann et al. gefundenen Anzeichen, dass beide Reaktionswege ablaufen.

Abgesehen von dieser qualitativen Analyse, besagen die Intensitäten im Chromatogramm nur (Abb. 3-1), welche spektroskopische Konzentration von Phenylringen eine HPLC-Fraktion aufweist. Dadurch werden Oligomere mit mehr DGEBA-Einheiten stärker gewichtet als Oligomere mit weniger DGEBA-Einheiten. Beispielsweise verfügt die HPLC-Fraktion Nr. 8 über eine höhere Intensität als die HPLC-Fraktion Nr. 1. Dies heißt aber nicht unbedingt, dass die Oligomere der HPLC-Fraktion Nr. 8 häufiger vorkommen, sondern könnte eher daran liegen, dass die Oligomere der HPLC-Fraktion Nr. 8 drei DGEBA-Einheiten mehr enthalten als die Oligomere der HPLC-Fraktion Nr. 1 (Tab. 3-2). Der Versuch, die stärkere Gewichtung von Oligomeren mit mehr DGEBA-Einheiten herauszurechnen, scheitert, weil Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration der Phenylringe nicht bekannt ist. Die quantitative Deutung des Chromatogramms ist somit nicht möglich.

Schaut man sich die qualitativen Ergebnisse genauer an, fällt auf, dass die gefundenen Oligomere maximal eine DDA-Einheit enthalten. Demzufolge laufen ganz überwiegend Reaktionen von DGEBA und DDA sowie von DGEBA und Oligomeren ab, während Reaktionen von DDA und Oligomeren in diesem Stadium nicht beobachtet werden. Deshalb erfolgt während der Vorphosphorisation die von DDA ausgehende intermolekulare Addition von Nitril- und Hydroxylgruppen zu Imidoestergruppen nach Saunders et al. und Fata nicht, weil dadurch Oligomere mit zwei DDA-Einheiten entstünden (Gl. 3-5 und 3-18). Davon betroffen sind auch die Folgereaktionen (Gl. 3-7 und 3-19).

Gleiches gilt es auch für die von Zahir vorgeschlagene ringöffnende Polyadditionsreaktion von (substituierten) Imidoester- und Hydroxylgruppen (Gl. 3-14 und 3-15). Würde nämlich die Imidoestergruppe des 2-Imino-Oxazolidins bzw. des 2-Amino-2-Oxazolins (= Oligomere mit Cyanamid als „halber DDA-Einheit“) mit der Hydroxylgruppe des 1 : 1-Oligomers aus

DGEBA und DDA (kleinstes Oligomer mit Hydroxylgruppe) oder mit der des zweifach DGEBA-substituierten Ammoniaks (zweitkleinstes Oligomer mit Hydroxylgruppe) reagieren, entstünden Oligomere mit Molmassen, die nicht zu den MS-Ergebnissen passen.

Tab. 3-2. MS-Ergebnisse für EP und Zuordnung zu früheren Arbeiten

HPLC-Fraktion	Masse-Ladung-Verhältnis [g / mol]	Adduktion (zugeordnet entsprechend dem Masse-Ladung-Verhältnis) [(Molekül aus ...) + ... + n H] <sup>n+</sup>	Molekül ( <i>nachgewiesen von...</i> ) *) oder umgelagert zu zyklischem Harnstoffderivat	Molmasse [g / mol]
1	425,6	[(DGEBA + DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und DDA</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> )	424,5
2	s. Tab. 3-1 698,9	DGEBA-Adduktionen [(2 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + H] <sup>+</sup>	<b>DGEBA</b> <b>NHR<sub>2</sub></b> ( <i>Gilbert et al.</i> )	340,4 697,9
3	s. Tab. 3-1 723,7	DGEBA-Adduktionen [(2 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>DGEBA</b> <b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin*) bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	340,4 722,9
4	765,7 789,9	[(2 DGEBA + DDA – NH <sub>3</sub> ) + CH <sub>3</sub> CN + H] <sup>+</sup> [(2 DGEBA + DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> ) <b>2 : 1-Oligomer aus DGEBA und DDA</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> )	747,9 764,9
5	724,8	[(2 DGEBA + ½ DDA – NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O – NH <sub>2</sub> CN) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Oxazolidon</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et. al.</i> )	723,9
6	1039,3	[(3 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + H] <sup>+</sup>	<b>NR<sub>3</sub></b> ( <i>Gilbert et al.</i> )	1038,3
7	1064,2	[(3 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin*) bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1063,3
8	1404,6	[(4 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>3 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1403,7

Für diesen sehr wichtigen Befund, dass die Oligomere der frühen Stadien maximal eine DDA-Einheit enthalten, ist das sehr langsame Lösen des DDA während der Vorpolymerisation verantwortlich. Seinetwegen liegt gelöstes DDA vereinzelt vor, umgeben von lauter DGEBA-

Molekülen, mit denen es durch Epoxid-Amin-Reaktionen sowie nach vollzogenem *Zahir*-Ringschluss (Gl. 3-9) auch durch basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktionen (Gl. 3-11 und 3-12) zuerst reagiert, ehe es anderen Oligomeren begegnet.

Aus dieser Diskussion folgt, dass das in bisherigen Veröffentlichungen nicht beachtete Lösen des DDA stark in die Oligomerbildung eingreift und auf diese Weise von Beginn an die Netzbildung von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen maßgeblich mitbestimmt. Entgegen den bisherigen Kenntnissen über Epoxidharze wachsen die Oligomere nicht klassisch stufenartig, weil das Lösen des DDA und die niedrige Konzentration des gelösten DDA sehr unterschiedliche Ablaufwahrscheinlichkeiten der Reaktionen bedingt.

### 3.2.2 Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC

GPC trennt die molekularen Bestandteile der Proben aus DGEBA und EP nach dem hydrodynamischen Volumen. Abb. 3-2 zeigt das gesamte Chromatogramm des DGEBA und des EP mit folgendem Befund:

**DGEBA besitzt bei 8,78 min Laufzeit eine GPC-Fraktion (Nr. 1) und EP bei 8,78 min und 8,23 min Laufzeit zwei GPC-Fraktionen (Nr. 1 und Nr. 2).** Hauptbestandteil des DGEBA und des EP ist demzufolge GPC-Fraktion Nr. 1.

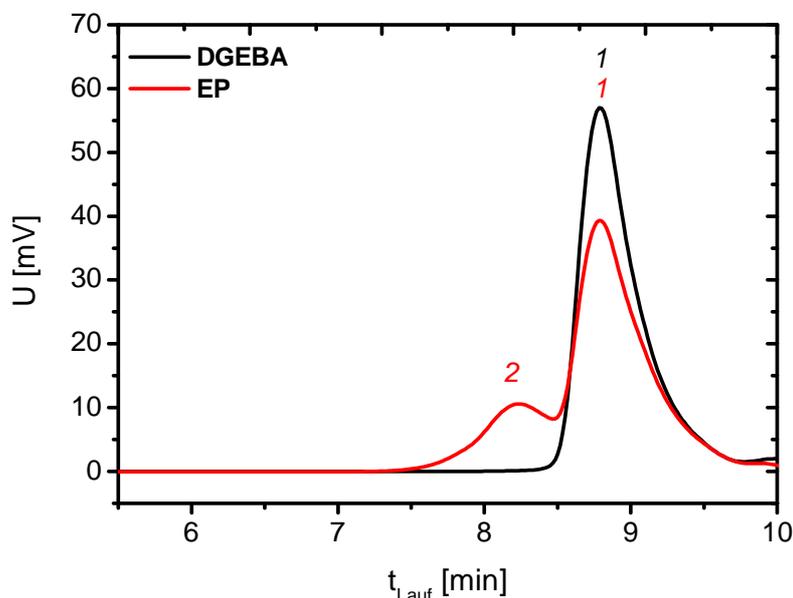


Abb. 3-2. GPC: Chromatogramm von DGEBA und EP (Messbereich:  $5,7 \text{ min} < t_{\text{Lauf}} < 10 \text{ min}$ )

**Die GPC-Fraktion Nr. 1 des DGEBA beinhaltet gemäß den RP-HPLC- und ESI-MS-Ergebnissen ausschließlich monomeres DGEBA.** Die PS-entsprechende Molmasse von 9073 g/mol, abgelesen bei 8,78 min Laufzeit in der Kalibrierkurve (Abb. 2-13), kann somit

der Molmasse des DGEBA zugeordnet werden. DGEBA übernimmt fortan die Aufgabe des artgleichen Standards.

Die **GPC-Fraktion Nr. 1 des EP** besitzt demzufolge ebenfalls eine **Molmasse von 340 g/mol**. Unter der Annahme, die Umrechnung der PS-entsprechenden Molmassen in DGEBA-normierte gelte auch bei höheren Molmassen, lässt sich für die **GPC-Fraktion Nr. 2 des EP** die bei 8,23 min Laufzeit abgelesene, PS-entsprechende Molmasse von 17076 g/mol der DGEBA-normierten **Molmasse von 640 g/mol** zuordnen. Berücksichtigt man noch, dass **die größten Moleküle des EP** mit einer Laufzeit von 7,23 min die DGEBA-normierte **Molmasse von 1744 g/mol** aufweisen, erfasst die GPC-Fraktion Nr. 2 die Oligomere der HPLC-Fractionen Nr. 1-8. Damit stimmen die Ergebnisse der RP-HPLC, ESI-MS und GPC gut überein und bekräftigen die in Abschn. 3.2.1 diskutierten Schlussfolgerungen.

### 3.2.3 Chemische Strukturaufklärung mittels IRS

Bevor die chemische Struktur des EP mit IRS untersucht und bewertet werden kann, müssen die IR-Spektren und die wichtigen charakteristischen Banden von DGEBA und DDA bekannt sein. Eine detaillierte Bandenzuordnung erfolgte für DGEBA bereits in [128-131] auf Grundlage von Bandenkatalogen und quantenmechanischer Molekülmodellierung mit anschließender Normalschwingungsanalyse sowie für kristallines und in Pyridin (CAS-Nr. 110-86-1) gelöstes DDA in [66]. In den weiteren Kapiteln wird auf diese Ergebnisse zurückgegriffen.

In Abb. 3-3 ist der untere Bereich des IR-ATR-Spektrums des DGEBA gezeigt:

**Der Oxirangruppengehalt wird anhand der Bande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  bestimmt**, die von zwei unterschiedlich orientierten Normalschwingungen der Oxiranringe erzeugt wird [128-131].

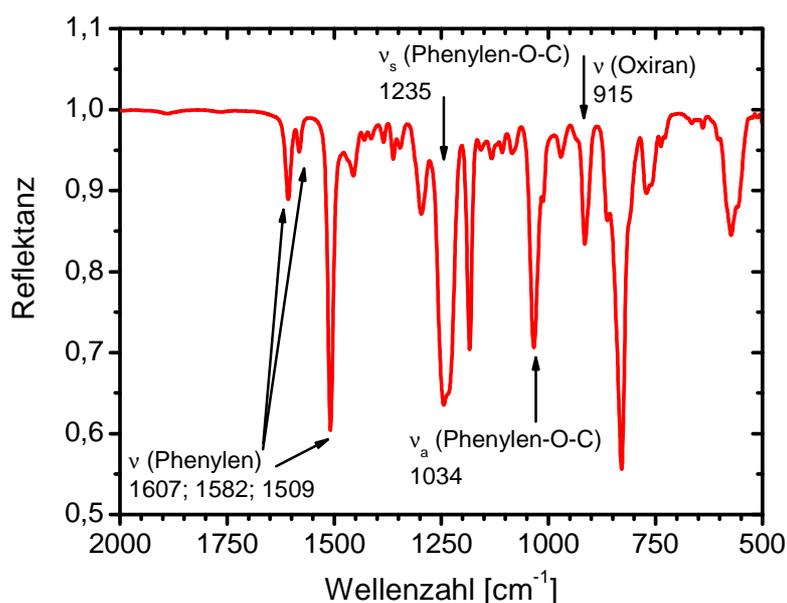


Abb. 3-3. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des DGEBA als unterkühlte Flüssigkeit

Die Banden bei  $1509\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  und  $1607\text{ cm}^{-1}$  werden von Streckschwingungen der Phenylenringe (Phenylenbanden) verursacht (Abb. 3-3). Ihre Intensität ändert sich während der Vernetzung nicht, weil Phenylenringe an keiner Reaktion beteiligt sind. Deshalb dient die **stärkste Bande bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  als Referenzbande** zur Normierung der IR-ATR-Spektren. Zusammen mit der Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  erlaubt sie eine quantitative Auswertung des Oxiranumsatzes.

Die Ethergruppen in direkter Nachbarschaft zu den Phenylenringen absorbieren bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  und  $1235\text{ cm}^{-1}$ . Sie unterscheiden sich von den über Epoxid-OH- bzw. Epoxid-Alkoholat-Reaktionen (Abschn. 4.1) entstandenen Ethergruppen und von den durch Nitril-OH-Reaktionen gebildeten Imidoestergruppen.

Im oberen Bereich des IR-ATR-Spektrums (Abb. 3-4) befinden sich von  $2800\text{ cm}^{-1}$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen C-H-Streckschwingungen. Erstere ändern sich während der Vernetzung.

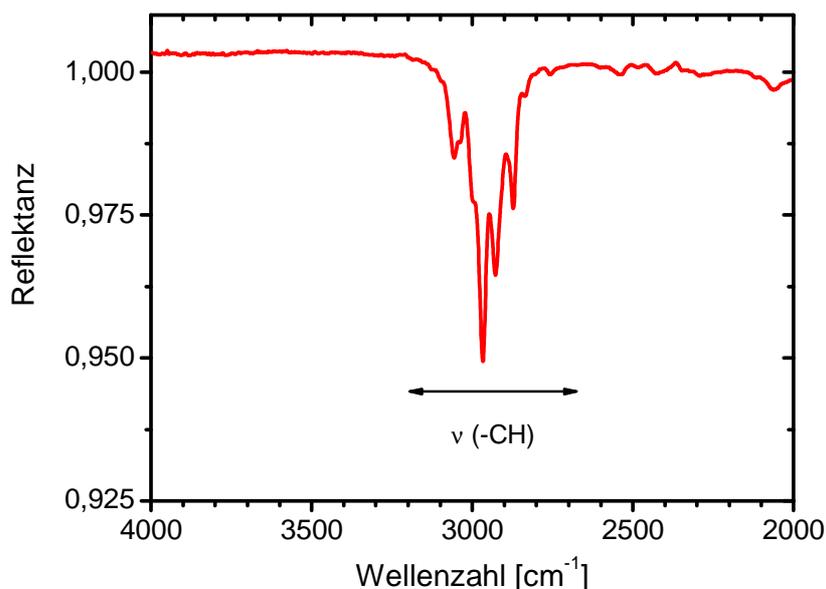


Abb. 3-4. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des DGEBA als unterkühlte Flüssigkeit

Für die IR-spektroskopische Charakterisierung wird DDA in 99,7 % reinem Aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , CAS-Nr. 67-64-1) gelöst, als Lösung auf die Basisfläche des ZnSe-Kristalls geträufelt und unter Vakuum in einem Rezipienten vom Aceton befreit, wodurch DDA sich in polykristalliner Form abscheidet.

In Abb. 3-5 ist der untere Bereich des IR-ATR-Spektrums des polykristallinen Diamino-DDA gezeigt. Die Bande bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  samt Schulter bei  $1662\text{ cm}^{-1}$ , die mit der Phenylenbande des DGEBA bei  $1607\text{ cm}^{-1}$  überlappt, ordnen *W. J. Jones* und *W. J. Orville-Thomas* der Deformationsschwingung primärer Aminogruppen zu [66]. Die Entstehung zweier Banden führen sie

darauf zurück, dass die Aminogruppen sich auf Kristallplätzen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden.

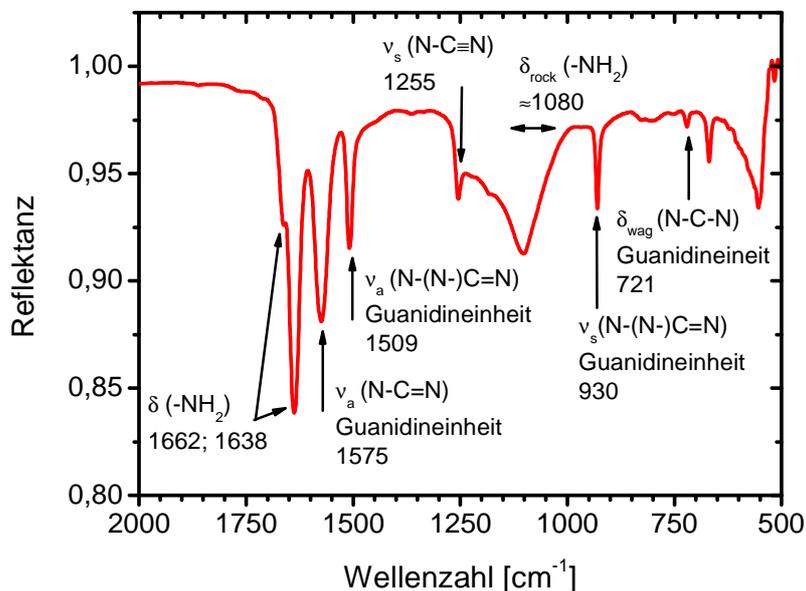


Abb. 3-5. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des polykristallinen DDA

**Der Gehalt an der Guanidineinheit des DDA, die sich in Nachbarschaft zu der elektro-  
nenziehenden Nitrilgruppe befindet (Abb. 3-6), wird anhand der (N-C=N)-Bande bei  
1575 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen [66, 99].** Diese wird im EP-Ansatz zwar von den Phenylenbanden  
des DGEBA bei 1582 cm<sup>-1</sup> und 1607 cm<sup>-1</sup> verdeckt, lässt sich aber durch Auswerten der  
Phenylenbande bei 1582 cm<sup>-1</sup> quantitativ erfassen (Abschn. 6.1 und 6.2), weil jedwede Ver-  
änderung dieser während der Vernetzung normalerweise konstanten Phenylenbande von dem  
Anstieg oder der Abnahme der Bande bei 1575 cm<sup>-1</sup> herrührt. Allerdings taucht sie auf Grund  
der eindringtiefebedingten Unempfindlichkeit der IR-ATR-(Mikro)spektroskopie  
(Abschn. 2.2.5) gegenüber kristallinem DDA erst beim Lösen des DDA während Lagerung  
und Heißhärtung nachweisbar auf (Abschn. 5.2, 5.3, 6.1 und 6.2). Deshalb kann die Konz-  
entration des DDA und von Oligomeren mit dieser Guanidineinheit IR-spektroskopisch nachge-  
wiesen werden. Zusammen mit der Referenzbande bei 1509 cm<sup>-1</sup> dient die Bande bei  
1575 cm<sup>-1</sup> der Bestimmung der spektroskopischen Konzentration der Guanidineinheit, welche  
zwar mit der chemischen Konzentration in Beziehung steht, aber nicht gleichzusetzen ist.  
Gleiches gilt auch für Oligomere mit dieser Guanidineinheit (s.u.).

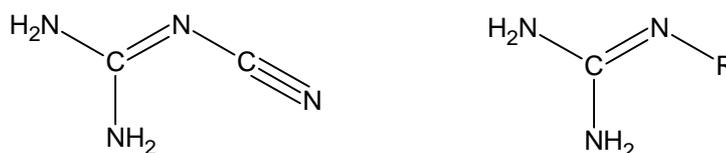


Abb. 3-6. Diamino-DDA (links) und seine Guanidineinheit (rechts)

Die im polykristallinen Zustand stark ausgeprägte (N-(N-)C=N)-Bande der Guanidineinheit liegt bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  und damit genau an der Stelle der Referenzbande. Beim Lösen des DDA könnte sie daher die quantitative Bestimmung der Umsätze funktioneller Gruppen verhindern. Die Überprüfung ergab jedoch, dass die Referenzbande bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  während der Lagerung und der Vernetzung der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme konstant bleibt, d.h., die Referenzbande bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  wird weder vom Lösen des DDA noch von einem möglichen Verbrauch dieser Guanidineinheit gestört. Grund ist, dass sie sich in den IR-Spektren des in Aceton und des in Pyridin gelösten DDA sehr schwach bzw. gar nicht ausprägt [66, 71].

Des Weiteren befinden sich im unteren Bereich des IR-Spektrums des DDA die Banden der (N-C=N)-Nickschwingung (*wagging*) bei  $721\text{ cm}^{-1}$ , der (N-C=N)-Streckschwingung bei  $930\text{ cm}^{-1}$ , der Schaukelschwingung (*rocking*) primärer Aminogruppen um  $1080\text{ cm}^{-1}$  und der symmetrischen (N-C=N)-Streckschwingung bei  $1255\text{ cm}^{-1}$ . Sie werden von den Banden des DGEBA überlagert und eignen sich daher nicht zur quantitativen Auswertung.

**Der Nachweis der Nitrilgruppe des kristallinen DDA erfolgt anhand der „Nitrilbande“ der asymmetrischen (N-C≡N)-Streckschwingungen bei  $2165\text{ cm}^{-1}$  und  $2208\text{ cm}^{-1}$  im oberen Bereich des IR-ATR-Spektrums (Abb. 3-7).** Die Entstehung zweier Banden lässt sich darauf zurückführen, dass sich die Nitrilgruppen auf Kristallplätzen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden [66]. Gleiches gilt auch für die symmetrische bzw. asymmetrische (NH<sub>2</sub>)-Streckschwingung primärer Aminogruppen bei  $3154\text{ cm}^{-1}$  und  $3187\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3334\text{ cm}^{-1}$  und  $3380\text{ cm}^{-1}$ . Diese Schwingungen werden wegen der eindringtiefebedingten Unempfindlichkeit der IR-ATR-(Mikro)spektroskopie (Abschn. 2.2.5) gegenüber dem in den Epoxid-DDA-Systemen vorkommenden, kristallinen DDA nur qualitativ erfasst.

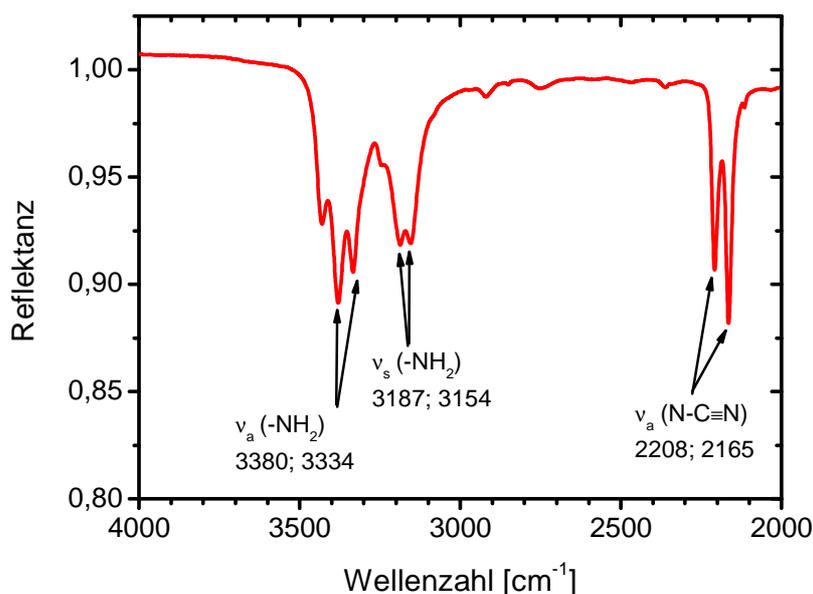


Abb. 3-7. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des polykristallinen DDA

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Oxiransatz und die Veränderung des Gehaltes der Guanidineinheit des gelösten DDA quantitativ verfolgt werden können. Direkte Aussagen über Aminogruppen sind nicht möglich. Der Nachweis des DDA kann anhand der Nitrilbande geführt werden.

Nachdem die charakteristischen IR-Banden der Komponenten bekannt sind, wird EP IR-spektroskopisch untersucht. Die Abb. 3-8 bis 3-9 zeigen den unteren Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP im Vergleich zum IR-ATR-Spektrum des DGEBA zusammen mit der durch Literaturanalyse [18, 39, 40, 42, 45, 46, 66, 70, 71, 96, 99, 129-131] erstellten Bandenzuordnung für gelöstes DDA und die Produkte der Reaktionshypothesen (Abschn. 3.1).

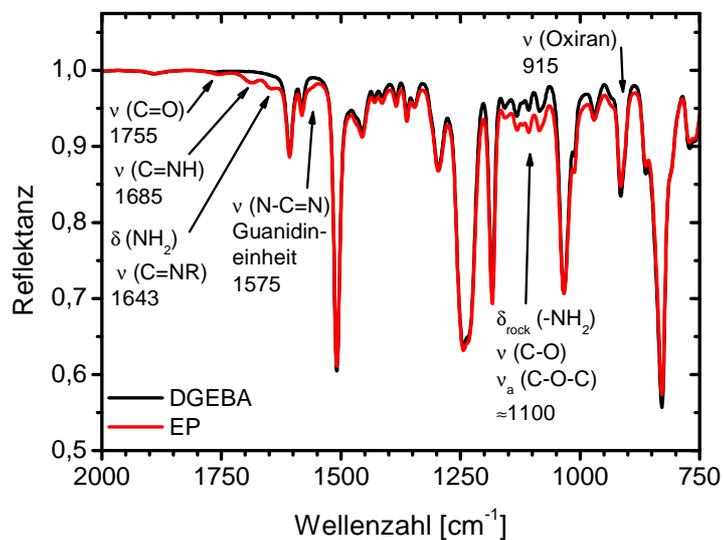


Abb. 3-8. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des DGEBA und des EP

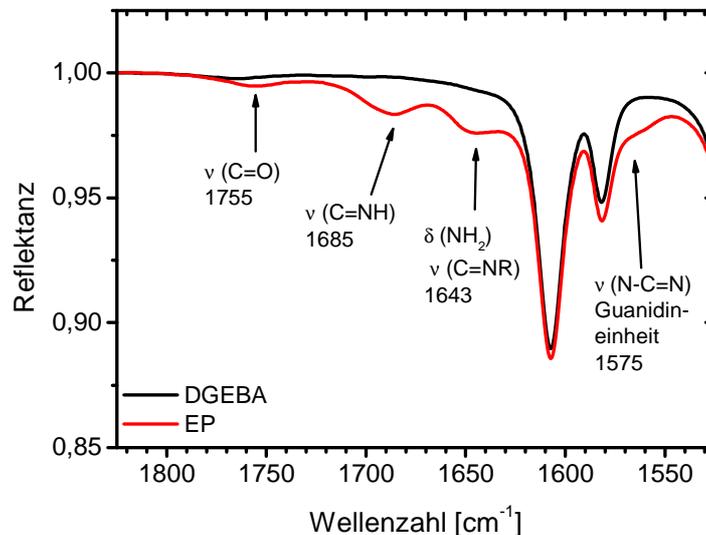


Abb. 3-9. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des DGEBA und des EP

Im Spektrum des EP (Abb. 3-8 und 3-9) zeigen sich gegenüber dem Spektrum des DGEBA folgende Unterschiede:

- (I.1) **Intensitätsabnahme der Bande der Oxirangruppen bei  $915\text{ cm}^{-1}$**  durch Verbrauch von Oxiranringen (quantitative Auswertung, Abschn. 3.4.1)
- (I.2) **Intensitätszunahme von  $1560\text{ cm}^{-1}$  bis  $1580\text{ cm}^{-1}$**  wegen der  $\nu$  (N-C=N)-Bande bei  $1575\text{ cm}^{-1}$ , verursacht von der Guanidineinheit des *gelösten, nicht reagierten Diamino- und Amino-Imino-DDA* (Abb. 3-10; vgl. Nr. II.1 und II.2) und von *Oligomeren mit Guanidineinheit* (vgl. Nr. II.1b und II.2)
- (I.3) **Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$**  durch Überlagerung von
- (NH<sub>2</sub>)-Deformationsschwingung bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  durch *gelöste, nicht reagierte DDA-Tautomere* (vgl. Nr. II.1 und II.2) und *Oligomere mit primärer Aminogruppe* (vgl. Nr. II.1b und II.2)
  - (C=NR)-Streckschwingung bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  durch *Oligomere mit substituierter Imidoestergruppe*
- (I.4) **(C=NH)-Streckschwingung bei  $1685\text{ cm}^{-1}$**  durch *Oligomere mit unsubstituierter Imidoestergruppe*
- (I.5) **(C=O)-Streckschwingung bei  $1755\text{ cm}^{-1}$**  durch *Oligomere mit zyklischer Urethangruppe*

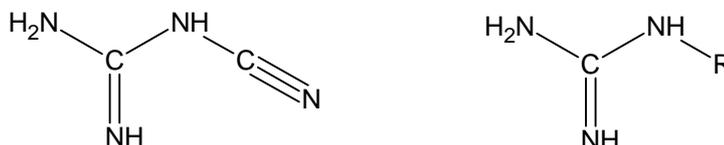


Abb. 3-10. Amino-Imino-DDA (links) und seine Guanidineinheit (rechts)

Die Abb. 3-11 und 3-12 zeigen den oberen Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP im Vergleich zum IR-ATR-Spektrum des DGEBA. Es sind folgende Unterschiede zu erkennen:

(II.1) **2 Nitrilbanden**

- (N-C≡N)-Streckschwingung bei  $2150\text{ cm}^{-1}$**  durch *gelöstes, nicht reagiertes Diamino-DDA* (vgl. Nr. I.2 und I.3a)
- Bande bei  $2187\text{ cm}^{-1}$**  durch Überlagerung von
  - (N-C≡N)-Streckschwingung bei  $2180\text{ cm}^{-1}$  durch *lineare Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA bzw. Amino-Imino-DDA* (vgl. Nr. I.2 und I.3a)
  - (N-C≡N)-Streckschwingung bei  $2197\text{ cm}^{-1}$  durch *gelöstes, nicht reagiertes Amino-Imino-DDA* (vgl. Nr. I.2 und I.3a)
  - (N-C≡N)-Streckschwingung bei  $2205\text{ cm}^{-1}$  durch *2-Cyanimido-Oxazolidin und dessen Derivate*

(II.2) **(NH<sub>2</sub>)- und (NH)-Streckschwingungen von 3100 cm<sup>-1</sup> bis 3400 cm<sup>-1</sup>** durch gelöste, nicht reagierte DDA-Tautomere und Oligomere mit primären und sekundären Aminogruppen (vgl. Nr. I.2 und I.3a)

(II.3) **Breite Bande der (OH)-Streckschwingung von 3100 cm<sup>-1</sup> bis 3600 cm<sup>-1</sup>** durch Oligomere mit Hydroxylgruppe in verschiedenen Umgebungen

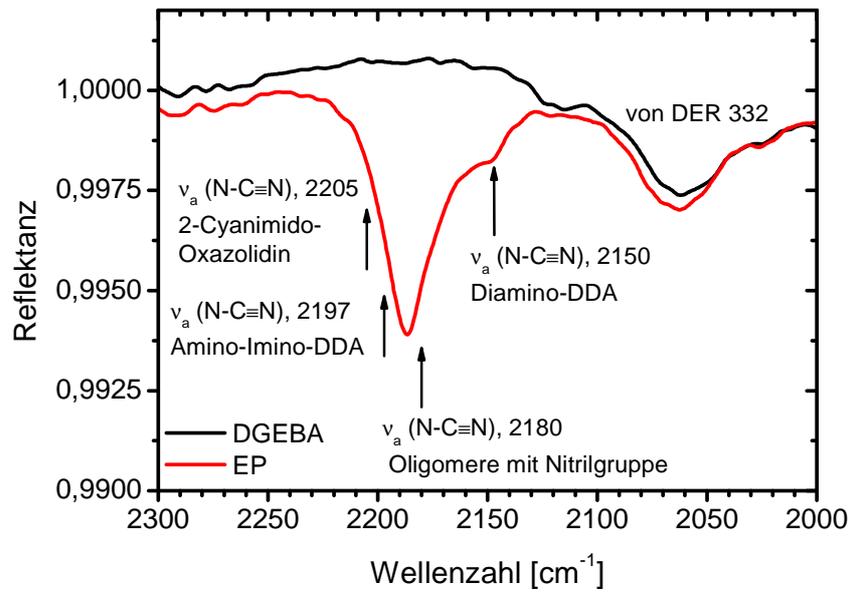


Abb. 3-11. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des DGEBA und des EP

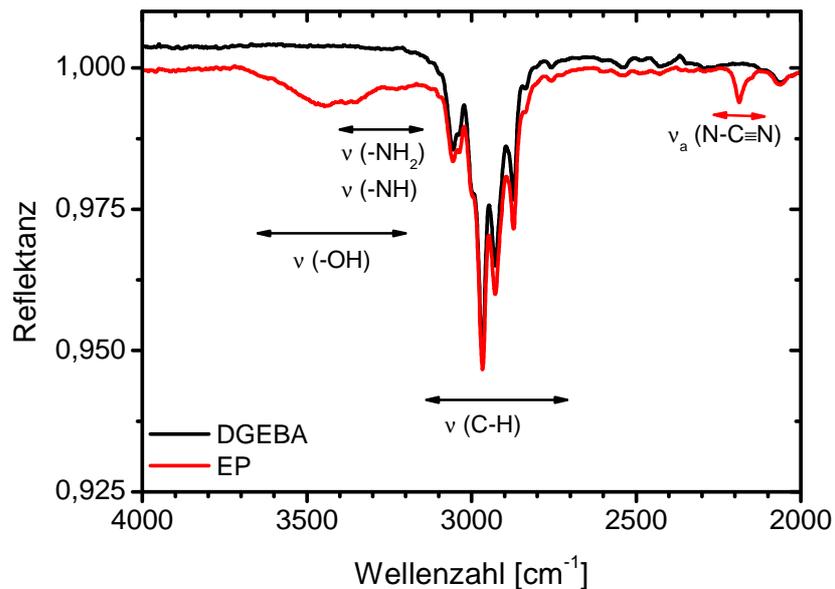


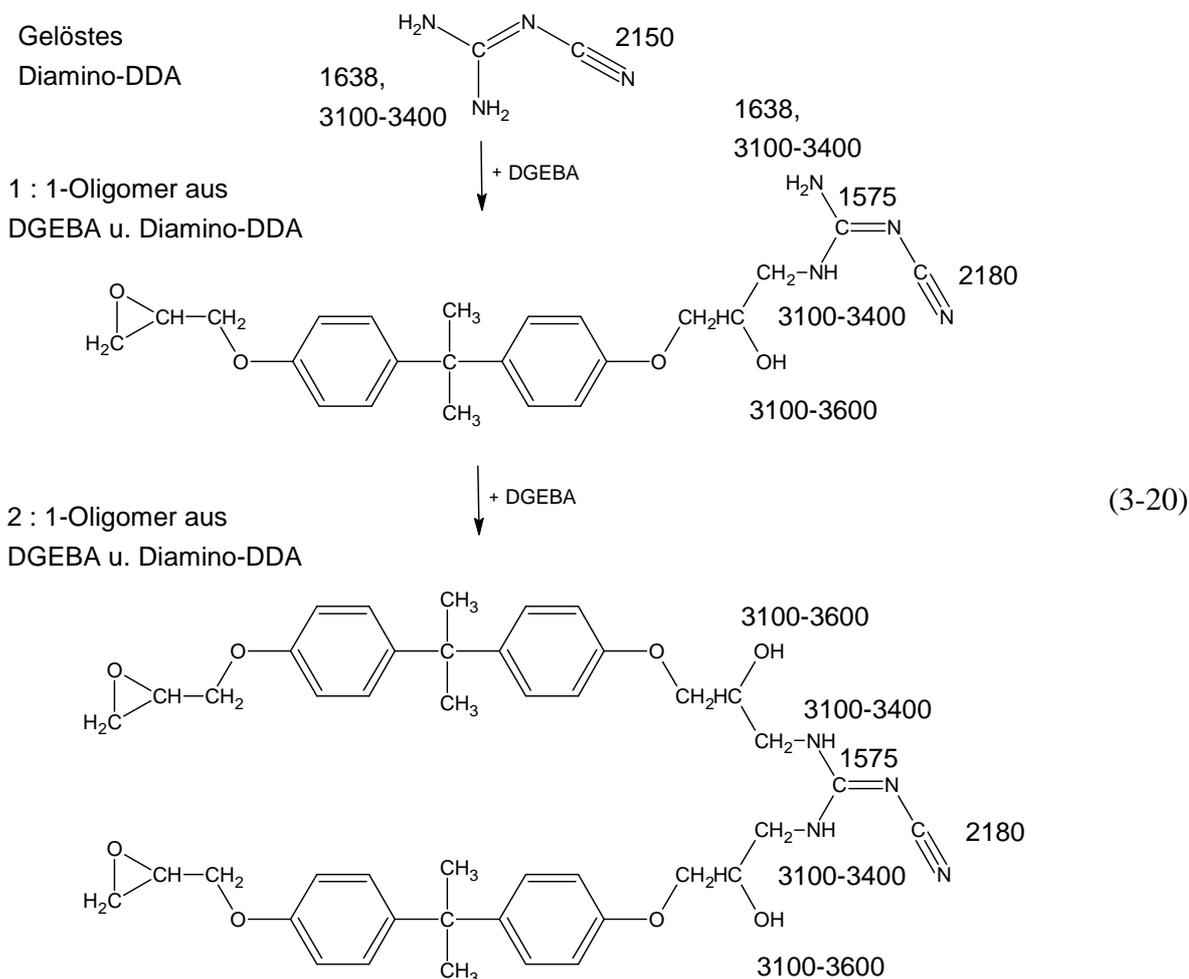
Abb. 3-12. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des DGEBA und des EP

Diese Spektrenbeschreibung zeigt, dass EP neben DGEBA und den gelösten, nicht reagierten DDA-Tautomeren Oligomere enthält, die primäre Amino-, Imidoester-, zyklische Urethan- und / oder Nitrilgruppen besitzen und / oder über Guanidineinheiten verfügen. Harnstoff- und lineare Urethangruppen kommen nicht vor, weil ihre  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden fehlen (Harnstoffgruppe:  $1690\text{ cm}^{-1} - 1710\text{ cm}^{-1}$  (lin.),  $1690\text{ cm}^{-1} - 1730\text{ cm}^{-1}$  (zykl.)); Urethangruppe:  $1690\text{ cm}^{-1} - 1730\text{ cm}^{-1}$ ). Daher laufen Harnstoff- und Urethanbildung nach *Saunders et al.*, *Zahir* und *Fata* nicht ab (Gl. 3-7, 3-8, 3-13 bis 3-15 und 3-19).

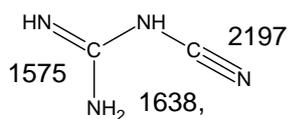
### 3.2.4 Reaktionsschema der Oligomerbildung

Aus den RP-HPLC-, ESI-MS- und IRS-Ergebnissen lässt sich für die Vorpolymerisation des DGEBA-DDA-Ansatzes folgendes **Reaktionsschema der Oligomerbildung** ableiten:

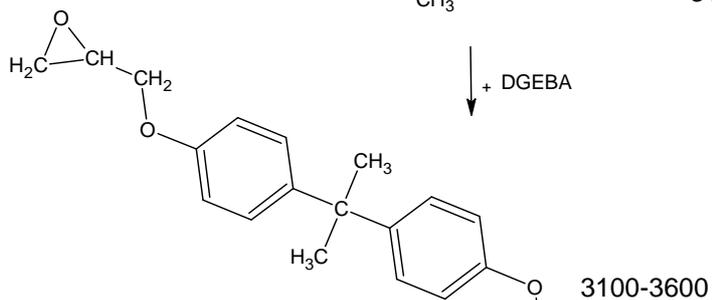
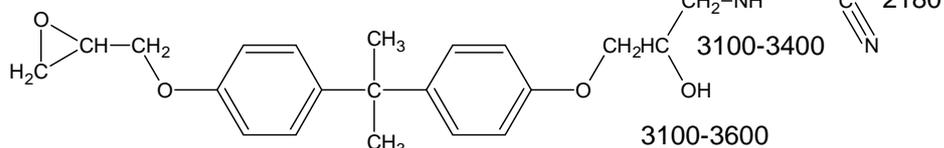
DDA löst sich während der Vorpolymerisation bei  $150\text{ °C}$  teilweise im DGEBA auf und liegt dann als Diamino- und als Amino-Imino-DDA vor, entsprechend dem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht. Von diesen beiden DDA-Tautomeren ausgehend, lassen Epoxid-Amin-Reaktionen ringschlussfähige 1 : 1- und 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und DDA entstehen (Gl. 3-20 und 3-21 mit IR-Banden der chemischen Strukturen).



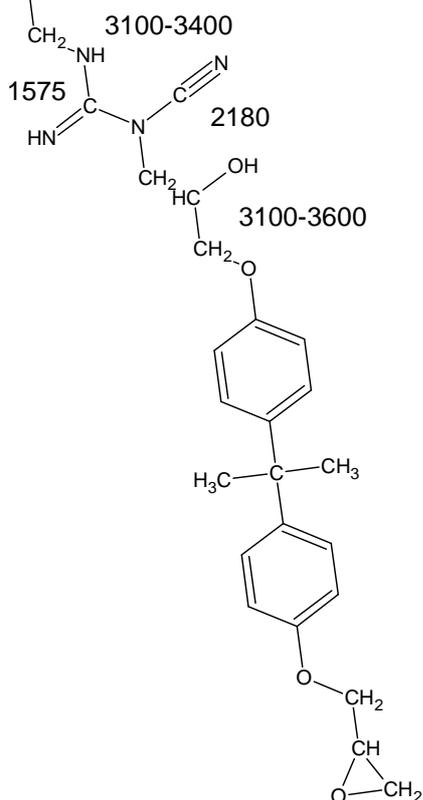
Gelöstes Amino-Imino-DDA



1 : 1-Oligomer aus DGEBA  
u. Amino-Imino-DDA



2 : 1-Oligomer aus DGEBA  
u. Amino-Imino-DDA

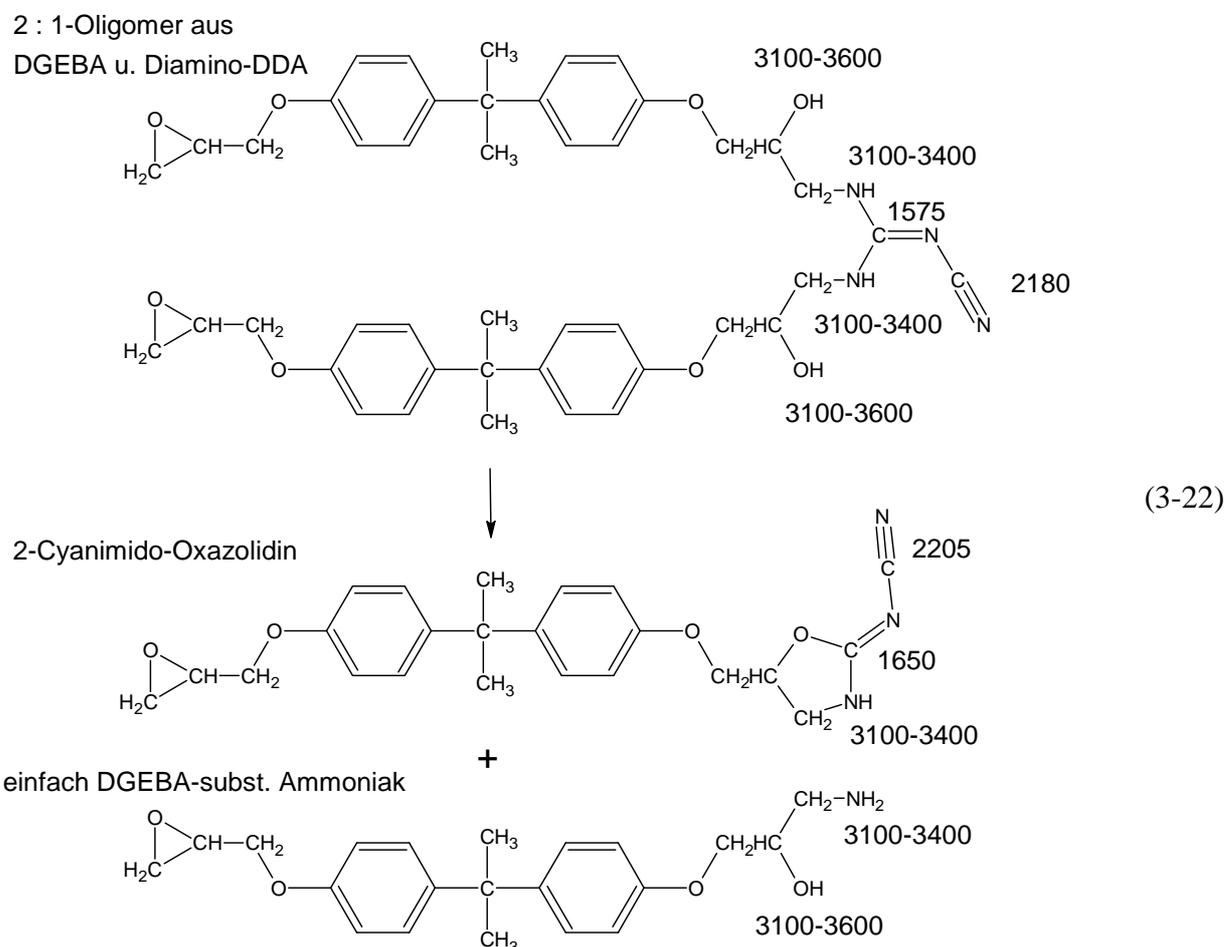


(3-21)

Die in den Gl. 3-20 und 3-21 gezeigten Oligomere besitzen eine Molmasse von 424,5 g / mol bzw. 764,9 g / mol und befinden sich in der HPLC-Fraktion Nr. 1 bzw. Nr. 4 (Tab. 3-2, S. 54). Sie verfügen über eine Guanidineinheit, eine Nitrilgruppe, ein bis zwei Hydroxylgrup-

pen und gegebenenfalls noch eine primäre Aminogruppe, passend zu den IRS-Ergebnissen (vgl. Abb. 3-8, 3-9, 3-11 und 3-12).

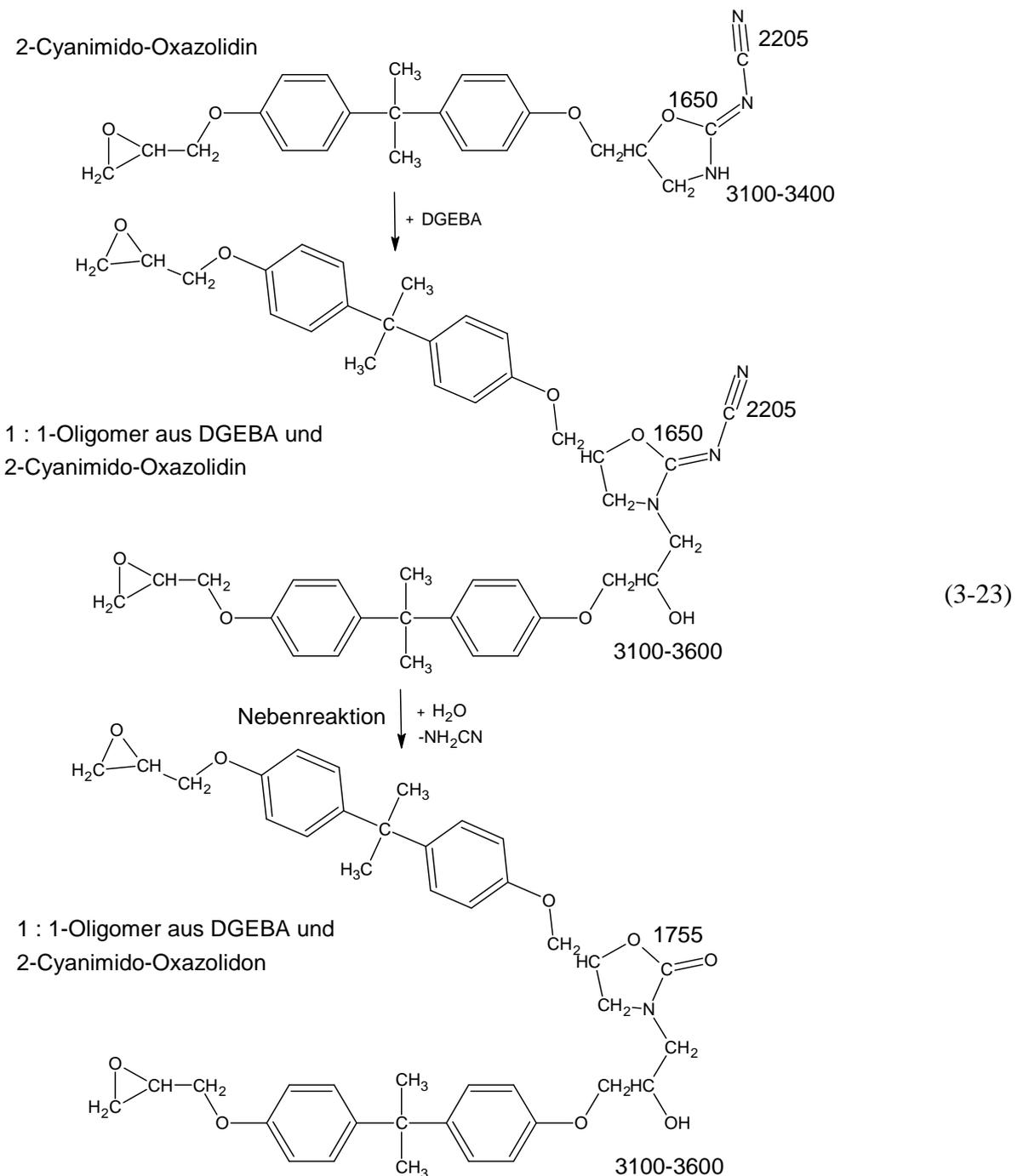
Die mit zwei aminischen Wasserstoffatomen versehenen 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA (Gl. 3-20) vollführen den intramolekularen Ringschluss nach *Gilbert et al.*, indem das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe das Kohlenstoffatom der substituierten Iminogruppe der DDA-Einheit nukleophil angreift (Gl. 3-22 mit IR-Banden der chemischen Strukturen). Die anschließende intramolekulare Protonenübertragung lässt 2-Cyanimido-Oxazolidin und einfach DGEBA-substituiertes Ammoniak entstehen, die zusammen über drei aminische Wasserstoffatome verfügen. Folglich erhöht der *Gilbert*-Ringschluss die Anzahl aminischer Wasserstoffatome um eins.



2-Cyanimido-Oxazolidin und DGEBA reagieren durch Epoxid-Amin-Reaktion zu einem 1 : 1-Oligomer (Gl. 3-23 mit IR-Banden der chemischen Strukturen), dessen Molmasse von 747,9 g / mol in der HPLC-Fraktion Nr. 4 nachgewiesen wird (Tab. 3-2, S. 54). Wie schon das 2-Cyanimido-Oxazolidin, verfügt auch dieses Oligomer über eine substituierte Imidoestergruppe ((C=NR)-Schwingung bei 1650 cm<sup>-1</sup>) und eine Nitrilgruppe, deren (N-C≡N)-Streckschwingung bei 2205 cm<sup>-1</sup> mit der (N-C≡N)-Streckschwingung des gelösten

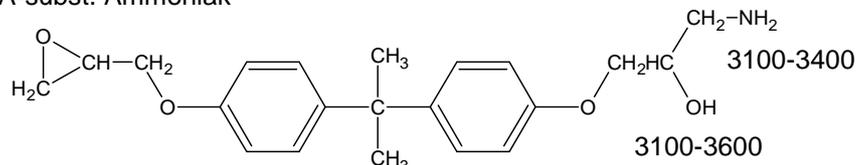
DDA und der (N-C≡N)-Strettschwingung linearer Oligomere eine gemeinsame, breite Bande bei  $2187\text{ cm}^{-1}$  bildet (vgl. Abb. 3-11).

Die 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin können unter Abspaltung von Cyanamid zu 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Oxazolidon hydrolysieren (Gl. 3-23). Das Reaktionsprodukt mit einer Molmasse von  $723,9\text{ g/mol}$  wird nämlich als HPLC-Fraktion Nr. 5 (Tab. 3-2, S. 54) und durch die charakteristische Bande seiner zyklischen Urethangruppe bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 3-9) nachgewiesen. Diese Hydrolyse ist aber als Nebenreaktion einzustufen, weil sie nur in Anwesenheit von Wasser abläuft, das aus der Atmosphäre stammt und als Verunreinigung in den Edukten enthalten ist.



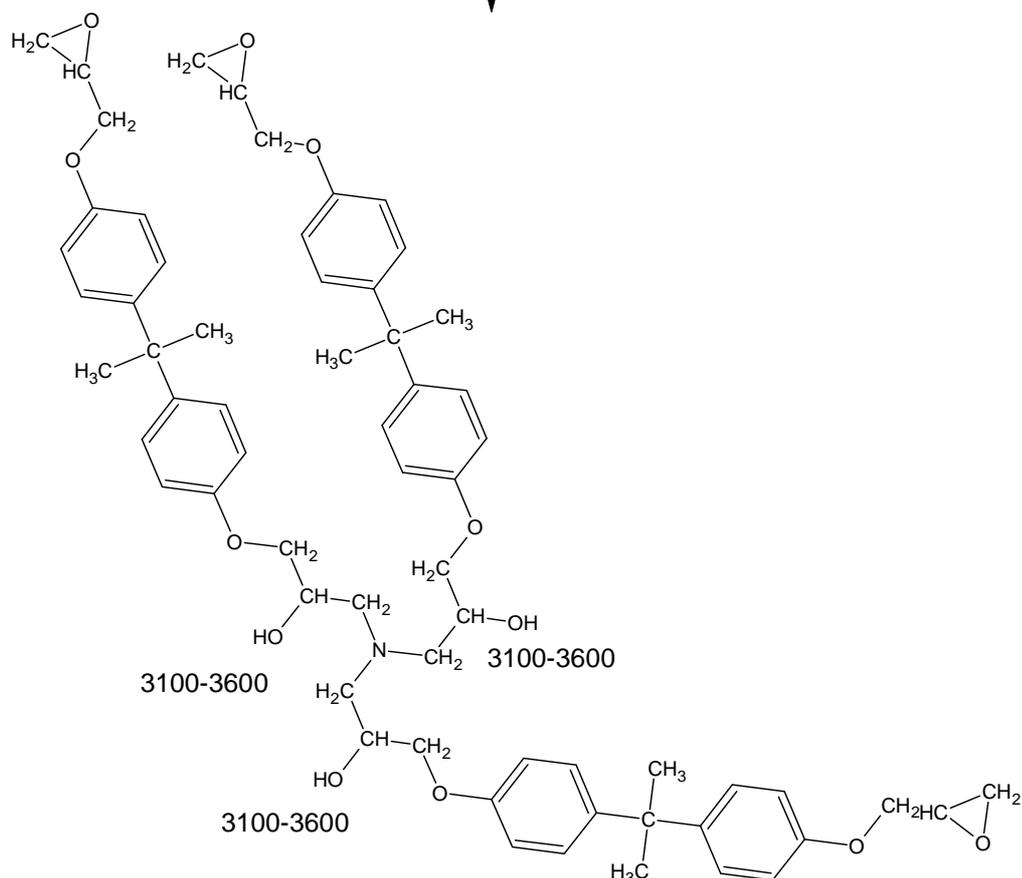
Das in Gl. 3-22 einfach DGEBA-substituierte Ammoniak wird durch Epoxid-Amin-Reaktionen über zweifach DGEBA-substituiertes Ammoniak (Molmasse von 697,9 g / mol in HPLC-Fraktion Nr. 2, Tab. 3-2, S. 54) zu dreifach DGEBA-substituiertem Ammoniak (Molmasse von 1038,3 g / mol in HPLC-Fraktion Nr. 6, Tab. 3-2) umgesetzt (Gl. 3-24).

einfach DGEBA-subst. Ammoniak



+ 2 DGEBA

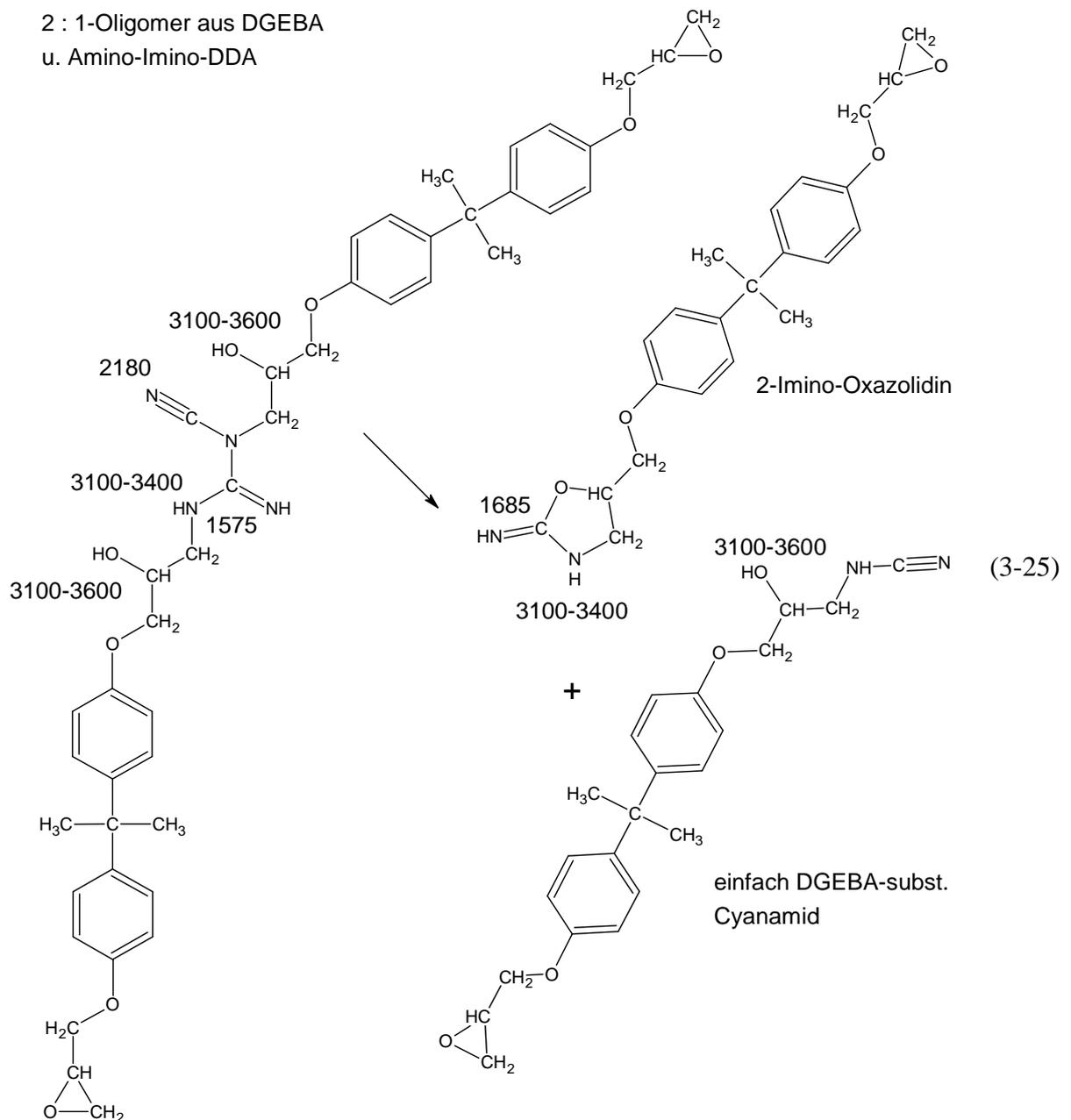
dreifach DGEBA-subst. Ammoniak



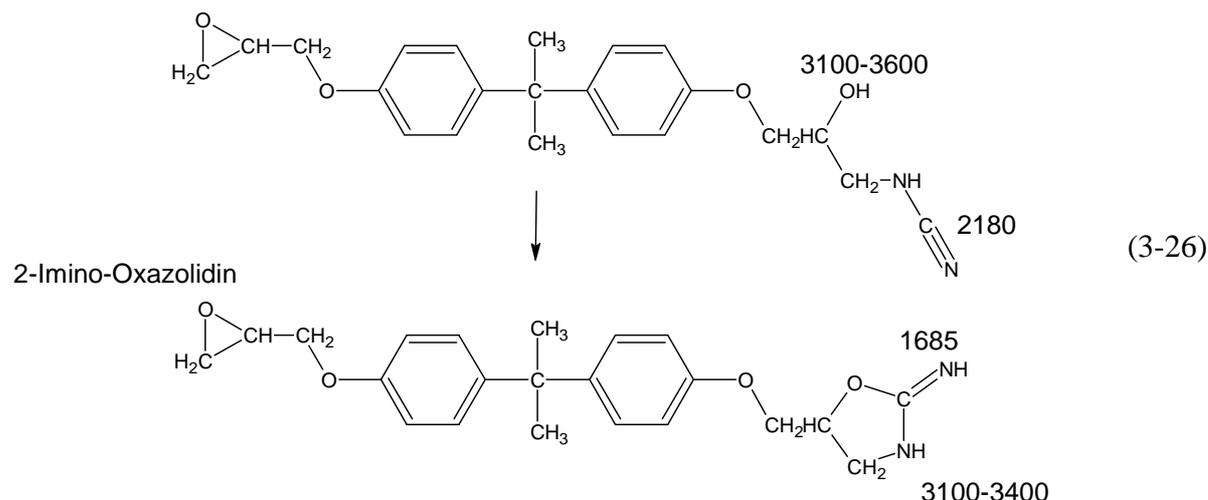
(3-24)

Der Nachweis des 2-Cyanimido-Oxazolidins (Gl. 3-22), dessen höhermolekularer Oligomere (Gl. 3-23) und des zwei- bzw. dreifach DGEBA-substituierten Ammoniaks (Gl. 3-24) bestätigt das Abläufen des *Gilbert-Reaktionsmechanismus* für das Diamino-DDA.

Die mit je einem aminischen und iminischen Wasserstoffatom versehenen 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Amino-Imino-DDA (Gl. 3-21) vollziehen den intramolekularen *Zahir*-Ringschluss, indem die Hydroxyl- und die Nitrilgruppe intramolekular reagieren (Gl. 3-25 mit IR-Banden der chemischen Strukturen). Es entstehen 2-Imino-Oxazolidin und einfach DGEBA-substituiertes Cyanamid. Letzteres ist ebenfalls *Zahir*-ringschlussfähig und kann zu 2-Imino-Oxazolidin reagieren (Gl. 3-26). Da jedes 2-Imino-Oxazolidin je ein aminisches und iminisches Wasserstoffatom besitzt, erhöht der zweimalige *Zahir*-Ringschluss die Anzahl aminischer und iminischer Wasserstoffe um zwei.

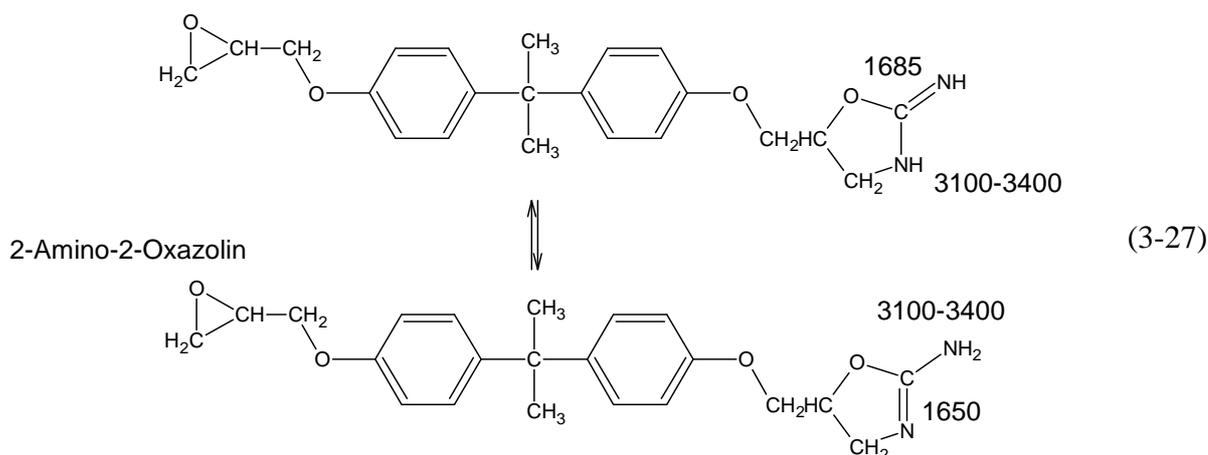


einfach DGEBA-subst. Cyanamid

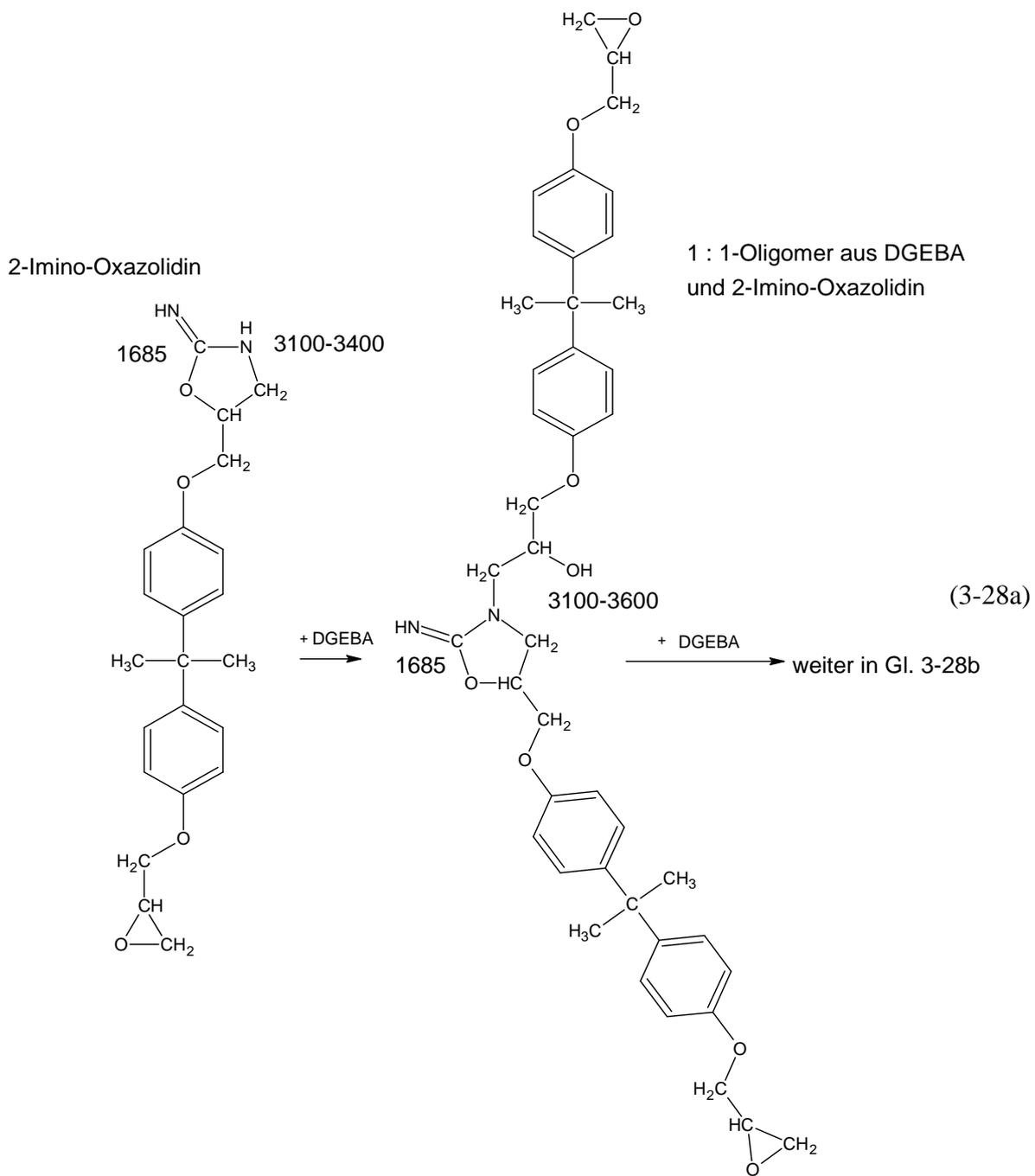


Das nach den Gl. 3-25 und 3-26 entstandene 2-Imino-Oxazolidin bildet mit 2-Amino-2-Oxazolin ein tautomeres Gleichgewicht (Gl. 3-27).

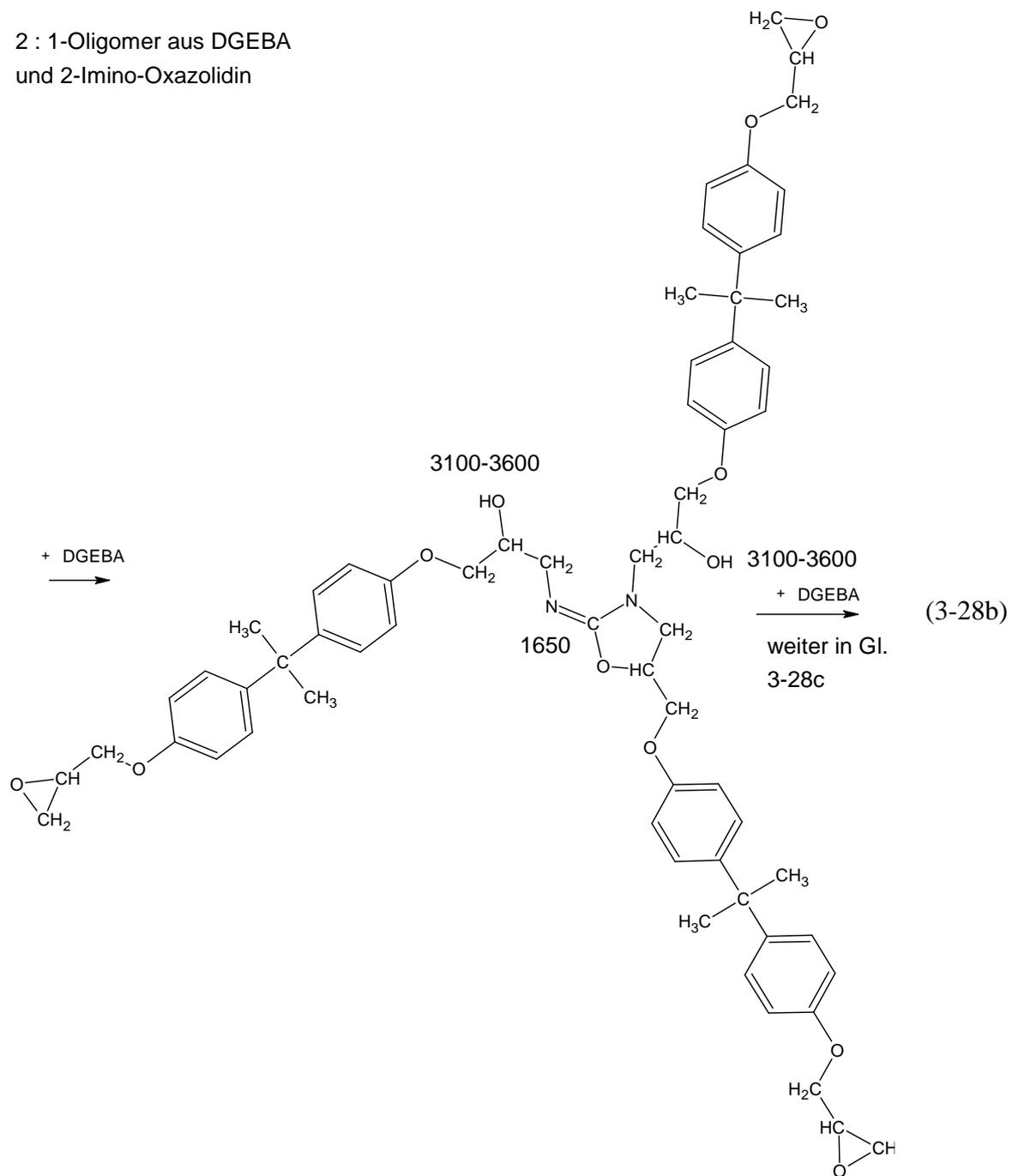
2-Imino-Oxazolidin

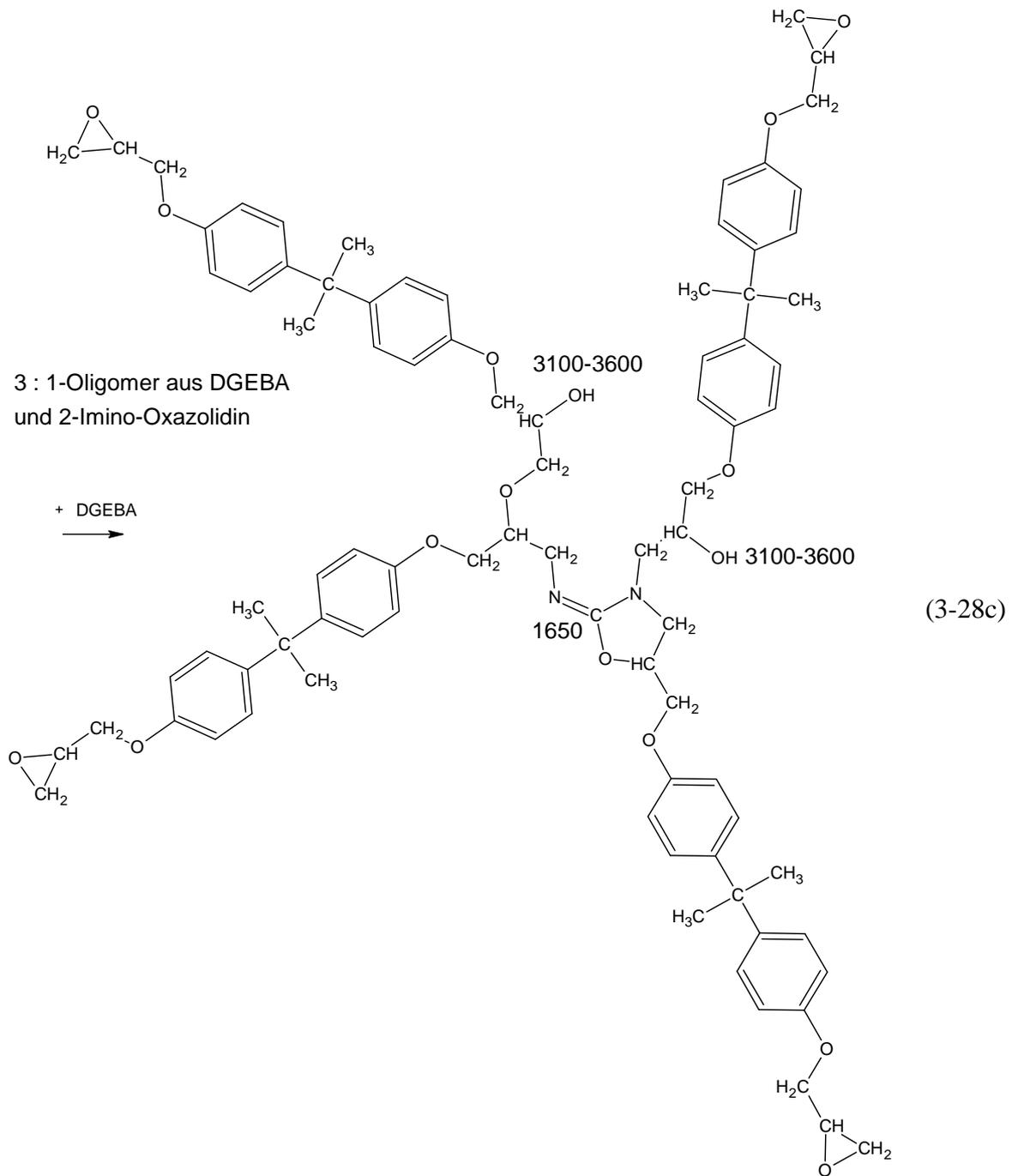


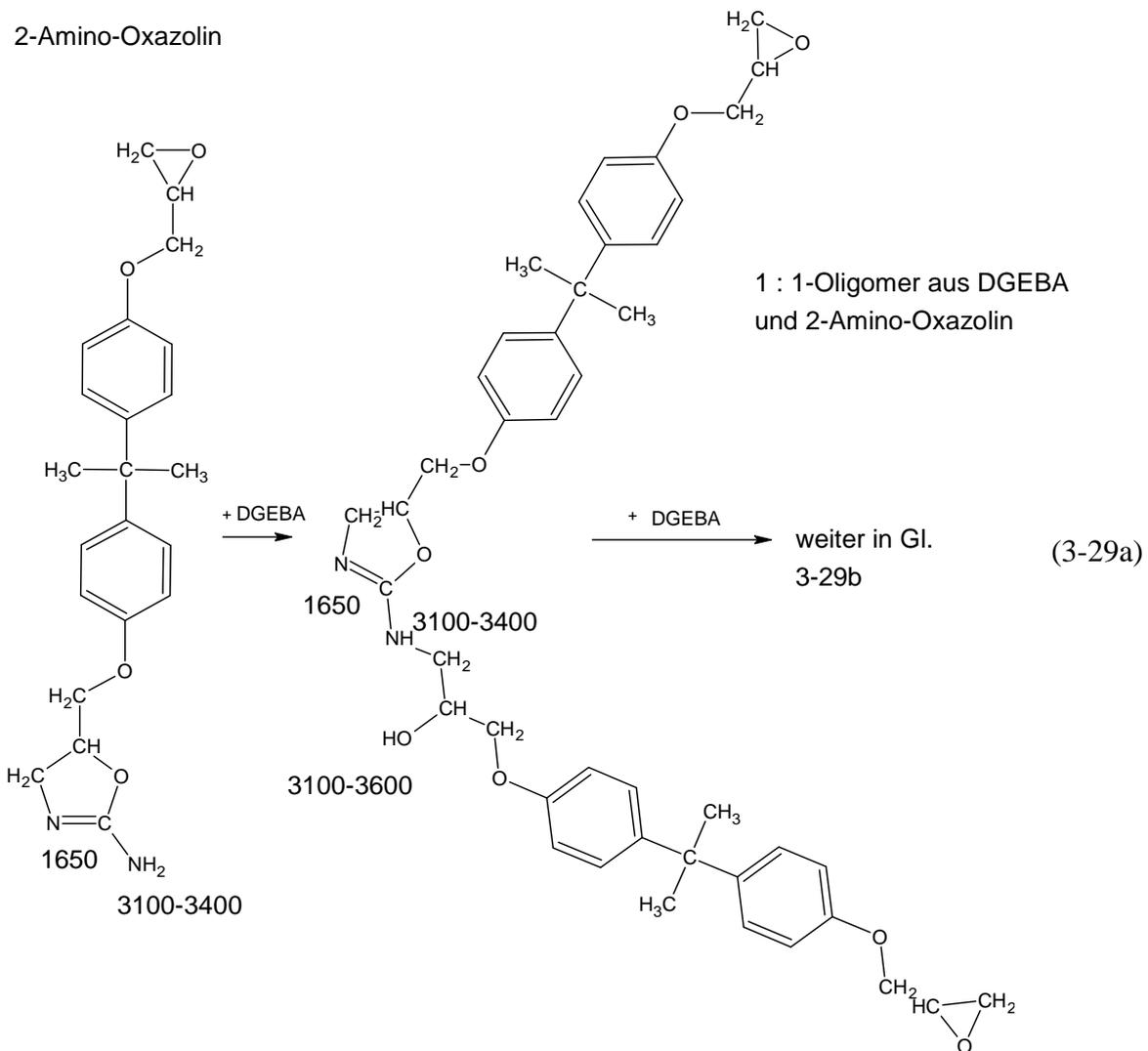
2-Imino-Oxazolidin wächst durch die Epoxid-Amin-Reaktion zu einem 1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin, durch die Epoxid-Imin-Reaktion zu einem 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin und durch die basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion zu einem 3 : 1-Oligomer (Gl. 3-28a-c mit IR-Banden der chemischen Strukturen). 2-Amino-2-Oxazolin vergrößert sich durch zweimalige Epoxid-Amin-Reaktion zu einem 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Amino-2-Oxazolin und durch die basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion zu einem 3 : 1-Oligomer (Gl. 3-29a-c). Beide 1 : 1-Oligomere besitzen eine Molmasse von 722,9 g / mol und sind Teil der HPLC-Fraktion Nr. 3 (Tab. 3-2, S. 54). Die Molmasse von 1063,3 g / mol, die sich den beiden 2 : 1-Oligomeren zuordnen lässt, wird in der HPLC-Fraktion Nr. 7 nachgewiesen. Die 3 : 1-Oligomere weisen eine Molmasse von 1403,7 g / mol auf und bilden die HPLC-Fraktion Nr. 8. Alle diese Oligomere besitzen zu den Ergebnissen passende IR-Banden (vgl. Abb. 3-8, 3-9, 3-11 u 3-12).



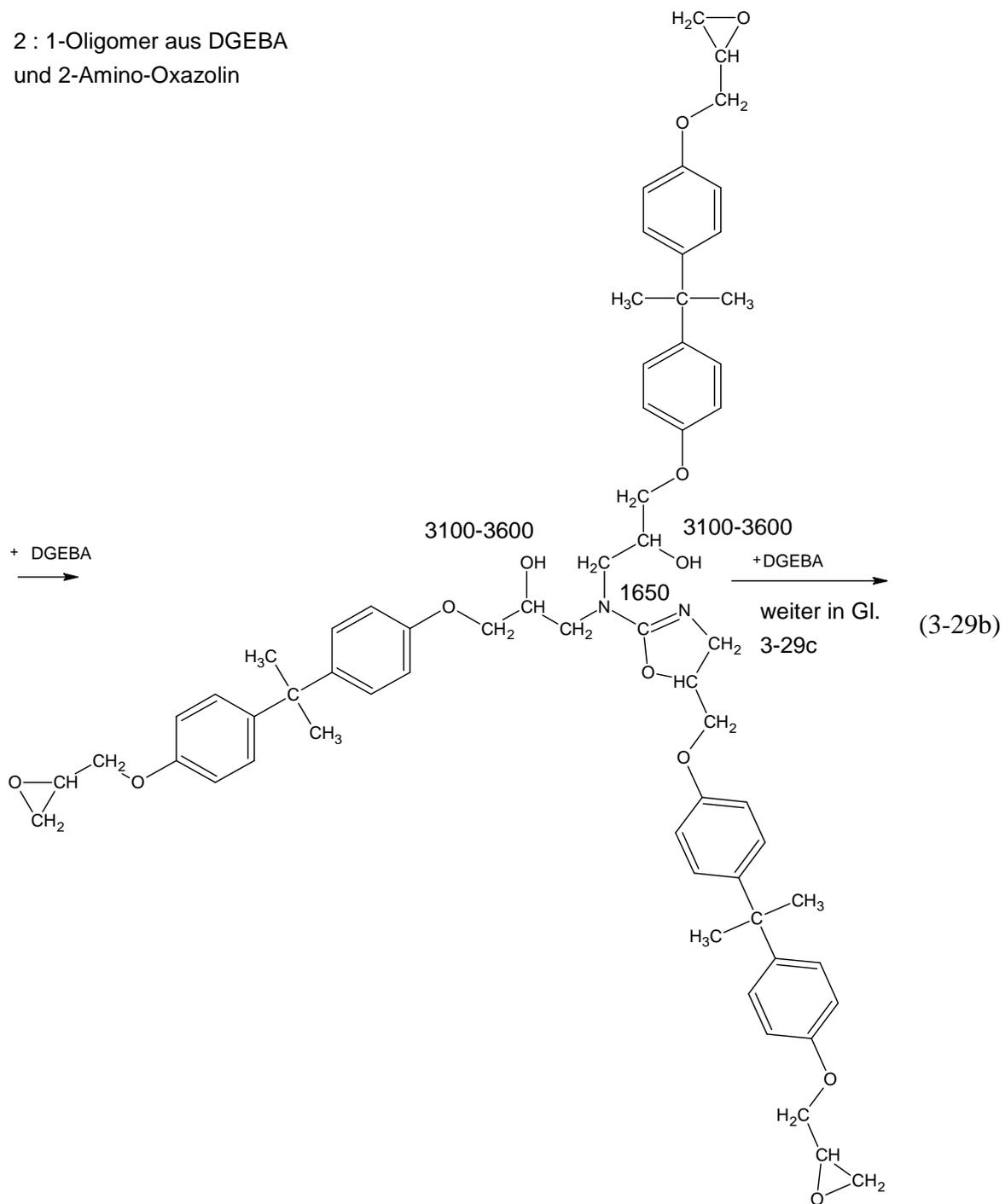
2 : 1-Oligomer aus DGEBA  
und 2-Imino-Oxazolidin

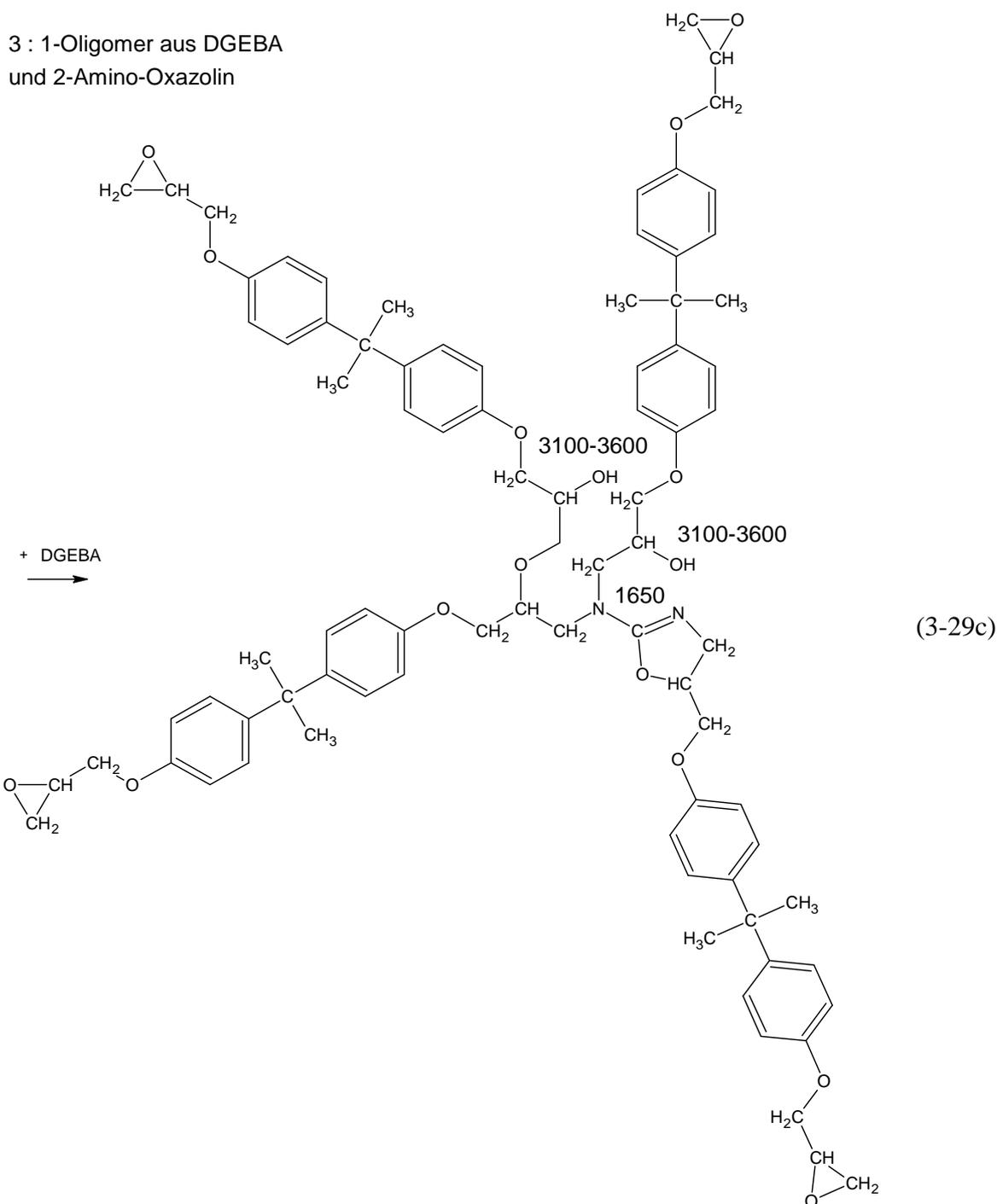






2 : 1-Oligomer aus DGEBA  
und 2-Amino-Oxazolin





**Der Nachweis von 2-Imino-Oxazolidin, 2-Amino-2-Oxazolin und deren Derivate (Gl. 3-25 bis 3-29) belegt das Ablaufen des Zahir-Mechanismus für Amino-Imino-DDA.** Harnstoff- und Urethanbildung werden nicht beobachtet (Gl. 3-13 bis 3-15).

*Die neuen Erkenntnisse für die Oligomerbildung im Anfangsstadium sind: Der Gilbert- und der Zahir-Reaktionsmechanismus laufen parallel ab (Gl. 3-20 bis 3-29). Der Saunders- und der Fata-Reaktionsmechanismus (Gl. 3-5, 3-7, 3-8, 3-18 und 3-19) finden dagegen nicht statt (Beweis auf S. 53 f. und S. 62).*

### 3.3 Inhomogenität des vorpolymerisierten Basissystems EP

Abb. 3-12 zeigt, dass DDA sich während der Vorpolymerisation nur teilweise löst. **Das übrig gebliebene, kristalline DDA liegt in Form kleiner DDA-Agglomerate (Durchmesser: 5 -20  $\mu\text{m}$ ) gleichmäßig verteilt in der Epoxidmatrix vor**, welche aus DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA und Oligomeren (Abschn. 3.2) besteht.

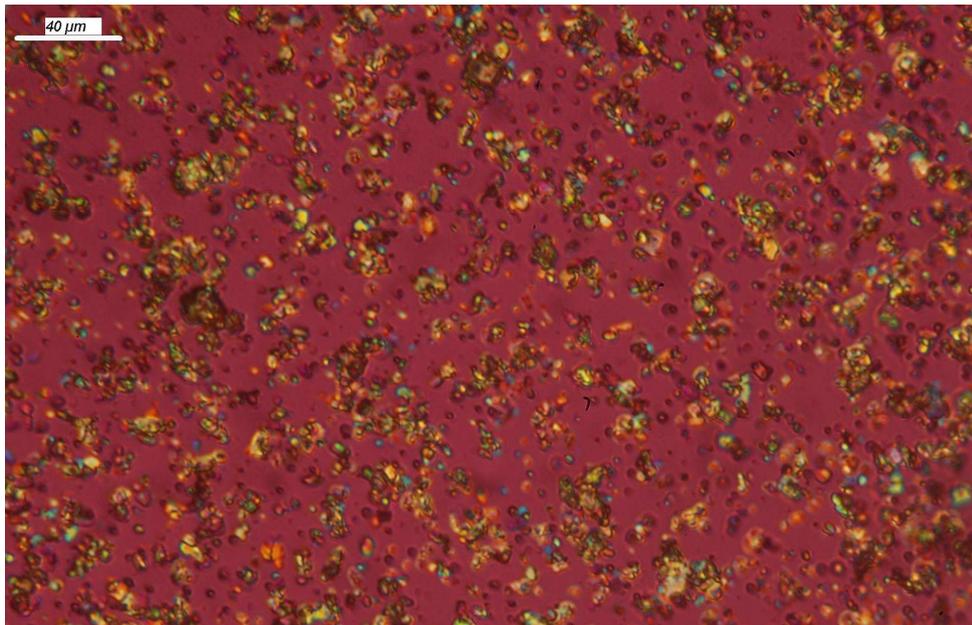


Abb. 3-12. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von EP (rot = isotrope Phase des EP, gelb-blau = doppelbrechende DDA-Kristalle)

### 3.4 Einfluss des spektroskopischen Oxiranumsatzes auf die Eigenschaften des EP

In dieser Dissertation werden fünf vorphosphorisierte Chargen benutzt, deren innerhalb der Vorgabe von  $(13 \pm 3) \%$  liegende spektroskopische Oxiranumsätze  $U_{EP}^{IR}$  leicht voneinander abweichen. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit dieser Chargen und der aus ihnen hergestellten EP-Modellsysteme ist es daher notwendig, den spektroskopischen Oxiranumsatz jeder Charge mittels IRS zu bestimmen (Abschn. 3.4.1) und den **Einfluss des Oxiranumsatzes auf die kalorischen und dielektrischen Eigenschaften des EP** mittels DSC und DES zu erfassen (Abschn. 3.4.2 und 3.4.3).

#### 3.4.1 Bestimmung des spektroskopischen Oxiranumsatzes mittels IRS

Die in Abschn. 3.2.3 beschriebenen Banden werden mit dem Spektren- und Auswertprogramm OPUS 6.0 quantitativ ausgewertet (Abschn. 9.1). Damit werden die Höhe  $I_{915}$  der Bande der Oxiranringe bei  $915 \text{ cm}^{-1}$  und die Höhe  $I_{1509}$  der Phenylenreferenzbande bei  $1509 \text{ cm}^{-1}$  erfasst. Daraus lassen sich die normierte Epoxidbandenhöhe  $I_{915}/I_{1510}$  des vorphosphorisierten oder gehärteten EP und die normierte Epoxidbandenhöhe  $I_{915}^0/I_{1510}^0$  des DGEBA-DDA-Ansatzes vor der Vorphosphorisation ermitteln, woraus  $U_{EP}^{IR}$  gemäß Gl. 3-30 hervorgeht. Dieser unterscheidet sich von dem tatsächlichen chemischen Umsatz [54]. Als Maß für den Reaktionsfortschritt zieht man  $U_{EP}^{IR}$  dennoch heran, da Unterschiede im  $U_{EP}^{IR}$  sich in der Netzwerkknotendichte niederschlagen.

$$U_{EP}^{IR} = \left( 1 - \frac{\frac{I_{915}}{I_{1509}}}{\frac{I_{915}^0}{I_{1509}^0}} \right) \cdot 100\% \quad (3-30)$$

Tab. 3-3 zeigt, dass die Chargen sich in zwei  $U_{EP}^{IR}$ -Gruppen einordnen lassen. Höherer  $U_{EP}^{IR}$  bedeutet höhere Konzentration der in Abschn. 3.2 gefundenen Oligomere, was sich nicht nur in den Eigenschaften des vorphosphorisierten EP auswirken kann, sondern auch bei der Heißhärtung und in den Eigenschaften des ausgehärteten EP. Davon sind natürlich auch alle EP-Modellsysteme betroffen, weshalb die jeweilige Charge immer genannt wird.

Tab. 3-3. Spektroskopische Oxiranumsätze für die verwendeten Chargen

Charge	A	B	C	D	E
Herstellungsdatum	25.10.2007	19.2.2008	6.10.2008	14.4.2009	15.1.2010
$U_{EP}^{IR}$	15	11	12	12	14

### 3.4.2 Kalorische Eigenschaften

Die kalorischen Eigenschaften des DGEBA und der vorpolymerisierten Chargen vor der Lagerung bzw. Heißhärtung werden im ersten und zweiten Heizlauf des Temperatur-Zeit-Programms der DSC erfasst (Abschn. 2.3.2), um Vergleichswerte für die Untersuchung des EP mit Beschleuniger, Zeolithen und Modulen zu erhalten (Abschn. 4.1.6, 4.2.4 und 4.3.3).

Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  und  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven des ersten Heizlaufes der Charge A sind in den Abb. 3-13 und 3-14 dargestellt.

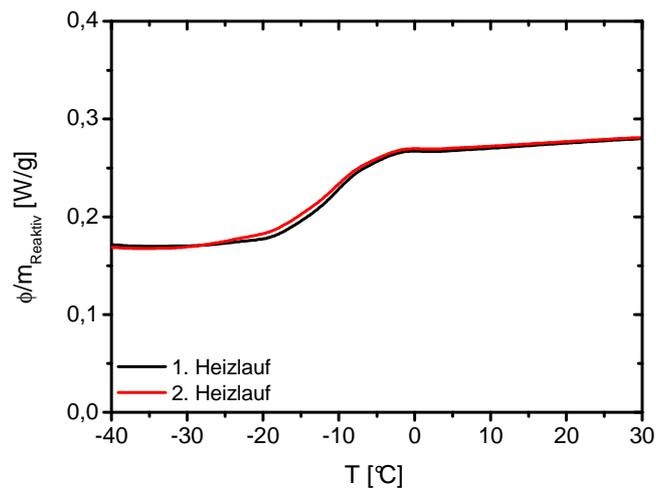


Abb. 3-13. MDSC:  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven des 1. und 2. Heizlaufes des Basissystems EP (Charge A)

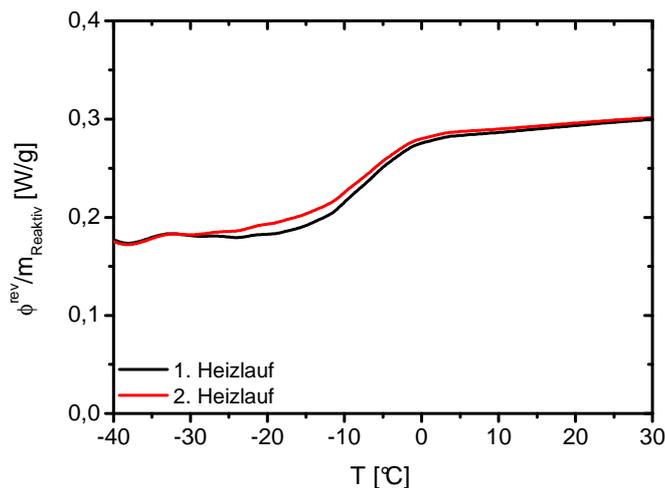


Abb. 3-14. MDSC:  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven des 1. und 2. Heizlaufes des Basissystems EP (Charge A)

Die Chargen zeigen gegenüber DGEBA einen leichten, vorpolymerisationsbedingten  $T_g$ -Anstieg (Tab. 3-4 und 3-5). Eine Aufspaltung in einen vom DGEBA stammenden und einen

von den Oligomeren stammenden Glasübergang findet nicht statt. Beim Vergleich der Chargen A und E mit B, C und D erkennt man einen breiten Glasübergang (Tab.n 3-4 und 3-5), der im ersten Heizlauf keine  $U_{EP}^{IR}$ -Abhängigkeit zeigt. Im zweiten Heizlauf deutet sich mit zunehmendem  $U_{EP}^{IR}$  ein tendenzieller  $T_g$ -Anstieg an.

Tab. 3-4. Glasübergangstemperaturen  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 1. Heizlauf des DGEBA und der Chargen (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Charge	$U_{EP}^{IR}$ [%]	$T_{g,A}$ [°C ± K]	$T_g$ [°C ± K]	$T_{g,E}$ [°C ± K]	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$ [J/(g·K)]
DGEBA	0	-23 ± 1	-18 ± 1	-7 ± 5	0,070 ± 0,007
Charge A	15	-22 ± 2	-11 ± 2	5 ± 2	0,09 ± 0,02
Charge B	11	-21 ± 2	-12 ± 2	2 ± 2	0,09 ± 0,02
Charge C	12	-26 ± 4	-14 ± 3	6 ± 2	0,089 ± 0,006
Charge D	12	-24 ± 5	-14 ± 1	6 ± 1	0,086 ± 0,006
Charge E	14	-24 ± 3	-10 ± 1	5 ± 3	0,090 ± 0,006

Tab. 3-5. Glasübergangstemperaturen  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 2. Heizlauf des DGEBA und der Chargen (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Charge	$U_{EP}^{IR}$ [%]	$T_{g,A}$ [°C ± K]	$T_g$ [°C ± K]	$T_{g,E}$ [°C ± K]	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$ [J/(g·K)]
DGEBA	0	-23 ± 2	-18 ± 1	-7 ± 2	0,068 ± 0,004
Charge A	15	-22 ± 2	-11 ± 2	5 ± 2	0,09 ± 0,02
Charge B	11	-22 ± 2	-13 ± 2	6 ± 2	0,09 ± 0,02
Charge C	12	-27 ± 3	-14 ± 3	5 ± 1	0,089 ± 0,002
Charge D	12	-26 ± 3	-13 ± 1	6 ± 3	0,09 ± 0,01
Charge E	14	-22 ± 4	-10 ± 2	6 ± 4	0,089 ± 0,002

### 3.4.3 Dielektrische Eigenschaften

Um den  $U_{EP}^{IR}$ -Einfluss auf die molekulare Bewegungen zu erfassen, werden die dielektrischen Eigenschaften der Chargen A, C und D vor der Lagerung bzw. Heißhärtung mit der DES charakterisiert (Abschn. 2.3.3). Dies umfasst die  $\beta$ - /  $\gamma$ -Nebenrelaxation und den dynamischen Glasübergang, auch  $\alpha$ -Relaxation genannt. Auf diese Weise erhält man Vergleichswerte für die Untersuchung des EP im Kontakt mit Beschleuniger, Zeolithen und Modulen

(Abschn. 4.1.7, 4.2.5 und 4.3.4). Die Diskussion des dielektrischen Verhaltens während der Heißhärtung erfolgt in Abschn. 6.2.

Die Abb. 3-15 und 3-16 zeigen repräsentative  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven des ersten Heizlaufes der DES-Temperaturabtastung (Abschn. 2.3.3) der Charge C. Den dynamischen **Glasübergang**, an dem kooperative Bewegungen auftauen und damit in DGEBA, DDA und Oligomeren verankerte Dipole sich im elektrischen Feld ausrichten können, erkennt man **anhand eines stufenförmigen  $\epsilon'$ -Anstieges und eines lokalen  $\epsilon''$ -Maximums**. Eine Aufspaltung in einen von DGEBA stammenden und einen von den Oligomeren stammenden, dynamischen Glasübergang findet nicht statt. Der anschließende  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Anstieg, der sich während des Aufheizens auf 170 °C vollzieht, führt zu sehr hohen  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Werten, die von der Fachliteratur nicht erwähnt werden. Dieser Befund wird in Abschn. 6.2.4 im Zuge der Untersuchung des effizienten Aushärtens ausführlich diskutiert.

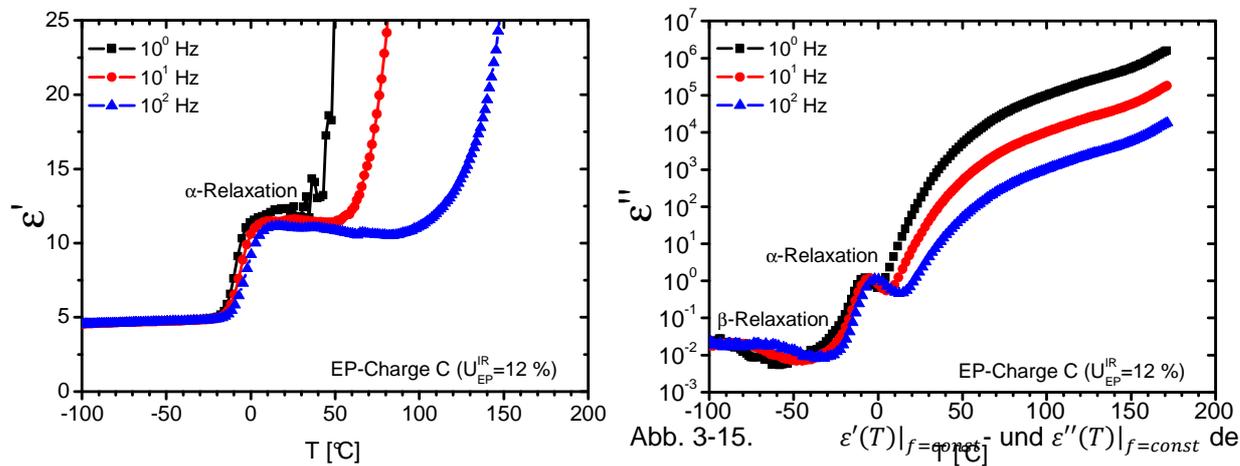


Abb. 3-15.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\epsilon''(T)|_{f=const}$  der Charge C

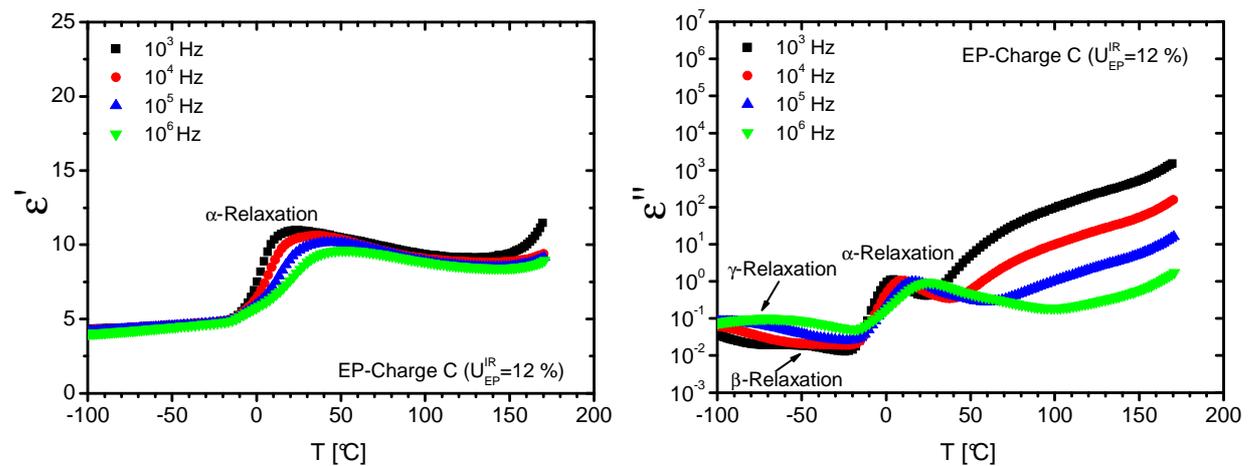


Abb. 3-16.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$  u.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$  der Charge C für 10<sup>3</sup> Hz, 10<sup>4</sup> Hz, 10<sup>5</sup> Hz und 10<sup>6</sup> Hz

Die dynamische Glasübergangstemperatur  $T_\alpha$  der Charge C verschiebt sich mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen (Abb. 3-17 und Tab. 3-6 bis 3-8). Diese Verschiebung

resultiert daraus, dass die Dipole bei höheren Frequenzen größerer Beweglichkeit bedürfen, um sich im angelegten Wechselfeld auszurichten, was eine höhere thermische Energie erfordert. Des Weiteren beobachtet man mit wachsender Frequenz die Abnahme der  $\Delta\varepsilon'_{Reaktiv}(f)$ -Kennwerte, was anzeigt, dass EP sich jenseits des dynamischen Glasüberganges viskoelastisch verhält. Für Charge C stellt man diesen systematischen Abfall mit wachsender Frequenz nicht fest, weil die Werte zu stark streuen.

Gegenüber der Charge A zeigen die Chargen C und D gleiches Verhalten, d.h. Unterschiede bzgl. der dynamischen Glasübergangstemperaturen zwischen den Chargen A, C und D bestehen aus Sicht der DES nicht, analog zum ersten DSC-Heizlauf (Abschn. 3.4.2).

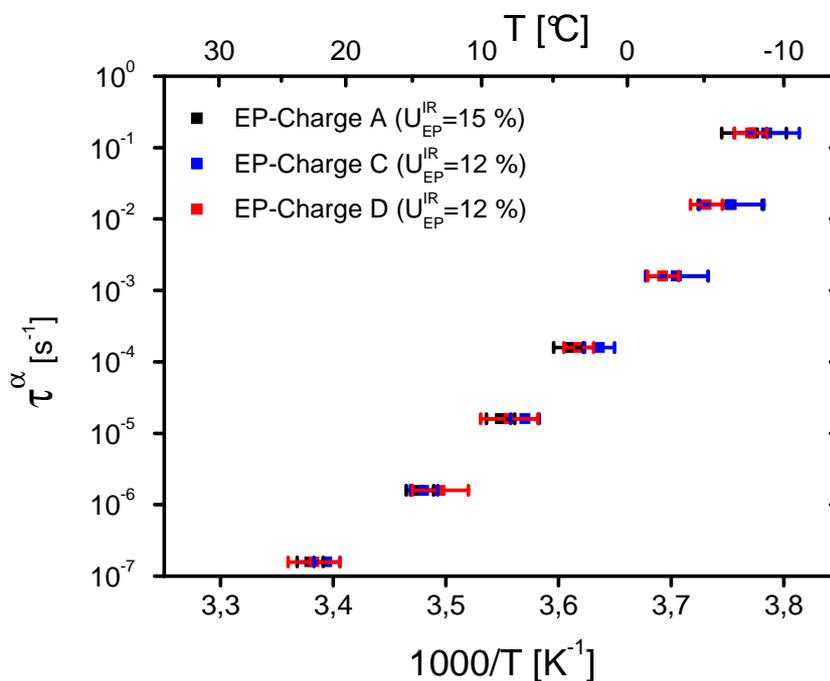


Abb. 3-17. Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxation der Chargen A, C und D

Tab. 3-6. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabstufung der Charge A ( $U_{EP}^{IR} = 15\%$ ) (Mittelwert und Größtfehler über vier Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-26 \pm 4$	$-8 \pm 2$	$9 \pm 3$	$6,6 \pm 1,0$
$10^1$	$-34 \pm 11$	$-7 \pm 2$	$15 \pm 3$	$6,3 \pm 1,3$
$10^2$	$-28 \pm 4$	$-3 \pm 2$	$21 \pm 3$	$5,7 \pm 0,8$
$10^3$	$-29 \pm 7$	$4 \pm 1$	$38 \pm 1$	$5,5 \pm 0,7$
$10^4$	$-30 \pm 6$	$9 \pm 1$	$44 \pm 4$	$5,1 \pm 1,4$
$10^5$	$-28 \pm 8$	$15 \pm 1$	$47 \pm 10$	$4,4 \pm 1,4$
$10^6$	$-28 \pm 3$	$23 \pm 1$	$57 \pm 7$	$4,5 \pm 1,4$

Tab. 3-7. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabstufung der Charge C ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ ) (Mittelwert und Größtfehler über vier Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-31 \pm 1$	$-9 \pm 2$	$6 \pm 1$	$6,2 \pm 0,8$
$10^1$	$-36 \pm 7$	$-7 \pm 2$	$12 \pm 1$	$6,0 \pm 0,8$
$10^2$	$-32 \pm 4$	$-3 \pm 3$	$20 \pm 6$	$5,7 \pm 0,7$
$10^3$	$-34 \pm 6$	$2 \pm 2$	$37 \pm 16$	$6,1 \pm 0,8$
$10^4$	$-39 \pm 17$	$7 \pm 1$	$46 \pm 17$	$5,9 \pm 0,7$
$10^5$	$-34 \pm 7$	$14 \pm 3$	$55 \pm 14$	$5,6 \pm 0,7$
$10^6$	$-31 \pm 3$	$22 \pm 1$	$63 \pm 16$	$5,2 \pm 0,8$

Tab. 3-8. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabstufung der Charge D ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ ) (Mittelwert und Größtfehler über vier Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-27 \pm 4$	$-8 \pm 1$	$7 \pm 1$	$7,2 \pm 0,8$
$10^1$	$-37 \pm 7$	$-5 \pm 1$	$9 \pm 1$	$6,9 \pm 0,8$
$10^2$	$-34 \pm 10$	$-2 \pm 1$	$16 \pm 4$	$6,6 \pm 0,7$
$10^3$	$-38 \pm 21$	$3 \pm 1$	$25 \pm 11$	$6,2 \pm 0,7$
$10^4$	$-36 \pm 14$	$8 \pm 2$	$40 \pm 16$	$5,9 \pm 0,6$
$10^5$	$-32 \pm 7$	$13 \pm 2$	$52 \pm 10$	$5,6 \pm 0,3$
$10^6$	$-30 \pm 3$	$23 \pm 2$	$65 \pm 13$	$5,3 \pm 0,3$

In den  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der Charge C beobachtet man bei tiefen Temperaturen die  **$\beta$ -Nebenrelaxation** mit niedrigen und mittleren Frequenzen und die  **$\gamma$ -Nebenrelaxation** mit mittleren und hohen Frequenzen (Abb. 3-18). Beide äußern sich als **weitere lokale  $\varepsilon''$ -Maxima**. Da die  $\gamma$ -Nebenrelaxation jedoch mit niedrigen Frequenzen nicht zu sehen ist, kommt die isotherme **Frequenzabtastung** der Chargen A, C und D gemäß Abschn. 2.3.3 zum Einsatz. In Abb. 3-18 sind repräsentative  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$ - und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$ -Kurven der Charge C dargestellt. Die Nebenrelaxationen erkennt man jeweils **anhand eines stufenförmigen  $\varepsilon'$ -Abfalls und eines  $\varepsilon''$ -Maximums**.

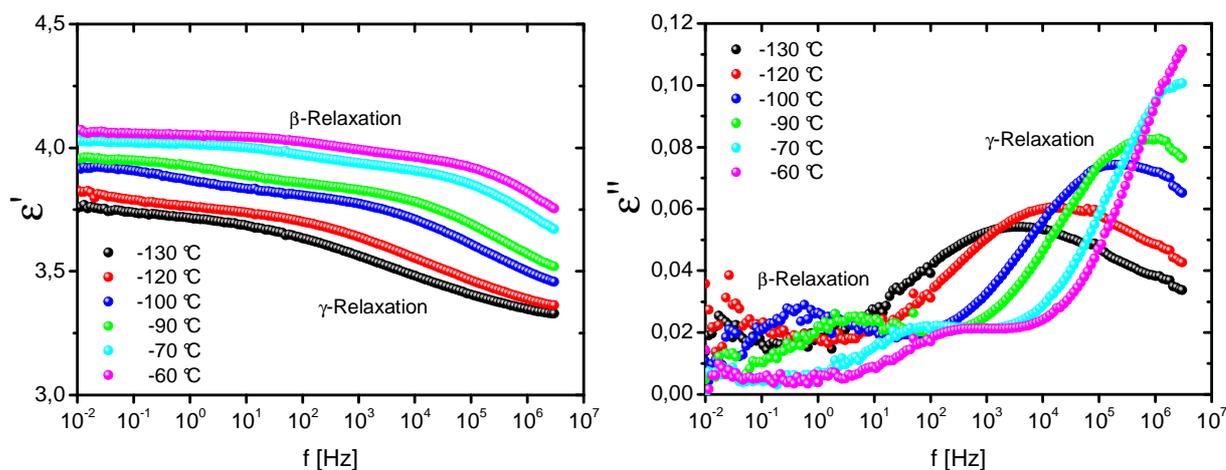


Abb. 3-18.  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$ - und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$  der Charge C für -130 °C, -120 °C, -100 °C, -90 °C, -70 °C und -60 °C

Wertet man die Nebenrelaxationen gemäß Abschn. 2.3.3 aus und stellt das Ergebnis im Arrheniusgraphen in Abb. 3-19 dar, zeigt sich folgender Befund:

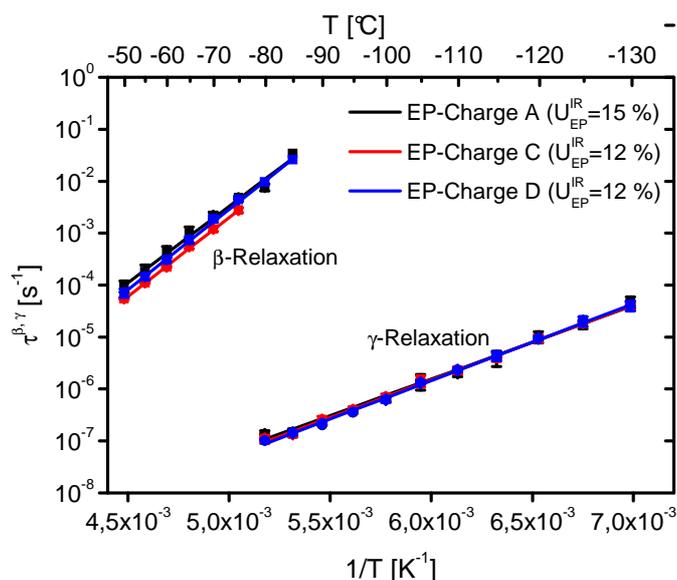


Abb. 3-19. Arrheniusgraph der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxation der Chargen A, C und D

Anhand der systematischen Verschiebung der Nebenrelaxationsgebiete mit abnehmender Temperatur zu niedrigen Frequenzen (Abb. 3-18 und 3-19) bzw. längeren Relaxationszeiten erkennt man, dass auch lokale Bewegungen infolge Temperaturabsenkung eingeschränkt werden. Diese **Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung** wird für Nebenrelaxationsgebiete typischerweise mit einer Arrheniusgerade angenähert (Gl. 3-31), wofür das Programm Origin Pro 8G benutzt wird. Die Steigung dieser Gerade im Arrheniusgraphen liefert für die Nebenrelaxationsgebiete jeder Probe die Relaxationszeit  $\tau_0^{\beta,\gamma}$  bei unendlich hoher Temperatur und die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^{\beta,\gamma}$ . Aus diesen Werten werden Mittelwert und Größtfehler berechnet (Tab. 3-9). Der Zusatz „scheinbar“ ist für die Aktivierungsenergie nötig, weil sie nicht direkt mit einer Barrierenhöhe der molekularen Konformationsänderung verknüpft ist.

$$\tau^{\beta,\gamma}(T) = \tau_0^{\beta,\gamma} \cdot e^{\frac{E_0^{\beta,\gamma}}{RT}} \quad (3-31)$$

Während  $\tau_0^{\beta,\gamma}$  das maximal mögliche Bewegungsvermögen beschreibt, ist  $E_0^{\beta,\gamma}$  ein Maß für die zur Anregung der lokalen Bewegungen aufzubringende Energie. Ein niedriger  $E_0^{\beta,\gamma}$ -Wert bedeutet, dass die lokalen Bewegungen der Dipole und damit die der Molekülsegmente thermisch leichter aktiviert werden können. Dies trifft nur auf  $E_0^\beta$  für die Charge A mit leicht höherem  $U_{EP}^{IR}$  zu (Tab. 3-9), obwohl man mit zunehmendem  $U_{EP}^{IR}$  eigentlich eine Erschwerung der lokalen Bewegungen erwartet. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Gestalt eines Oligomers eine Anordnung der umgebenden DGEBA-Moleküle erzwingt, in der der  $\beta$ -Relaxator des DGEBA und der in ein Oligomer eingebauten DGEBA-Einheit weniger stark behindert wird. Bei höherem  $U_{EP}^{IR}$ , also bei höherer Oligomerkonzentration, müssten mehr DGEBA-Moleküle diese Anordnung annehmen, und der  $\beta$ -Relaxator ließe sich leichter aktivieren. Um diesen Erklärungsansatz in zukünftigen Arbeiten zu überprüfen, sollte vorpolymerisierter EP mit verschiedenen  $U_{EP}^{IR}$  (z.B. 20 %, 25 % und 30 %) dielektrisch untersucht werden.

Tab. 3-9. Kennwerteder  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nebenrelaxation der Chargen A, C und D (Mittelwert und Größtfehler über vier Proben)

Charge	$\tau_0^\beta$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\beta$ [kJ / mol]	$\tau_0^\gamma$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\gamma$ [kJ / mol]
A ( $U_{EP}^{IR} = 15$ %)	15 $\pm$ 14	55 $\pm$ 2	3400 $\pm$ 7	28 $\pm$ 3
C ( $U_{EP}^{IR} = 12$ %)	1,4 $\pm$ 0,2	58 $\pm$ 1	3100 $\pm$ 1150	28 $\pm$ 1
D ( $U_{EP}^{IR} = 12$ %)	2 $\pm$ 1	60 $\pm$ 5	1700 $\pm$ 1100	29 $\pm$ 2

### 3.5 Zusammenfassung

In Kap. 3 wurden die mit RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen des vorpolymerisierten EP vorgestellt, die Oligomerbildung beschrieben und die kalorischen und dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst und mit ihnen Aussagen über die chemische Beschaffenheit und die molekulare Beweglichkeit des vorpolymerisierten EP hergeleitet.

#### *Chemische Beschaffenheit des vorpolymerisierten EP*

Die Vorphosphorisation bei 150 °C bewirkt, dass DDA sich im DGEBA teilweise löst und als Diamino- und als Amino-Imino-DDA vorliegt, entsprechend dem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht. Dieses in bisherigen Veröffentlichungen nicht beachtete Lösen schafft somit die Voraussetzung für die anschließende Oligomerbildung, weil es kristallines DDA in den Zustand überführt, in dem es für DGEBA zugänglich ist. Allerdings läuft dieser Prozess nicht vollständig ab:

**Kristalline DDA-Agglomerate bleiben in der Matrix ungelöst zurück.**

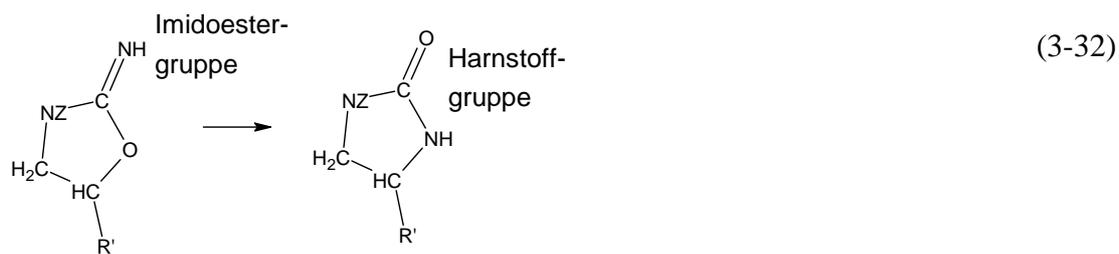
**Die Matrix selbst besteht aus viel unregiertem DGEBA, gelöstem, noch nicht reagiertem DDA und den Oligomeren, welche wie folgt entstehen:**

Das gelöste Diamino-DDA reagiert über seine beiden primären Aminogruppen mit DGEBA reagieren, so dass im vorpolymerisierten EP 1 : 1- und 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA vorliegen (Gl. 3-20, S. 63). Der anschließende *Gilbert*-Reaktionsmechanismus sorgt für das Vorkommen von 2-Cyanimido-Oxazolidin und 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin (Gl. 3-22 und 3-23, S. 65 f.) sowie für die Existenz DGEBA-substituierter Ammoniak (Gl. 3-24, S. 67).

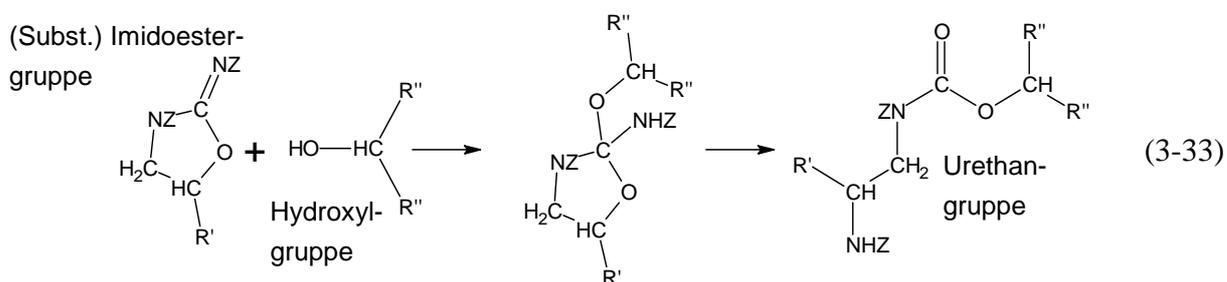
Das gelöste, bei hohen Temperaturen häufigere Amino-Imino-DDA kann über seine beiden Aminogruppen mit DGEBA zu 1 : 1- und 2 : 1-Oligomeren aus DGEBA und Amino-Imino-DDA reagieren (Gl. 3-21, S. 64). Der nachfolgende *Zahir*-Reaktionsmechanismus bewirkt die Entstehung von 2-Imino-Oxazolidin (Gl. 3-25 und 3-26, S. 68 f.), 2-Amino-2-Oxazolin (Gl. 3-27, S. 68) und höhermolekularen Oligomeren aus 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin und DGEBA (Gl. 3-28 und 3-29, S. 70 ff.).

***Gilbert*- und *Zahir*-Mechanismus laufen im System ohne Beschleuniger also parallel ab.**

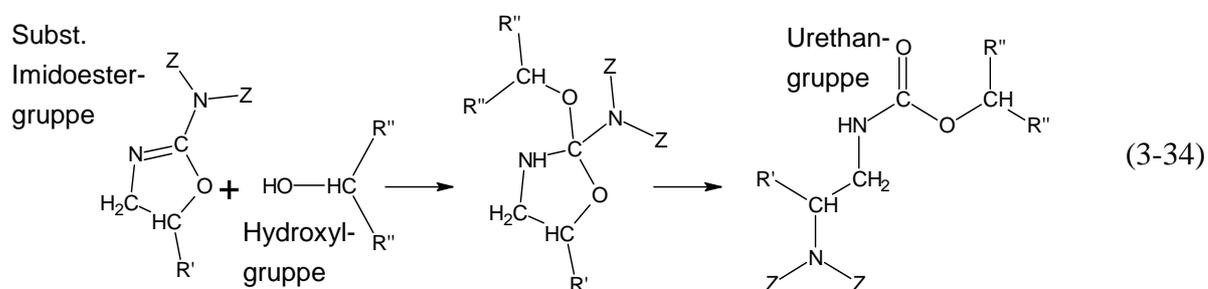
Zugleich bedeutet dies aber, dass in diesem Stadium der Oligomerbildung viele der in der Fachliteratur diskutierten Reaktionen nicht ablaufen. Zu ihnen zählen die Harnstoff- und Urethanbildung nach *Zahir* (Gl. 3-32 bis 3-34) sowie die Reaktionen nach *Saunders et al.* (Gl. 3-35 bis 3-37) und *Fata* (Gl. 3-38 und 3-39). Die entsprechenden Beweise befinden sich auf S. 53 f. und S. 62 (in Kombination mit S. 61 f.).



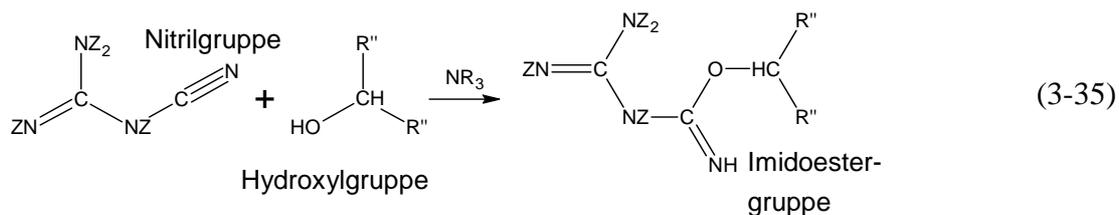
Gl. 3-32. Umlagerung der Imidoestergruppe des 2-Imino-Oxazolidins zur zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppe findet nicht statt. Z:= H oder R



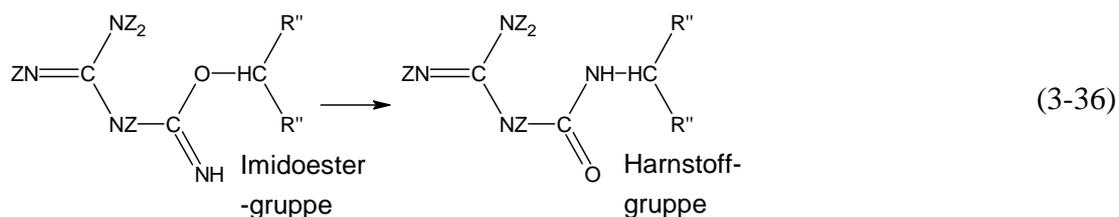
Gl. 3-33. Ringöffnende Reaktion von (substituierter) Imidoester- und Hydroxylgruppe für 2-Imino-Oxazolidin läuft nicht ab. Z:= H oder R



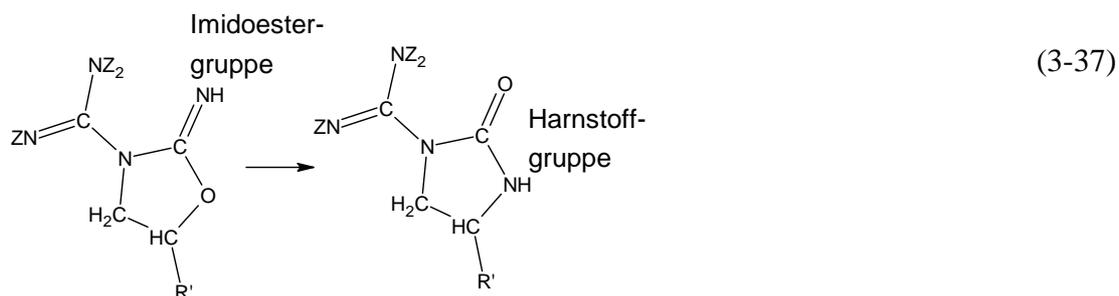
Gl. 3-34. Ringöffnende Reaktion von substituierter Imidoester- und Hydroxylgruppe für 2-Amino-2-Oxazolin läuft nicht ab. Z:= H oder R



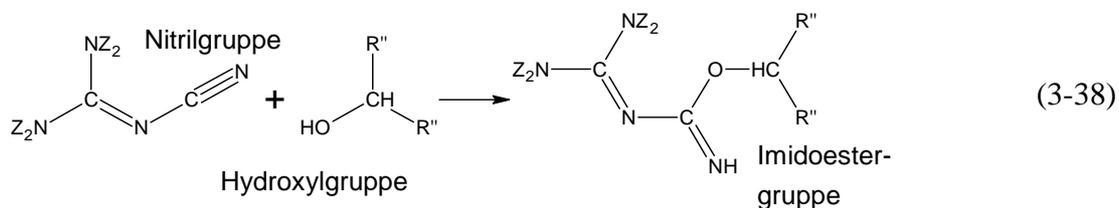
Gl. 3-35. Nitril- und Hydroxylgruppe bei Amino-Imino-DDA reagieren nicht. Z:= H oder R



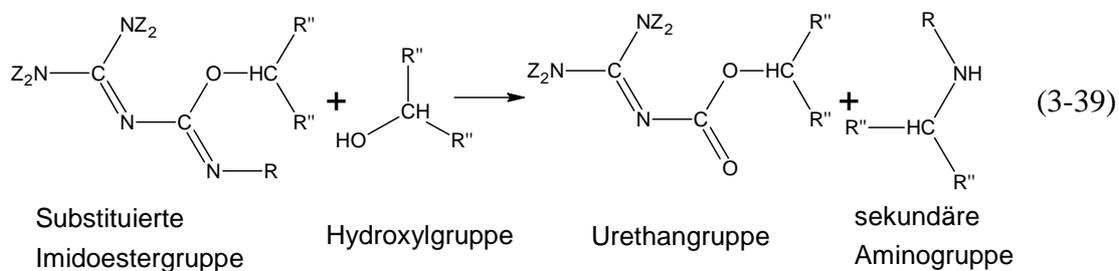
Gl. 3-36. Die Imidoestergruppe lagert nicht zur linear eingebundenen Harnstoffgruppe bei Amino-Imino-DDA. Z:= H oder R



Gl. 3-37. Umlagerung der Imidoestergruppe zur zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppe bei Amino-Imino-DDA läuft nicht ab. Z:= H oder R

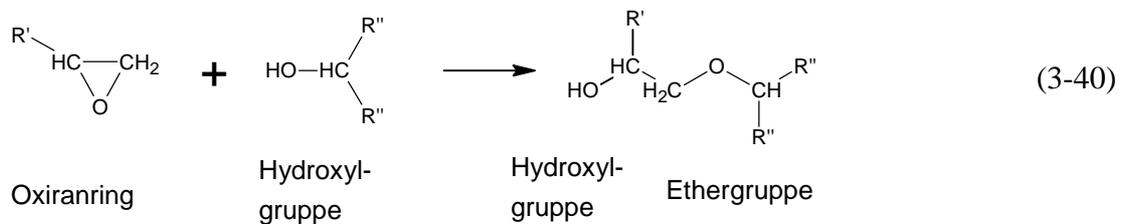


Gl. 3-38. Nitril- und Hydroxylgruppe bei Diamino-DDA reagieren nicht. Z:= H oder R



Gl. 3-39. Kondensationsreaktion von substituierter Imidoester- und Hydroxylgruppe bei Diamino-DDA läuft nicht ab. Z:= H oder R

**Die Parallelität von Gilbert- und Zahir-Mechanismus wirkt sich auf das Verhältnis von aminisch-iminischen Wasserstoffatomen und Oxiranringen ([a]-[e]-Verhältnis) aus.** Der Gilbert-Mechanismus (für Diamino-DDA) erzeugt nämlich ein zusätzliches aminisches Wasserstoffatom, und der Zahir-Mechanismus (für Amino-Imino-DDA) lässt zwei „reaktive“ Wasserstoffatome entstehen. Dadurch führt ein DDA-Molekül über Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen (Gl. 3-1 bis 3-3) zum tautomerabhängigen Verbrauch von fünf bzw. sechs Oxiranringen. Berechnet man das [a]-[e]-Verhältnis (bisher: 0,55) neu, nimmt es je nach temperaturabhängiger Lage des Tautomerengleichgewichtes einen Wert zwischen 0,69 und 0,82 an, vorausgesetzt das DDA löst sich vollständig. Das Basissystem EP stellt auch für das neue [a]-[e]-Verhältnis ein an Oxiranringen überstöchiometrisches Epoxid-DDA-Reaktivsystem dar. Um vollständigen Oxiranumsatz zu erreichen, müssten während der in Abschn. 6.1 diskutierten, chemischen Vernetzung bei 170 °C (20 K höher als die Vorpolymerisationstemperatur) also Epoxid-OH-Reaktionen (Gl. 3-40) ablaufen.



#### *Molekulare Beweglichkeit des vopolymerisierten EP*

Alle Chargen besitzen einen Glasübergang ( $\alpha$ -Relaxation). Eine Aufspaltung in einen vom DGEBA stammenden und einen von den Oligomeren stammenden Glasübergang findet nicht statt. **Die gesamte EP-Matrix weist somit ein einheitliches kooperatives Bewegungsvermögen auf.** Dieses wird im betrachteten  $U_{EP}^{IR}$ -Bereich von den geringen  $U_{EP}^{IR}$ -Unterschieden der einzelnen Chargen ( $(13 \pm 2) \%$ ) nicht beeinflusst.

Die  $\beta$ -Relaxation lässt sich im betrachteten  $U_{EP}^{IR}$ -Bereich mit zunehmendem  $U_{EP}^{IR}$  leichter thermisch aktivieren. Eine solche  $U_{EP}^{IR}$ -Abhängigkeit wird für die  $\gamma$ -Relaxation nicht beobachtet.

## 4 Vorpholymerisierte EP-Modellsysteme

Diese vorpholymerisierten EP-Modellsysteme  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-zeo}$ ,  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-zeo}$  und  $EP_{n-mod}$  setzen sich aus EP sowie 1-MI, Mikrozeolithen, Mikromodulen, Nanozeolithen oder Nanomodulen zusammen (Abschn. 2.1.2 und 2.1.6).

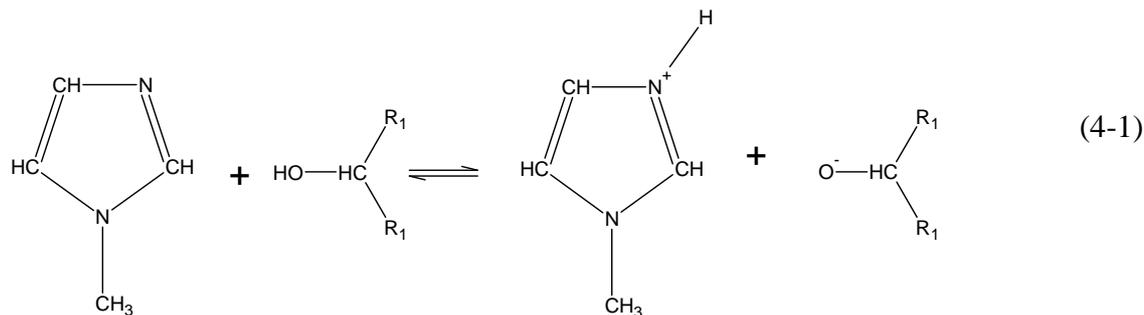
In diesem Kap. werden die mit RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen des  $EP_{1-MI}$  vorgestellt (Abschn. 4.1), um den **Einfluss des Beschleunigers** auf das vorpholymerisierte EP zu bestimmen. Der entsprechende **Einfluss der Zeolithe und der vernetzungssteuernden Module** wird durch Untersuchungen von  $EP_{\mu-zeo}$ ,  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-zeo}$  und  $EP_{n-mod}$  mittels IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES beschrieben (Abschn. 4.2 und 4.3). Alle Ergebnisse dienen dem dritten Ziel der Dissertation, **die vom unvernetzten Zustand ausgehende Netzwerkbildung zu erklären**.

Zunächst wird der Stand des Wissens zu den *Reaktionen von Epoxiden und Beschleunigern* (Abschn. 4.1.1) erörtert und auf die Besonderheiten und offenen Fragen bei imidazolbeschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsystemen eingegangen. Der Stand des Wissens zur Vernetzung von Epoxiden wird in Abschn. 6.1 geschildert.

### 4.1 EP-Modellsystem $EP_{1-MI}$

#### 4.1.1 Reaktionen von Epoxiden und Beschleunigern – Stand des Wissens

Die von *Saunders et al.*, *Zahir* und *Pfitzmann et al.* für beschleunigte Epoxid-DDA-Reaktivsysteme vorgeschlagenen Reaktionsschemata beinhalten fast ausschließlich Reaktionen von Epoxidharz und DDA [18, 39, 42]. Diese Reaktionen laufen gemäß dem in Abschn. 3.2.4 aufgestellten Modell der Oligomerbildung auch in unbeschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsystemen ab. Einzig der Mechanismus der katalysierten Polyaddition von Nitril- und Hydroxylgruppen nach *Saunders et al.* (Gl. 3-5) sieht eine Beteiligung des Beschleunigers BDMA ( $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ ) vor, dessen tertiäre Aminogruppe zuerst eine Säure-Base-Reaktion mit einer Hydroxylgruppe eines Epoxid-DDA-Oligomers vollführt. Auf diese Weise bildet sich aus der ursprünglichen Hydroxylgruppe die reaktivere Alkoholatgruppe ( $-O^-$ ), die mit der Nitrilgruppe leichter reagiert und somit für die beschleunigte Bildung von Imidoestergruppen aus Nitril- und Hydroxylgruppen sorgt. Zu einer solchen Reaktion ist auch der in dieser Arbeit verwendeten Beschleuniger 1-MI fähig (Gl. 4-1).

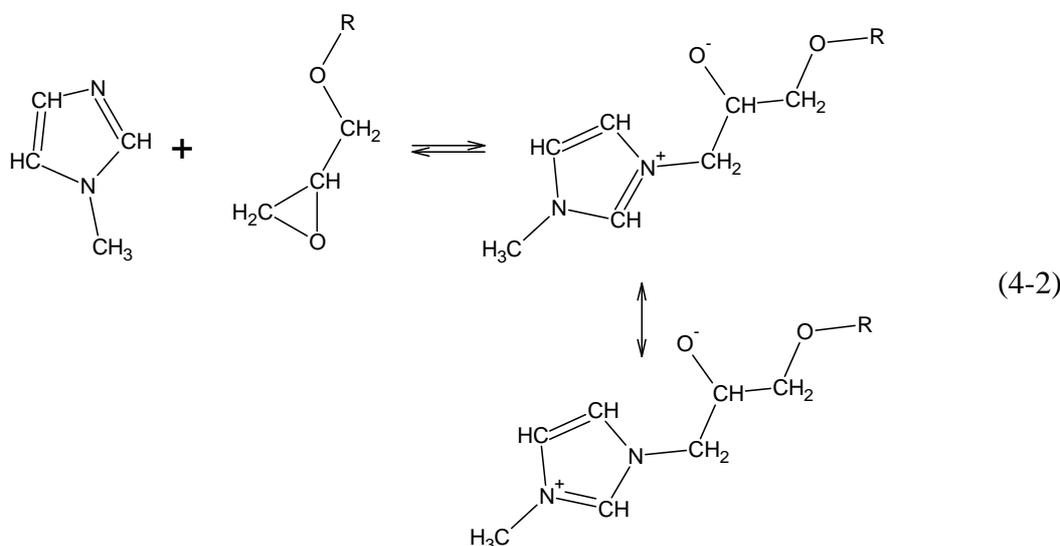


Gl. 4-1. Säure-Base-Reaktion von 1-MI und Hydroxylgruppe

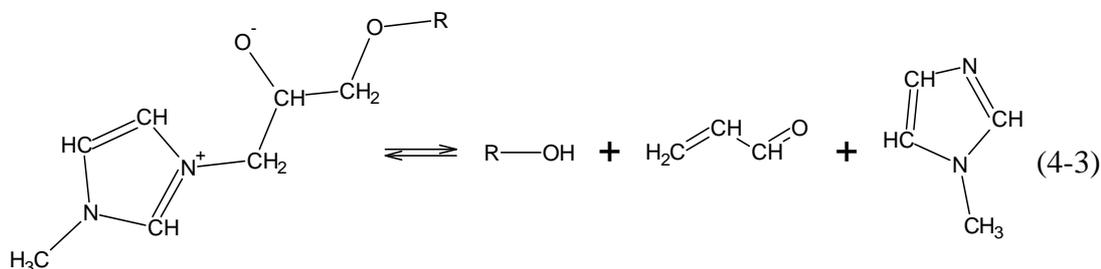
Bzgl. der Wechselwirkungen von Epoxid-DDA-Reaktivsystem und imidazolbasiertem Beschleuniger begnügt man sich ansonsten mit der Übertragung der größtenteils erforschten Reaktionen von Epoxidharz und imidazolbasiertem Beschleuniger [20, 36, 37, 143-146], die im Folgenden erörtert werden.

*M. Fedtke und V. Strehmel* untersuchen mittels Gaschromatographie mit MS, RP-HPLC-MS, IR- und NMR-Spektroskopie ein Reaktivsystem aus Methylglycidylether (MGE, monofunktionelles Epoxidharz, CAS-Nr. 64491-70-9) und 1-MI im Molverhältnis 10 : 1 nach 20 Tagen bei 30 °C und ein Reaktivsystem aus PGE und 1-MI im selben Molverhältnis nach sieben Stunden bei 70 °C [36, 37]. Das von ihnen auf Grundlage ihrer umfangreichen Ergebnisse vorgeschlagene Schema sieht als ersten Schritt die **Bildung eines Zwitterions mit Alkoholatgruppe als reaktivem Zentrum** vor, indem das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an dritter Stelle des 1-MI das endständige Kohlenstoffatom des Oxiranringes nukleophil angreift (Gl. 4-2). Dadurch wird das Sauerstoffatom als ursprünglicher Bindungspartner des endständigen Kohlenstoffatoms vom Stickstoffatom des 1-MI nukleophil substituiert. Das Zwitterion selbst verhält sich mesomeriebedingt stabiler als das Zwitterion aus Epoxidharzmolekül und tertiärem Amin [20, 143], worauf auch die höhere Reaktivität des 1-MI im Vergleich zu aminischen Beschleunigern wie z.B. BDMA gründet [37]. Dennoch reicht diese Stabilisierung nicht aus, um die Rückreaktion zu unterbinden. Das Gleichgewicht liegt auf Seiten der Ausgangsstoffe, und die Konzentration der Zwitterionen bleibt klein, insbesondere bei dem in meiner Dissertation gewählten 1-MI-Gehalt von 0,5 Masse-%, bezogen auf den Reaktivanteil aus DGEBA, DDA und 1-MI. Weiter reduzierend auf die Konzentration der Zwitterionen wirkt sich auch deren in geringem Maße ablaufende **Zersetzung** in 1-MI, Acrolein (reaktives Aldehyd, CH<sub>2</sub>CHCHO, CAS-Nr. 107-02-8) und Hydroxylgruppe aus (Gl. 4-3 am Beispiel eines DGEBA-1-MI-Systems). Dabei reagieren Acrolein und Hydroxylgruppe umgehend zu einem stabilen Aldehyd weiter (Gl. 4-4 am Beispiel des DGEBA-1-MI-Systems). Dies alles führt jedoch dazu, dass die Lebensdauer eines Zwitterions häufig nicht ausreicht, um mit einem Epoxidmolekül zu reagieren. Auf diese Weise erklärt sich auch die von *Fedtke* und *Strehmel* zu Beginn der Härtung gefundene **Induktionsperiode**, innerhalb derer kein nachweisbarer spektroskopischer Oxiransatz erfolgt, weil noch zu wenige Zwitterionen und Epoxidmoleküle zueinander gefunden haben. Sie erscheint dagegen nicht bei

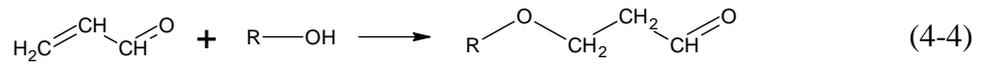
imidazolbasierten Beschleunigern, deren Proton am Stickstoffatom an erster Stelle nicht substituiert ist. Solche Beschleuniger wie z.B. Imidazol (CAS-Nr. 288-32-4) übertragen dieses Proton nämlich intramolekular zur Alkoholatgruppe (-O<sup>-</sup>), wodurch die Ladungen ausgeglichen werden und ein stabiles Oligomer sich bildet (Gl. 4-5). Eine ähnliche Wirkung könnte auch von den Hydroxylgruppen der während der Vorphpolymerisation gebildeten Oligomere und Makromoleküle ausgehen, wenn die Alkoholatgruppe des Zwitterions durch intermolekulare Übertragung des Protons der Hydroxylgruppe desaktiviert würde (Gl. 4-6). Die Hydroxylgruppe selbst würde dabei zu einer Alkoholatgruppe, so dass man auch von einer **Übertragung des Reaktionszentrums „Alkoholatgruppe“** sprechen kann.



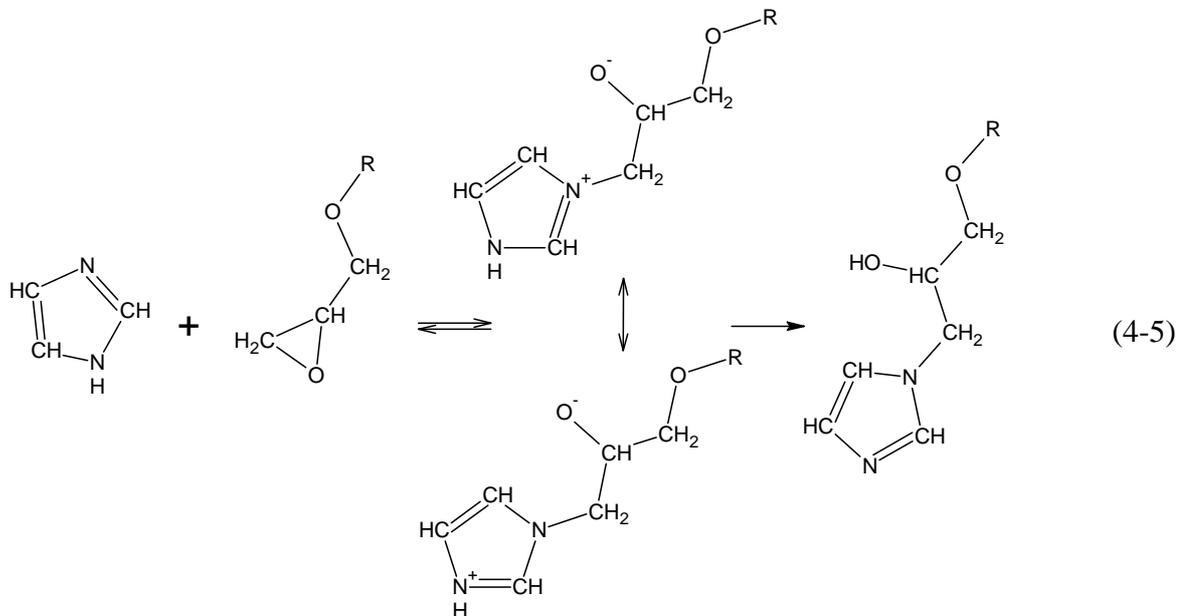
Gl. 4-2. Reaktion von 1-MI und PGE zu einem mesomeriefähigen Zwitterion; R:= Rest des PGE-Moleküls



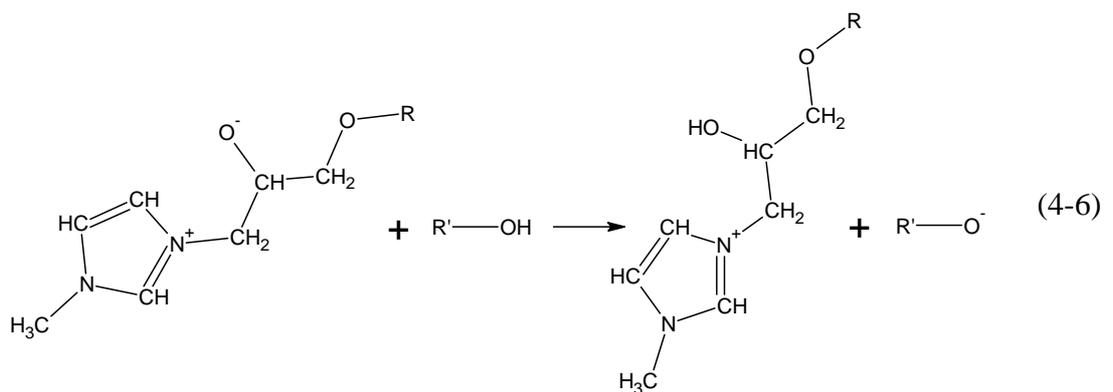
Gl. 4-3. Zersetzung des Zwitterions in eine phenolische Hydroxylgruppe an einem DGEBA-Rest, in Acrolein und in 1 -MI; R:= Rest des DGEBA-Moleküls



Gl. 4-4. Nebenreaktion von Acrolein und Hydroxylgruppe zu stabilem Aldehyd



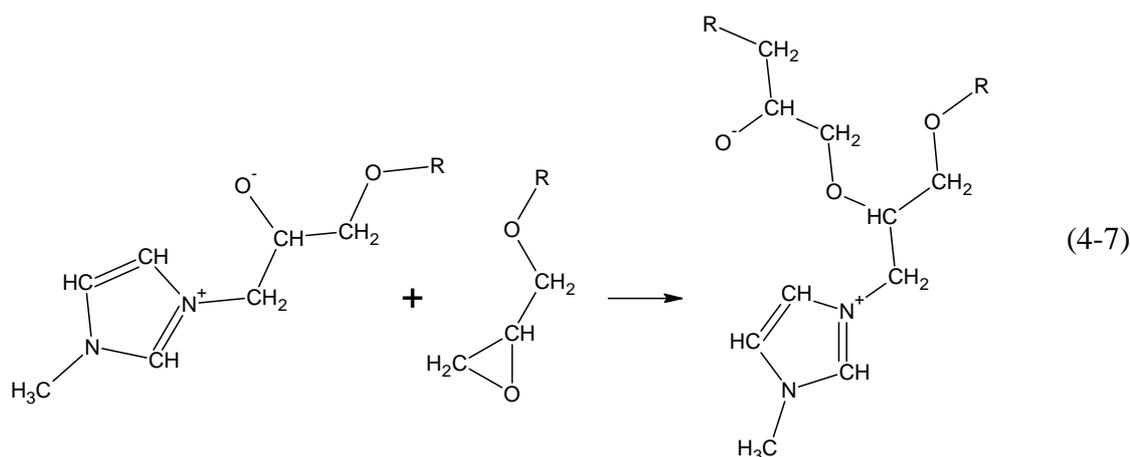
Gl. 4-5. Reaktion v. Imidazol u. DGEBA zu einem stabilen Oligomer; R:= Rest des DGEBA - Moleküls



Gl. 4-6. Intermolekulare Protonenübertragung von Hydroxyl- zur Alkoholatgruppe am Beispiel des 1 : 1-Zwitterions aus DGEBA und 1-MI; R:= Rest des DGEBA-Moleküls

Reagiert die Alkoholatgruppe eines Zwitterions [36, 37] oder die eines Oligomers jedoch mit dem Oxiranring eines Epoxidharzmoleküls, bildet sich nach dem Mechanismus der

nukleophilen Substitution eine Ethergruppe (Gl. 4-7). Das Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Alkoholatgruppe wird dabei zu einem Knoten (C-Knoten), weshalb die **Bildung von Ethergruppen** ein Netzwerk aufbaut. Die Alkoholatgruppe selbst wird bei der nukleophilen Substitution verbraucht und entsteht an anderer Stelle neu. Bei Verwendung eines bifunktionellen Epoxidharzes wie DGEBA entstehen damit aus Zwitterion und Epoxidharzmolekül mindestens trifunktionelle Oligomere mit einer Alkoholatgruppe und mindestens zwei Oxiranringen. Folglich können unter günstigen Reaktionsbedingungen auch an Oxiranringen überstöchiometrische, beschleunigte Reaktivsysteme nach diesem Mechanismus vollständig vernetzen. Die in vorpholymerisierten Epoxid-DDA-Reaktivsystemen wie EP<sub>1-MI</sub> (sowie nach 1-MI-Freisetzung auch in EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP <sub>$n$ -mod</sub>) möglicherweise zusätzlich ablaufende Übertragung des Reaktionszentrums „Alkoholatgruppe“ nach Gl. 4-6 würde dafür sorgen, dass alle Moleküle ungefähr die gleiche Größe aufwiesen, und nicht, dass nur einige wenige ähnlich einem Kettenwachstum zu langen Makromolekülen würden.



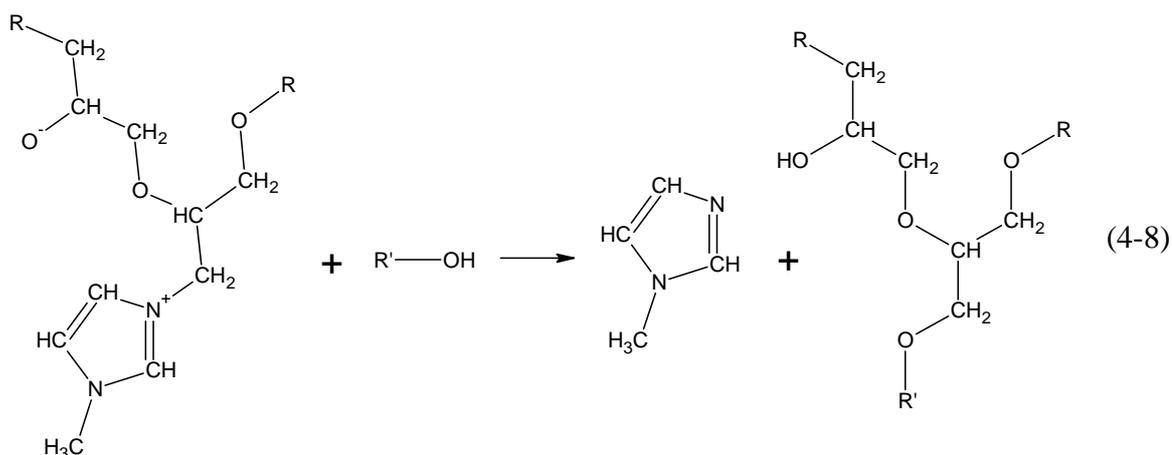
Gl. 4-7. Reaktion von Alkoholatgruppe und Oxiranring; R:= Rest des DGEBA -Moleküls

Im Vergleich zur Hydroxylgruppe (Gl. 3-4) führt die reaktivere Alkoholatgruppe zu verstärkter Bildung von Ethergruppen und dies auch bei Temperaturen deutlich unter 150 °C (z. B. bei 30 °C) [36], so dass während des Einrührens des 1-MI bei 40 °C und auch der Handhabung des EP<sub>1-MI</sub> bei RT Ethergruppen entstehen können. Ob dieser Reaktionsweg über Zwitterion- und Ethergruppenbildung die Lagerfähigkeit begrenzt, und inwiefern es noch andere lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge gibt, ist Gegenstand des Kap.s 5.

Zwitterionen- und Ethergruppenbildung laufen beim Aufheizen temperaturmäßig und bei isothermem Halten zeitlich versetzt zueinander ab, wie *S. K. Ooi et al.* [144] und *M. Ghaemy und S. Sadjady* [145, 146] durch kalorische Untersuchung der Vernetzung von DGEBA-1-MI-Reaktivsystemen mit unterschiedlichem 1-MI-Gehalt zeigen. Aus den Ergebnissen lässt sich zudem ableiten, dass höhere Konzentrationen und Temperaturen kürzere Inkubationszeiten

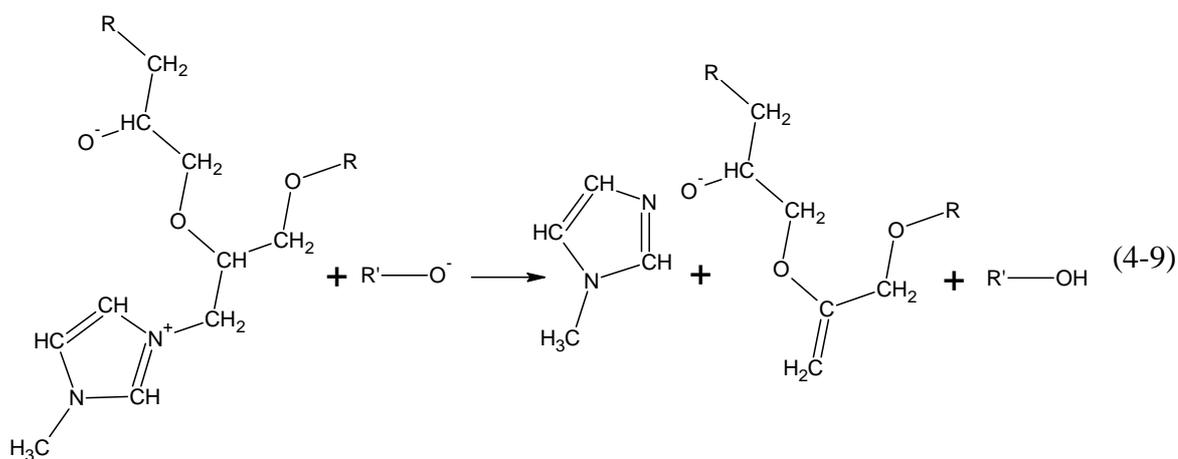
bedingen, weil sie die Konzentration der Zwitterionen erhöhen und damit das Aufeinandertreffen von Zwitterion und DGEBA wahrscheinlicher machen.

Bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen gewinnt die von *Fedtke und Strehmel* vorgeschlagene **Abspaltung des 1-MI** vom Zwitterion (Gl. 4-8) Bedeutung [36], da das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe den Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung zum 1-MI nukleophil angreift. Dadurch spaltet sich 1-MI ab, das durch anschließende intermolekulare Protonenwanderung protoniert werden kann (Gl. 4-1).



Gl. 4-8. Abspaltung des protonierten 1-MI; R:= Rest des PGE-Moleküls

Einen weiteren Weg zur Regeneration des 1-MI stellt die in geringem Maße ablaufende **Hofmann-Eliminierung** dar [36, 37]. Dabei bilden sich gemäß Gl. 4-9 Oligomere mit Alkoholatgruppe und endständiger C-C-Doppelbindung.



Gl. 4-9. Regeneration des 1-MI durch Hofmann-Eliminierung;  
R:= Rest des PGE-Moleküls

Neben den bisher aufgeführten Reaktionen weisen *Fedtko und Strehmel* im PGE-1-MI-Reaktivsystem bei 70 °C die **Zersetzung des 1-MI** in stickstoffhaltige Substanzen wie z.B. sekundäre Amine nach [36, 37], so dass die Konzentration des 1-MI gen Null sinkt und die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Dieser Vorgang könnte vorteilhaft sein, weil er das in Zeolithen schwach gebundene 1-MI, welches während der RT-Lagerung aus den Mikro- und Nanomodulen diffusionskontrolliert austreten könnte, neutralisieren kann. Diese könnte die RT-Lagerfähigkeit verbessern. Ob die Zersetzung diese Rolle spielt, wird in Kap. 5 erörtert.

Fasst man die in der Literatur diskutierte Wirkung des Beschleunigers 1-MI zusammen, ist mit katalytisch beschleunigten Reaktionen von DGEBA und DDA (Abschn. 3.1) sowie mit Zwitterionen- und Ethergruppenbildung zu rechnen, die mit RP-HPLC, ESI-MS, GPC und IRS ebenso chemisch nachgewiesen können wie bisher nicht diskutierte Reaktionen (Abschn. 4.1.2 bis 4.1.4). Die Folgen für die kalorischen und dielektrischen Eigenschaften werden mit DSC und DES erfasst (Abschn. 4.1.6 und 4.1.7). Zusätzlich findet eine optische Begutachtung mit dem Polarisationsmikroskop statt, um mögliche Veränderungen der DDA-Agglomerate zu erkennen (Abschn. 4.1.5).

#### 4.1.2 Bestimmung der Molmassen mittels RP-HPLC und ESI-MS

RP-HPLC fraktioniert die Probe aus EP<sub>1-MI</sub> in ihre molekularen Bestandteile (Monomere, Oligomere), deren Molmasse durch Kopplung mit ESI-MS bestimmt wird. Die Abb. 4-1 und 4-2 zeigen das gesamte und das ausschnittsweise vergrößerte Chromatogramm des EP<sub>1-MI</sub> im Vergleich zum EP mit folgendem Befund:

EP<sub>1-MI</sub> enthält neben viel unreaktiertem DGEBA (Hauptbestandteil, Fraktionen Nr. 2 und 3) vor allem die Oligomere des EP (Fraktionen Nr. 1-8). Einzig **Fraktion Nr. 0 tritt neu auf und lässt sich dem 1 : 1-Zwitterion aus DGEBA und 1-MI zuordnen (Tab. 4-1)**. Wie schon in Abschn. 3.2.1 erklärt, ist die quantitative Auswertung nicht möglich.

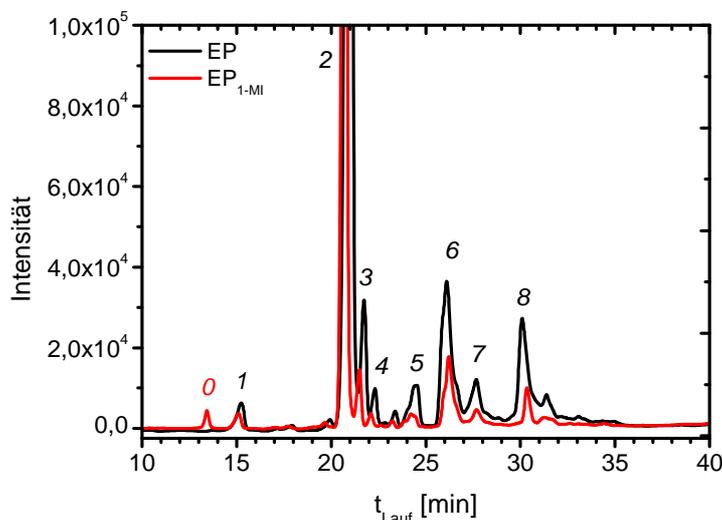


Abb. 4-1. RP-HPLC: Ausschnitt des Chromatogramms von EP und EP<sub>1-MI</sub>

Tab. 4-1. MS-Ergebnisse für EP<sub>1-MI</sub> und Zuordnung zu früheren Arbeiten

Fraktion	Masse-Ladung-Verhältnis [g / mol]	Adduktion (zugeordnet entsprechend dem Masse-Ladung-Verhältnis) [(Molekül aus ...) + ... + n H] <sup>n+</sup>	Molekül ( <i>nachgewiesen von...</i> )	Molmasse [g / mol]
0	423,5	[(DGEBA + 1-MI) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Zwitterion aus DGEBA und 1-MI</b> ( <i>Fedtke u. Strehmel</i> )	422,5
1	425,6	[(DGEBA + DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und DDA</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> )	424,5
2	s. Tab. 3-1 698,9	DGEBA-Adduktionen [(2 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + H] <sup>+</sup>	<b>DGEBA</b> <b>NHR<sub>2</sub></b> ( <i>Gilbert et al.</i> )	340,4 697,9
3	s. Tab. 3-1 723,7	DGEBA-Adduktionen [(2 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>DGEBA</b> <b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	340,4 722,9
4	765,7 789,9	[(2 DGEBA + DDA – NH <sub>3</sub> ) + CH <sub>3</sub> CN + H] <sup>+</sup> [(2 DGEBA + DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> ) <b>2 : 1-Oligomer aus DGEBA und DDA</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> )	747,9 764,9
5	724,8	[(2 DGEBA + ½ DDA – NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O – NH <sub>2</sub> CN) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Oxazolidon</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et. al.</i> )	723,9
6	1039,3	[(3 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + H] <sup>+</sup>	<b>NR<sub>3</sub></b> ( <i>Gilbert et al.</i> )	1038,3
7	1064,2	[(3 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1063,3
8	1404,6	[(4 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>3 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1403,7

Aus diesen Ergebnissen lässt sich Folgendes ableiten:

Die Bildung des Zwitterions aus DGEBA und 1-MI (Gl. 4-2) läuft als einzige der von *Fedtke* und *Strehmel* vorgeschlagenen Reaktionen ab, während für die anderen Reaktionen der Nachweis durch entsprechend schwere Oligomere fehlt. Dies betrifft die Mechanismen gemäß den Gl. 4-3, 4-4 und 4-7 bis 4-9. Die intermolekulare Protonenübertragung von Hydroxyl- zur

Alkoholatgruppe (Gl. 4-6) kann dagegen ablaufen, lässt sich aber mittels RP-HPLC und ESI-MS nicht nachweisen.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass durch die Weiterverarbeitung des EP zu EP<sub>1-MI</sub> (Abschn. 2.1.6) und dessen anschließende Aufbewahrung bei -25 °C bis zur Untersuchung sich zwar 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI im EP<sub>1-MI</sub> bilden, 1-MI-Konzentration und Zeit jedoch nicht ausreichen für die Ethergruppenbildung (Gl. 4-7). Folglich sollte die Induktionsperiode des EP<sub>1-MI</sub> noch nicht überschritten sein und mittels IRS auch keine Steigerung des spektroskopischen Oxiranumsatzes festgestellt werden können (Abschn. 4.1.4).

#### 4.1.3 Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC

GPC trennt die molekularen Bestandteile des EP<sub>1-MI</sub> nach dem hydrodynamischen Volumen. Abb. 4-2 zeigt das gesamte Chromatogramm des EP<sub>1-MI</sub> und der zugehörigen Charge B (Bemerkung: Abschn. 3.2.2 zeigt das Chromatogramm der Charge A) mit folgendem Befund:

**Charge B und EP<sub>1-MI</sub> besitzen bei 8,78 min und 8,23 min bzw. bei 8,8 min und 8,27 min Laufzeit zwei GPC-Fractionen (Nr. 1 und Nr. 2).**

Gemäß der Umrechnung der Laufzeit in DGEBA-normierte Molmasse (Abschn. 3.2.2) ergibt sich für **GPC-Fraktion Nr. 1 des EP<sub>1-MI</sub>** eine **Molmasse von 331 g / mol** (Nr.1 der Charge B: 340 g / mol) und für die **GPC-Fraktion Nr. 2 des EP<sub>1-MI</sub>** eine **Molmasse von 613 g / mol** (Nr.2 der Charge B: 640 g / mol). Berücksichtigt man noch, dass **die größten Moleküle des EP<sub>1-MI</sub>** mit einer Laufzeit von 7,53 min eine **Molmasse von 1295 g / mol** (größte Moleküle der Charge B: 1744 g / mol) aufweisen, erfasst die GPC-Fraktion Nr. 2 die Oligomere der HPLC-Fractionen Nr. 0-8. Damit stimmen die Ergebnisse der RP-HPLC, ESI-MS und GPC gut überein und bescheinigen dem EP<sub>1-MI</sub> eine nahezu EP-gleiche Molmassenverteilung.

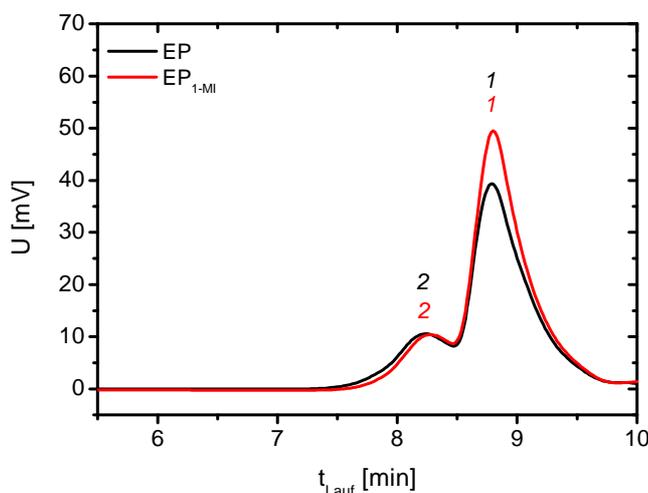


Abb. 4-2. GPC: Chromatogramm von EP und EP<sub>1-MI</sub> (Messbereich:  $5,7 \text{ min} < t_{\text{Lauf}} < 10 \text{ min}$ )

#### 4.1.4 Chemische Strukturaufklärung und spektroskopischer Oxirangehalt

Die Abb. 4-3 bis 4-6 zeigen das IR-ATR-Spektrum des EP<sub>1-MI</sub> im Vergleich zum IR-ATR-Spektrum des DGEBA zusammen mit der anhand der [18, 39, 40, 42, 45, 46, 66, 70, 71, 96, 99, 129-131] erstellten Bandenzuordnung für gelöstes DDA und die Reaktionsprodukte.

Die IR-ATR-Spektren von EP und EP<sub>1-MI</sub> zeigen keinen messbaren Unterschied. Folglich laufen andere, vom 1-MI verursachte Vorgänge nicht in messbarem Maße ab.

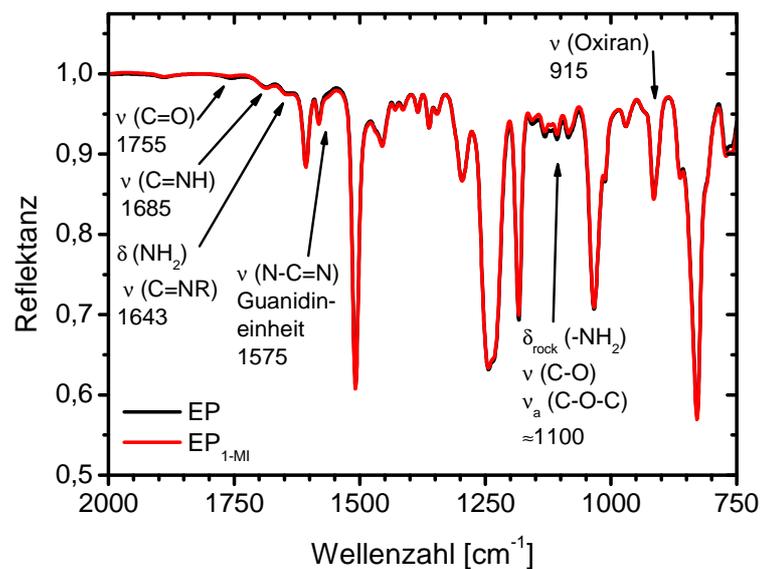


Abb. 4-3. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP und des EP<sub>1-MI</sub>

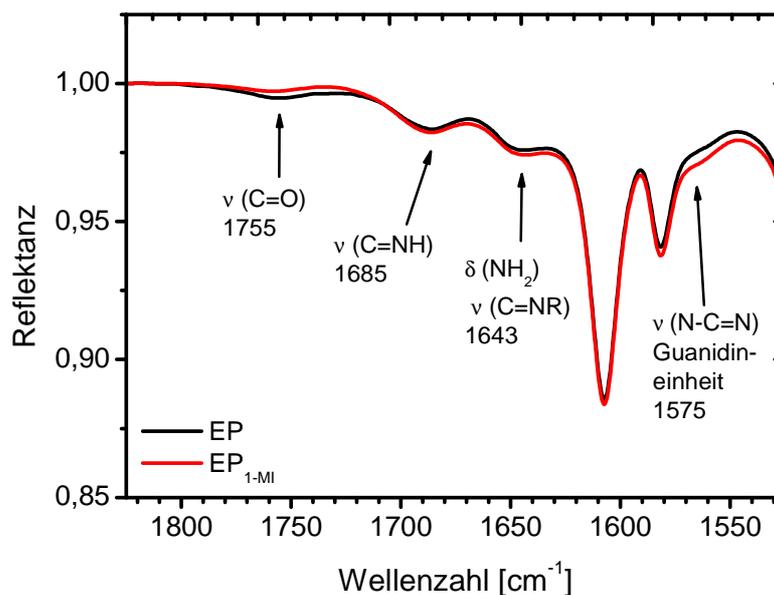


Abb. 4-4. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP und des EP<sub>1-MI</sub>

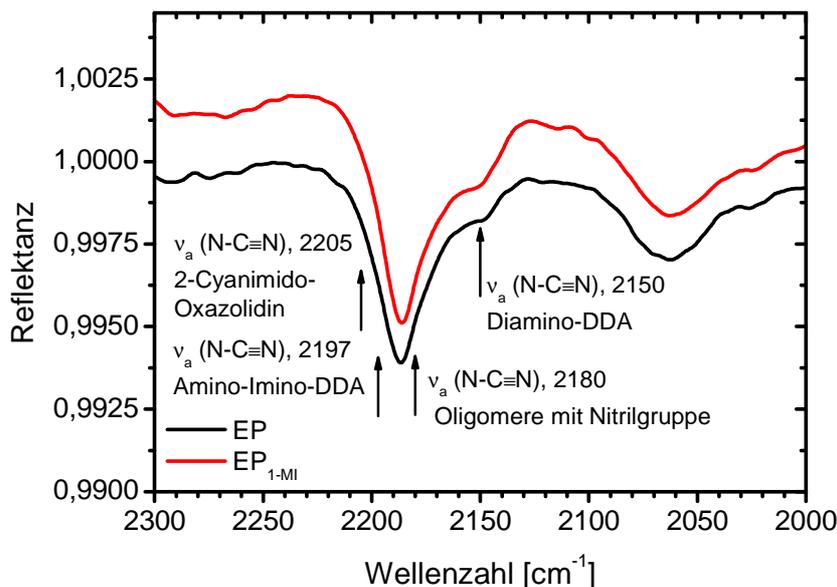


Abb. 4-5. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP und des EP<sub>1-MI</sub>

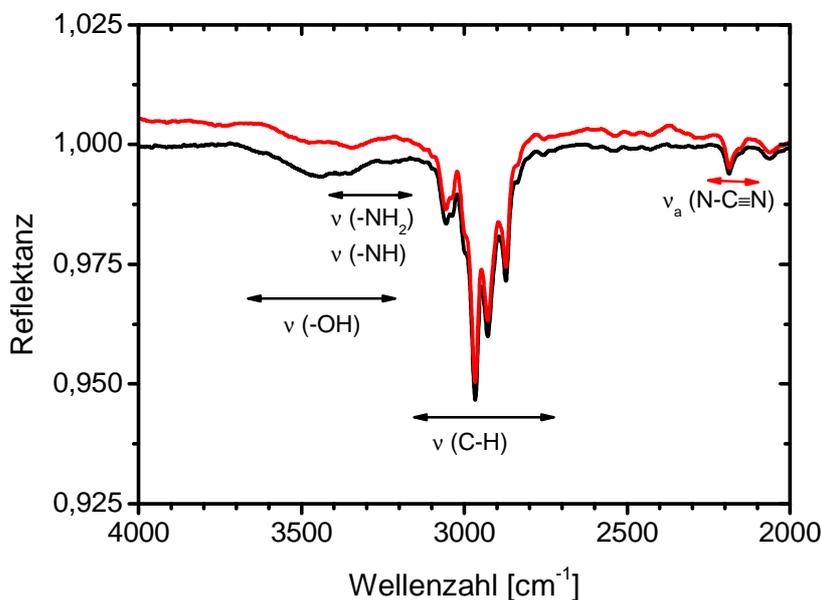


Abb. 4-6. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP und des EP<sub>1-MI</sub>

Die Bestimmung des spektroskopischen Gehaltes an Oxiranringen bestätigt diese Feststellung. In Tab. 4-2 erkennt man durch Gegenüberstellung von EP<sub>1-MI</sub> und passender Charge, dass bei der Weiterverarbeitung des EP zu EP<sub>1-MI</sub> (Abschn. 2.1.6) und dessen anschließender Aufbewahrung bei -25 °C bis zur Untersuchung kein IR-spektroskopisch nachweisbarer Oxiranumsatz stattfindet. Folglich liegen im EP<sub>1-MI</sub> auch nur wenige 1 : 1-Zwitterionen aus

DGEBA und 1-MI vor. Damit ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass Zwitterion und DGEBA bzw., allgemein ausgedrückt, Alkoholatgruppe und Oxiranring zueinanderfinden und Ethergruppen bilden. Dieser Befund bestätigt die obige Vermutung:

**EP<sub>1-MI</sub> befindet sich noch innerhalb der Induktionsperiode.**

Tab. 4-2. Spektroskopische Oxiransätze für EP<sub>1-MI</sub> aus den Chargen B und C

EP <sub>1-MI</sub> aus Charge	B	C
Herstellungsdatum	19.2.2008	6.10.2008
$U_{EP}^{IR}(EP_{1-MI})$	11	12
$U_{EP}^{IR}(EP)$ (zum Vergleich)	11	12

#### 4.1.5 Inhomogenität

Wie bereits in Abschn. 4.1.4 angedeutet, belegt die gemäß Abschn. 2.3.1 durchgeführte, polarisationsmikroskopische Aufnahme (Abb. 4-7), dass sich durch die Einarbeitung des 1-MI in den EP keine Veränderung der Verteilung des DDA ergibt: **Das DDA liegt in Form kleiner DDA-Agglomerate (Durchmesser: 5 -20 µm) verteilt in der Matrix des EP<sub>1-MI</sub> vor**, welche aus monomerem DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA, vorpolymerisationsbedingten Oligomeren, 1-MI und 1 : 1-Zwitterionen besteht.

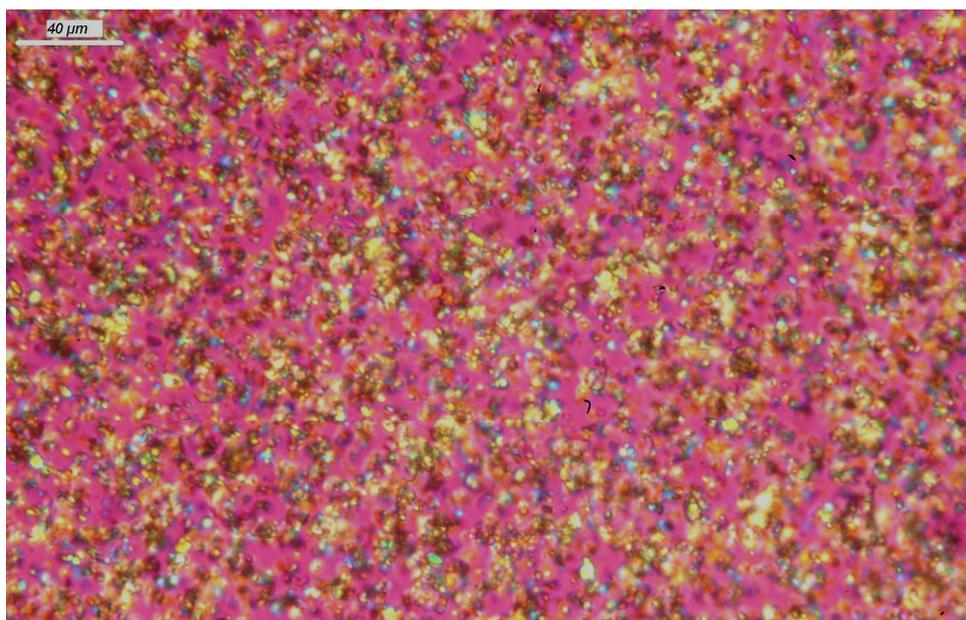


Abb. 4-7. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von EP<sub>1-MI</sub> (rot = isotrope Phase des EP<sub>1-MI</sub>, gelb-blau = doppelbrechende DDA-Kristalle)

#### 4.1.6 Kalorische Eigenschaften

Die kalorischen Eigenschaften des EP<sub>1-MI</sub> vor der Lagerung bzw. Heißhärtung werden im ersten und zweiten Heizlauf des Temperatur-Zeit-Programms der DSC erfasst und mit den Werten der passenden Charge verglichen (Abschn. 2.3.2), um den Einfluss des Beschleunigers auf den Glasübergang zu bestimmen.

Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  und  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven beider Heizläufe des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge B sind in den Abb. 4-8 und 4-9 dargestellt.

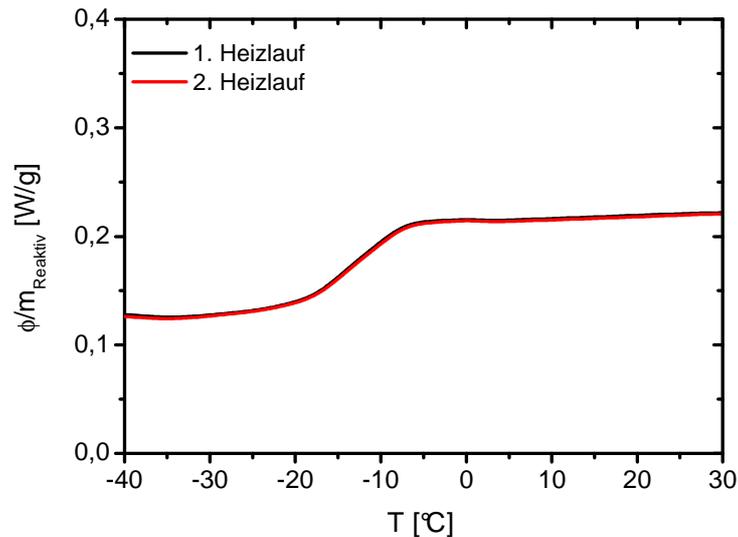


Abb. 4-8.  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven beider Heizläufe des EP<sub>1-MI</sub> ( $U_{EP} = 11 \%$ ) aus Charge B

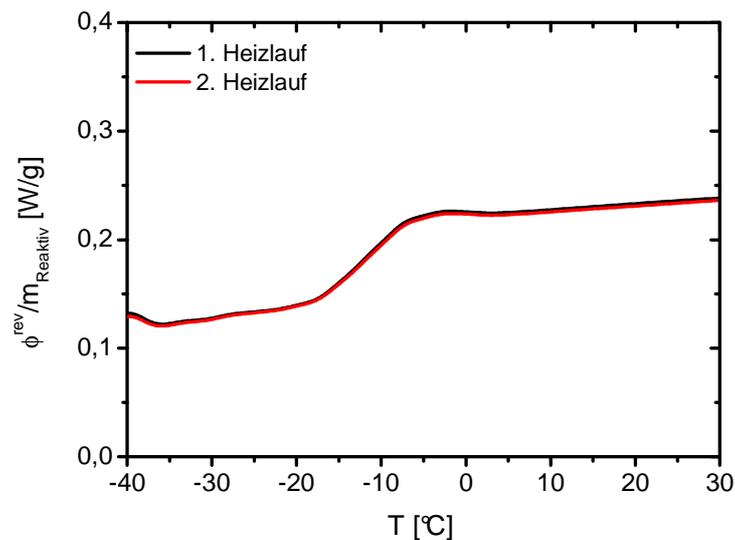


Abb. 4-9.  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven beider Heizläufe des EP<sub>1-MI</sub> ( $U_{EP} = 11 \%$ ) aus Charge B

Mit diesen Wärmestromkurven (Abb. 4-8 und 4-9) und den Tab.n 4-3 und 4-4 erkennt man einen heizlaufunabhängigen Glasübergang, der von der Anwesenheit des Beschleunigers nicht beeinflusst wird. **Folglich führt 1-MI in solch geringer Konzentration** (0,5 Masse-%, bezogen auf den Reaktivanteil aus DGEBA, DDA und 1-MI) **nicht zur Veränderung des thermischen Glasüberganges**. Dieses Ergebnis passt gut zu den Befunden mittels RP-HPLC, ESI-MS, GPC und IRS und zeigt, dass die geringe Anzahl von Zwitterionen sich nicht nur schwer nachweisen lässt, sondern auch keine Veränderung der kalorischen Eigenschaften bewirkt.

Tab. 4-3.  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 1. Heizlauf des EP<sub>1-MI</sub> im Vergleich zu den zugehörigen Chargen B und C (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{IR}$ [%]	$T_{g,A}$ [°C ± K]	$T_g$ [°C ± K]	$T_{g,E}$ [°C ± K]	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$ [J/(g·K)]
Charge B	11,	-21 ± 2	-12 ± 2	2 ± 2	0,09 ± 0,02
EP <sub>1-MI</sub> aus B	11	-22 ± 1	-13 ± 3	2 ± 10	0,08 ± 0,01
Charge C	12	-26 ± 5	-14 ± 3	6 ± 2	0,089 ± 0,007
EP <sub>1-MI</sub> aus C	12	-24 ± 4	-13 ± 3	0 ± 5	0,087 ± 0,007

Tab. 4-4.  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 2. Heizlauf des EP<sub>1-MI</sub> im Vergleich zu den zugehörigen Chargen B und C (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{IR}$ [%]	$T_{g,A}$ [°C ± K]	$T_g$ [°C ± K]	$T_{g,E}$ [°C ± K]	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$ [J/(g·K)]
Charge B	11	-22 ± 2	-13 ± 2	6 ± 2	0,09 ± 0,02
EP <sub>1-MI</sub> aus B	11	-22 ± 1	-13 ± 4	5 ± 2	0,08 ± 0,01
Charge C	12	-27 ± 3	-14 ± 3	5 ± 1	0,089 ± 0,002
EP <sub>1-MI</sub> aus C	12	-26 ± 3	-13 ± 1	1 ± 5	0,089 ± 0,009

#### 4.1.7 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C werden vor der Lagerung bzw. Heißhärtung mit der DES-Temperatur- und -Frequenzabtastung bestimmt (Abschn. 2.3.3) und mit denen der Charge C verglichen, um den Einfluss des Beschleunigers auf die kooperativen und lokalen Bewegungen zu erfassen.

In den Abb. 4-10 und 4-11 sind repräsentative  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven des ersten Heizlaufes der DES-Temperaturabtastung (Abschn. 2.3.3) des EP<sub>1-MI</sub> dargestellt. Den dynamischen Glasübergang ( $\alpha$ -Relaxation), an dem kooperative Bewegungen auftauen und damit in DGEBA, DDA, 1-MI und Oligomeren (auch Zwitterionen) verankerte Dipole sich ausrichten können, erkennt man **anhand eines stufenförmigen  $\varepsilon'$ -Anstieges und eines lokalen  $\varepsilon''$ -Maximums**. Wie schon bei EP (Abschn. 3.4.3), findet eine Aufspaltung in ein von DGEBA stammendes und ein von den Oligomeren stammendes  $\alpha$ -Relaxationsgebiet nicht statt. Auch ein eigenes  $\alpha$ -Relaxationsgebiet des 1-MI oder der 1 : 1-Zwitterionen existiert nicht. Der steile  $\varepsilon'$ - und  $\varepsilon''$ -Anstieg beim Aufheizen auf 170 °C führt zu sehr hohen  $\varepsilon'$ - und  $\varepsilon''$ -Werten (globales  $\varepsilon'$ - und  $\varepsilon''$ -Maximum), die von der Fachliteratur nicht erwähnt werden. Dieser Befund wird in Abschn. 6.2.4 im Zuge der Untersuchung des effizienten Aushärtens ausführlich diskutiert.

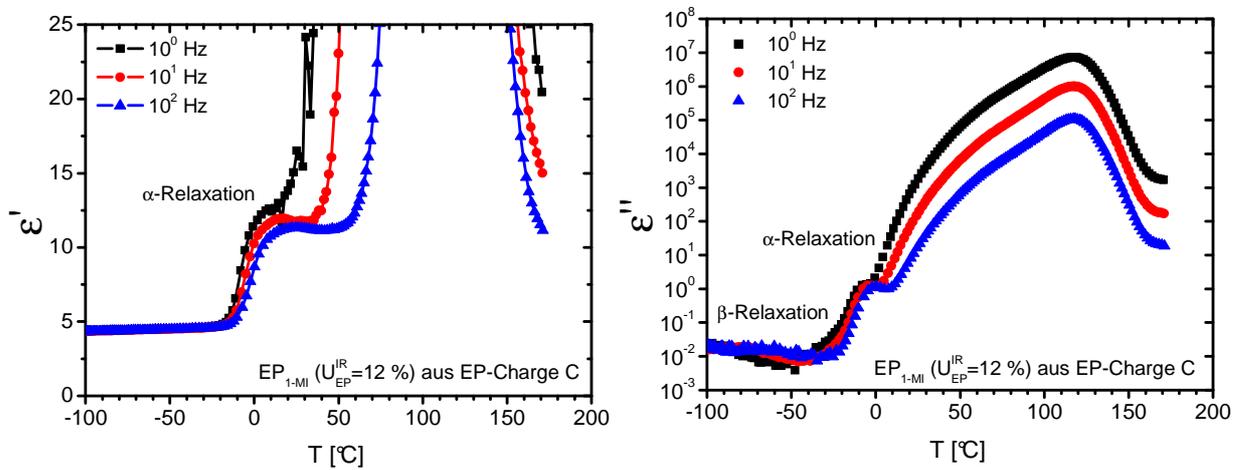


Abb. 4-11.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - u.  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$  von EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für 10<sup>0</sup> Hz, 10<sup>1</sup> Hz u 10<sup>2</sup> Hz

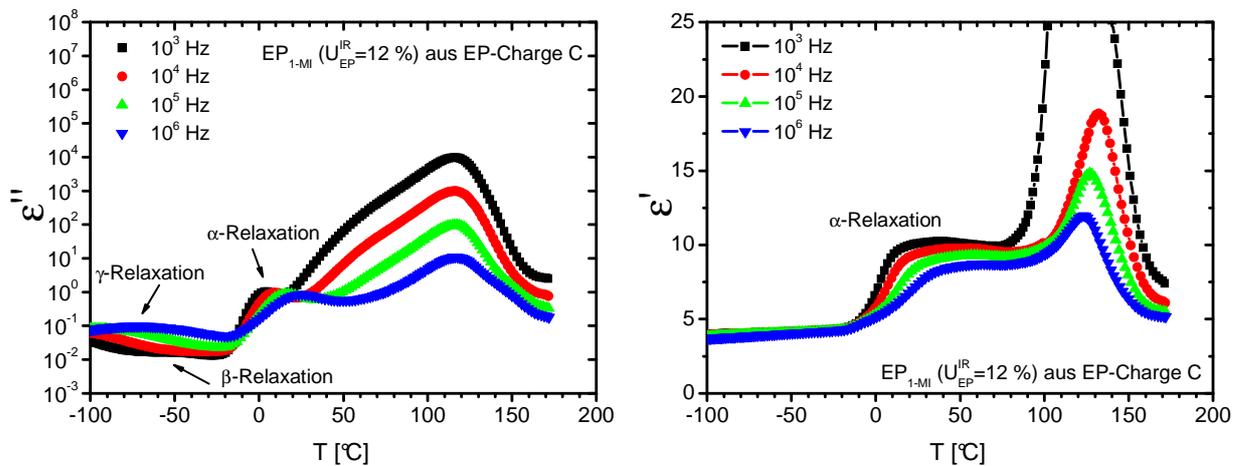


Abb. 4-12.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - u.  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$  von EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für 10<sup>3</sup> Hz, 10<sup>4</sup> Hz, 10<sup>5</sup> Hz und 10<sup>6</sup> Hz

Die dynamische Glasübergangstemperatur  $T_\alpha$  des EP<sub>1-MI</sub> (Abb. 4-13 und Tab. 4-5). deckt sich mit der Glasübergangstemperatur  $T_\alpha$  der Charge C (Tab. 3-7 (S. 82)). **Folglich beeinflusst der Beschleuniger 1-MI und die innerhalb der Induktionsperiode stattfindende, geringfügige Zwitterionenbildung (Gl. 4-2) die kooperativen Bewegungen nicht.**

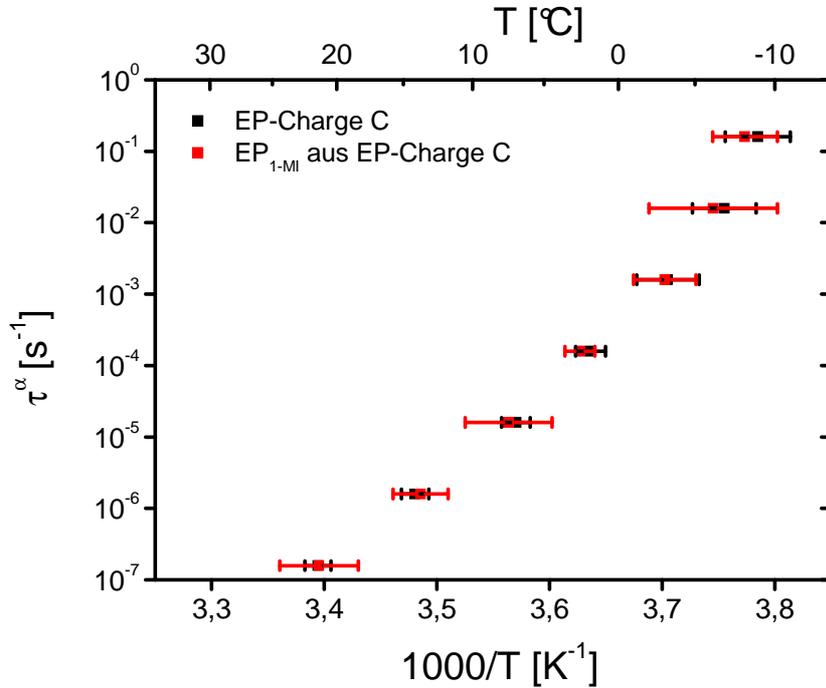


Abb. 4-13. Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxation der Charge C und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C

Tab. 4-5. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabstufung des EP<sub>1-MI</sub> ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ ) aus Charge C (Mittelwert u. Größtfehler über drei Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_\alpha$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-27 \pm 9$	$-8 \pm 2$	$12 \pm 9$	$9,5 \pm 2,4$
$10^1$	$-34 \pm 7$	$-6 \pm 4$	$22 \pm 7$	$8,9 \pm 2,3$
$10^2$	$-32 \pm 9$	$-3 \pm 2$	$31 \pm 5$	$8,2 \pm 1,6$
$10^3$	$-35 \pm 12$	$3 \pm 1$	$39 \pm 7$	$7,2 \pm 2,1$
$10^4$	$-34 \pm 2$	$8 \pm 3$	$58 \pm 2$	$6,8 \pm 1,4$
$10^5$	$-34 \pm 2$	$14 \pm 2$	$48 \pm 16$	$5,7 \pm 1,2$
$10^6$	$-32 \pm 7$	$25 \pm 3$	$50 \pm 16$	$4,6 \pm 0,2$

Des Weiteren beobachtet man mit wachsender Frequenz die mit viskoelastischem Verhalten verbundene Abnahme der  $\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}(f)$ -Kennwerte des dynamischen Glasüberganges (Abb. 4-13 und Tab. 4-5). Allerdings liegen diese Werte bei niedrigen und mittleren Frequen-

zen deutlich über denen des EP (Abb. 4-14), weil der beim Aufheizen beobachtete  $\varepsilon'$ -Anstieg das  $\alpha$ -Relaxationsgebiet überlagert (Abb. 4-11 und 4-12).

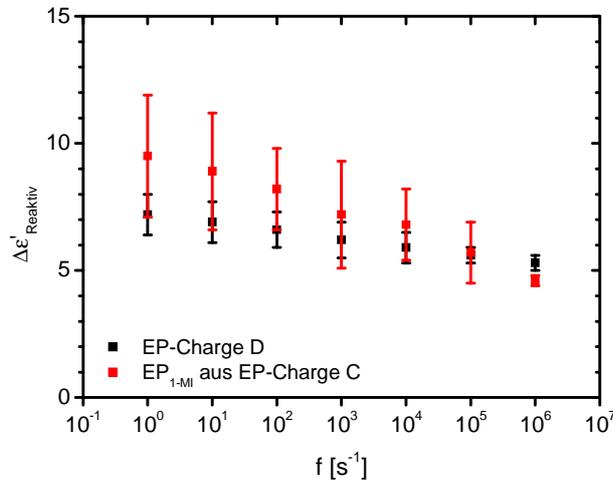


Abb. 4-14.  $\Delta\varepsilon'_{\text{Reaktiv}}(f)$  der Charge D und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C (Chargen C u. D sind gemäß Abschn. 3.4.3 vergleichbar.)

In den  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C sieht man bei tiefen Temperaturen die  **$\beta$ -Nebenrelaxation** mit niedrigen und mittleren Frequenzen und die  **$\gamma$ -Nebenrelaxation** mit mittleren und hohen Frequenzen (Abb. 4-11 und 4-12). Beide äußern sich als weitere lokale  $\varepsilon''$ -Maxima und werden im Zuge der Frequenzabtastung des EP<sub>1-MI</sub> aus Chargen C gemäß Abschn. 2.3.3 erfasst. Die Abb. 4-15 zeigt diese repräsentativen  $\varepsilon'(f)|_{T=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(f)|_{T=\text{const}}$ -Kurven des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C. Die Nebenrelaxationen erkennt man jeweils anhand eines stufenförmigen  $\varepsilon'$ -Abfalls und eines  $\varepsilon''$ -Maximums.

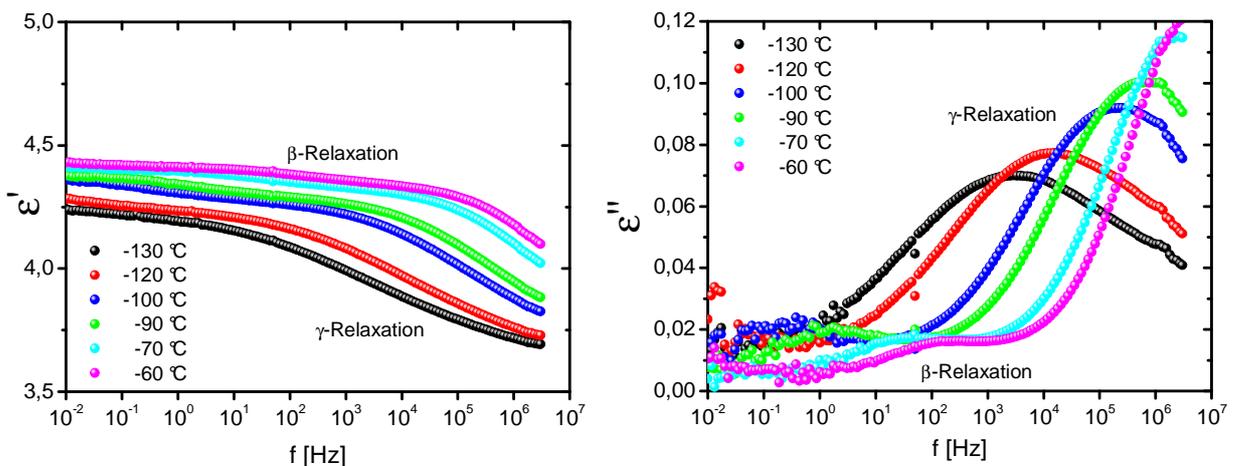


Abb. 4-15.  $\varepsilon'(f)|_{T=\text{const}}$  und  $\varepsilon''(f)|_{T=\text{const}}$  des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für -130 °C, -120 °C, -100 °C, -90 °C, -70 °C und -60 °C

Wertet man die Nebenrelaxationen gemäß Abschn. 2.3.3 aus und stellt das Ergebnis im Arrheniusgraphen in Abb. 4-16 dar, zeigt sich folgender Befund:

Die  $\beta$ -Relaxation des EP und die des EP<sub>1-MI</sub> besitzen die gleiche scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^\beta$  (Tab. 4-6). Folglich wird  $E_0^\beta$  von dem 1-MI und der geringen Anzahl der Zwitterionen im EP<sub>1-MI</sub> nicht beeinflusst. Die  $\gamma$ -Relaxation zeigt sich für 1-MI und Zwitterionenbildung dagegen empfindlicher. Ihre  $E_0^\gamma$  **erhöht sich tendenziell**, wodurch diese lokalen Bewegungen thermisch schwerer aktiviert werden könnten.

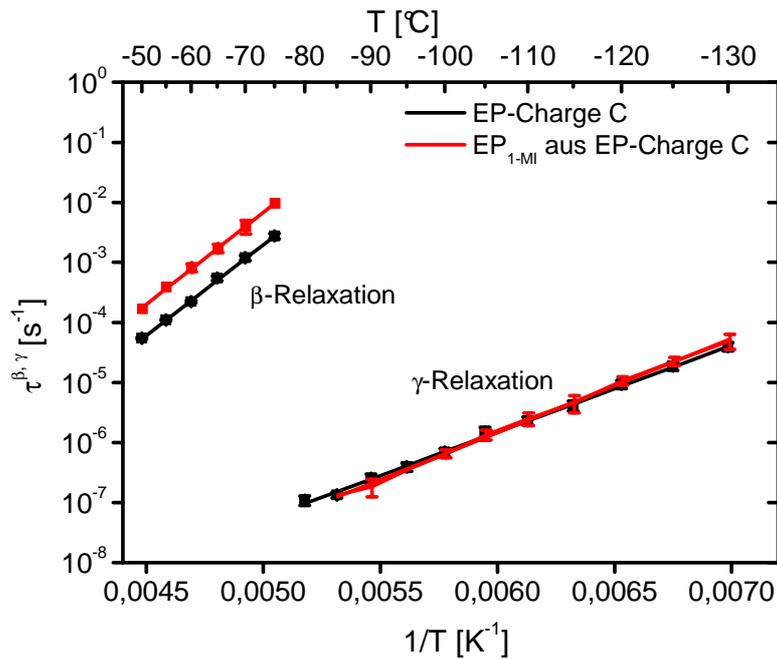


Abb. 4-16. Arrheniusgraph der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxation der Charge C und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C

Tab. 4-6. Kennwerte zur Beschreibung der Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nebenrelaxation der Charge C und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

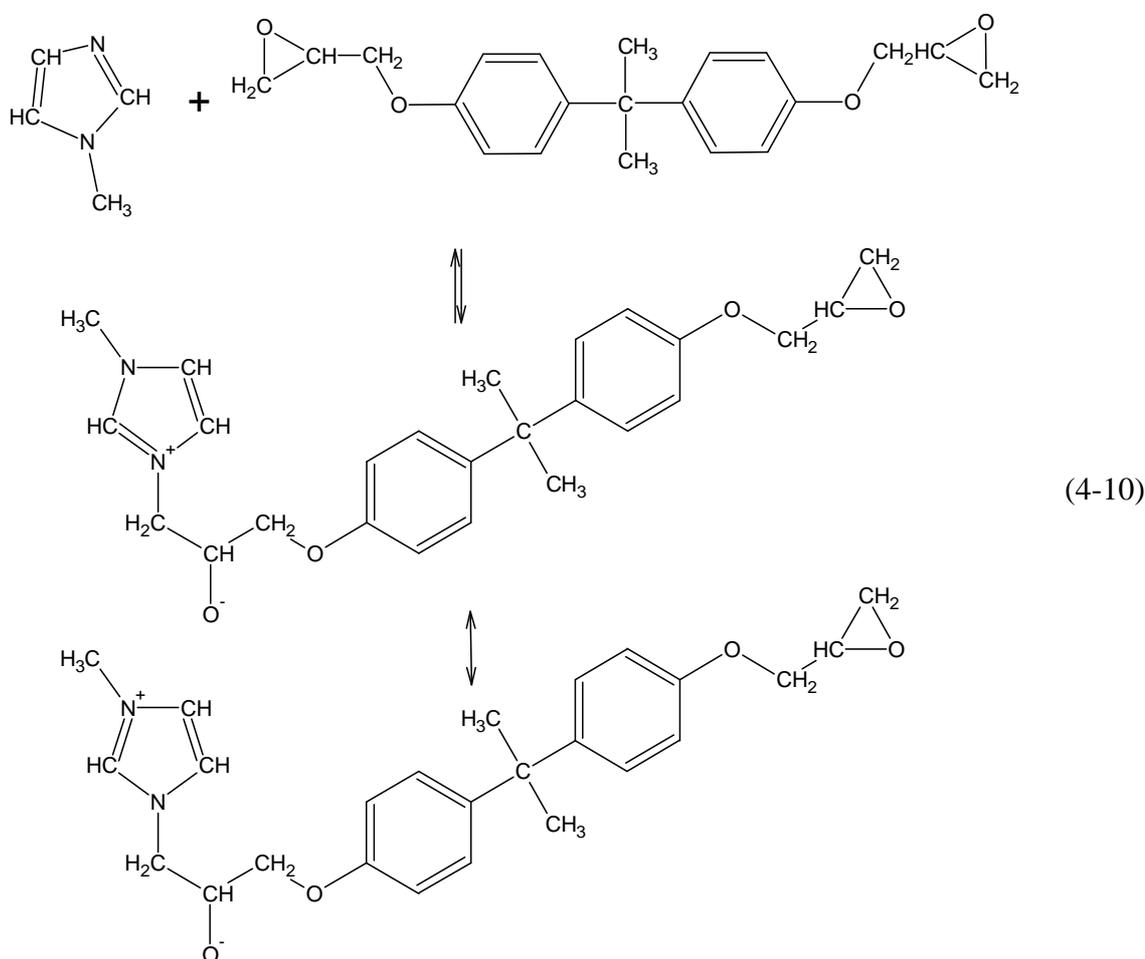
Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$\tau_0^\beta$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\beta$ [kJ / mol]	$\tau_0^\gamma$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\gamma$ [kJ / mol]
Charge C ( $U_{EP}^{IR}$ 12 %)	$1,4 \pm 0,2$	$58 \pm 1$	$3100 \pm 1150$	$28 \pm 1$
EP <sub>1-MI</sub> aus C ( $U_{EP}^{IR} = 12$ %)	$3 \pm 2$	$59 \pm 2$	$580 \pm 350$	$30 \pm 2$

### 4.1.8 Zusammenfassung

In den Abschn. 4-2 bis 4-7 wurden die mit RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen des EP<sub>1-MI</sub> vorgestellt. Mit ihnen können folgende Aussagen getroffen werden:

#### *Chemische Beschaffenheit des EP<sub>1-MI</sub>*

Beim Einrühren des 1-MI in den EP bildet die Gleichgewichtsreaktion von DGEBA und 1-MI wenige 1 : 1-Zwitterionen (Gl. 4-10). Die Molmassenverteilung verändert sich. Zeit und 1-MI-Konzentration reichen jedoch nicht aus, dass diese Zwitterionen mit DGEBA weiterreagieren (Gl. 4-7). Somit führt nur die Zwitterionbildung zum Oxiransatz, der jedoch so gering ist, dass er mittels IRS nicht nachgewiesen werden kann. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf Seiten der Edukte, und EP<sub>1-MI</sub> befindet sich in der Induktionsperiode.



#### *Molekulare Beweglichkeit des EP<sub>1-MI</sub>*

Die wenigen 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI beeinflussen die kooperativen Bewegungen ( $\alpha$ -Relaxation) nicht: **Die gesamte Matrix des EP<sub>1-MI</sub> weist ein EP-gleiches kooperatives Bewegungsvermögen auf.** Bei den lokalen Bewegungen führt die Anwesenheit der 1 : 1-Zwitterionen zu einem tendenziellen Anstieg der  $E_0^\gamma$  der  $\gamma$ -Relaxation.

## 4.2 EP-Modellsysteme EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

Der Einfluss der Zeolithe auf den vopolymerisierten EP wird durch Untersuchungen von EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> mittels IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES bestimmt. Hierbei stellen sich die Fragen, ob bereits es zu einer Wechselwirkung von Epoxidmatrix und Zeolithen kommt, und ob diese Wechselwirkung sich auf kalorische und dielektrische Eigenschaften auswirkt.

### 4.2.1 Chemische Strukturaufklärung und spektroskopischer Oxirangehalt

Die Abb. 4-17 und 4-18 zeigen den unteren Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> im Vergleich zum IR-ATR-Spektrum des EP.

Eindeutig erkennt man, dass die IR-ATR-Spektren in diesem Bereich gut übereinstimmen außer in folgendem Punkt:

- **Intensitätszunahme von 1060 – 1140 cm<sup>-1</sup>** durch die Bande der (Si-O)-Streckschwingung von 1060 cm<sup>-1</sup> bis 1140 cm<sup>-1</sup> wegen der Mikro- bzw. Nanozeolithe

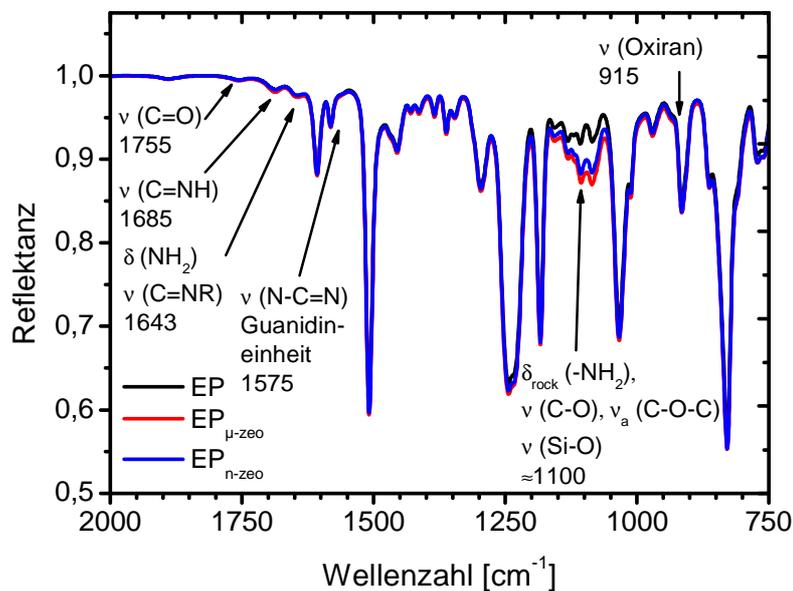


Abb. 4-17. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

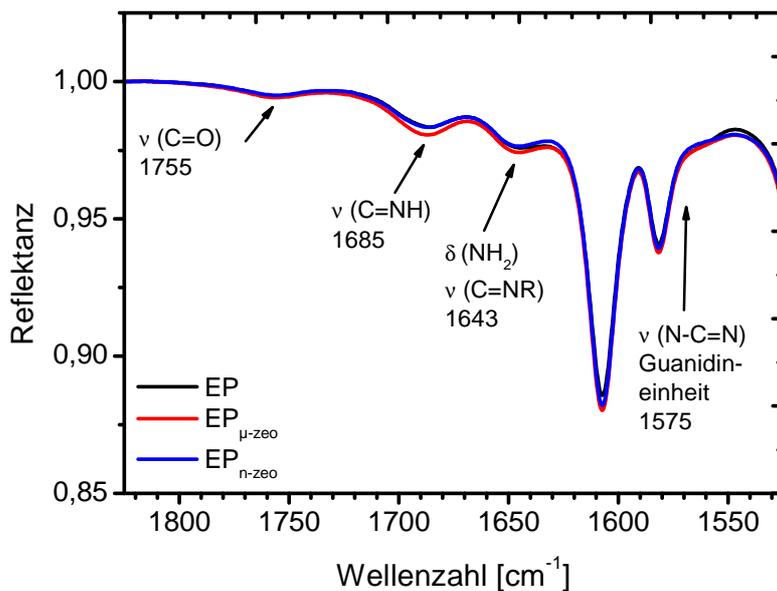


Abb. 4-18. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

Die Abb. 4-19 und 4-20 zeigen den oberen Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>.

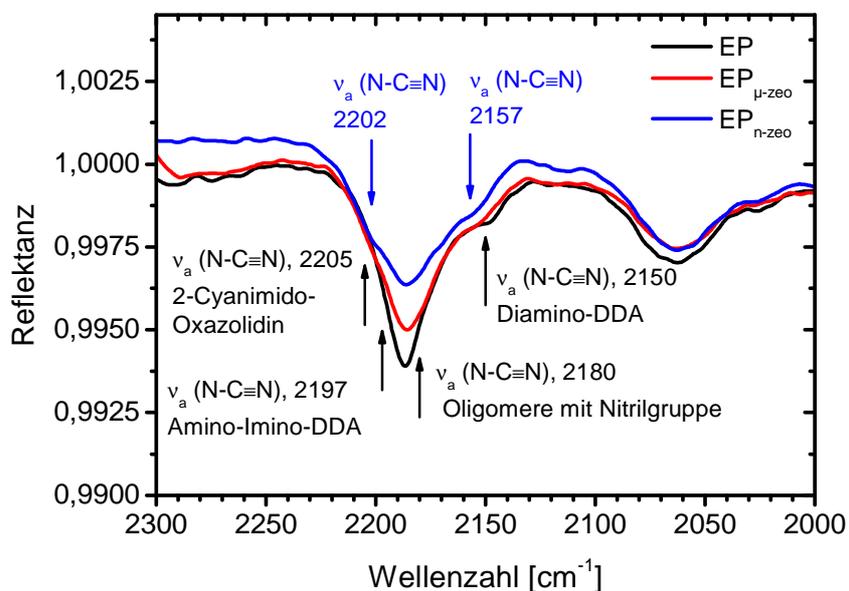


Abb. 4-19. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

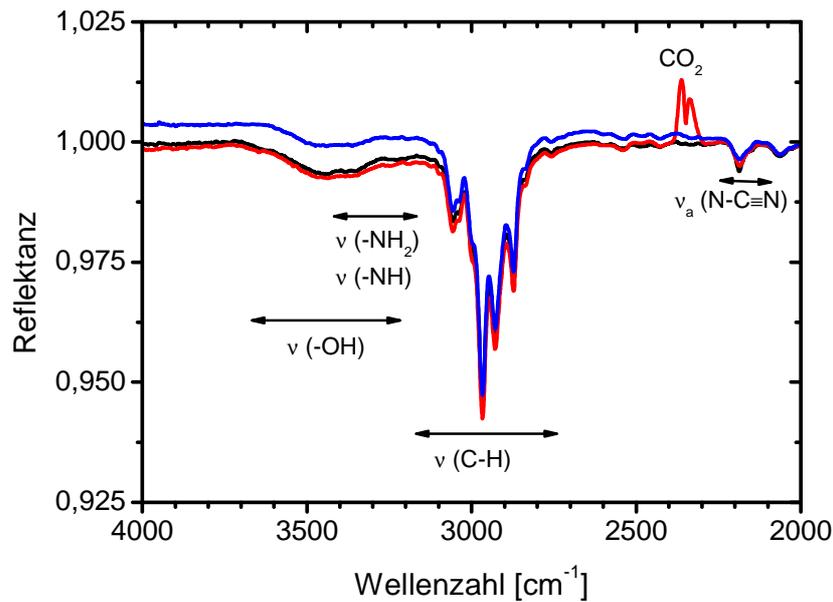


Abb. 4-20. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

Im Vergleich von EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> und EP sind folgende Unterschiede zu erkennen (Abb. 4-19 und 4-20):

- (1) **Schulter bei 2150 cm<sup>-1</sup> verschiebt sich zu 2157 cm<sup>-1</sup>** durch Wechselwirkung der Nitrilgruppe des gelösten Diamino-DDA mit adsorbiertem Wasser, endständiger Hydroxyl- oder verbrückter Hydroxylgruppe der Zeolithe und / oder mit nicht korrekt in das Zeolithgerüst eingebundenem Aluminiumion [84, 149].
- (2) **Schwache Schulter bei 2202 cm<sup>-1</sup>** durch Wechselwirkung der Nitrilgruppe mit adsorbiertem Wasser, endständiger Hydroxyl- oder verbrückter Hydroxylgruppe der Zeolithe und / oder mit nicht korrekt in das Zeolithgerüst eingebundenem Aluminiumion [84, 149]. Diese Nitrilgruppen können lokalisiert sein an Amino-Imino-DDA, 1 : 1- und 2 : 1-Oligomeren aus DGEBA und DDA sowie an 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und Oxazolidin.

Im Gegensatz zu EP<sub>n-zeo</sub> prägen sich diese aufgeführten Veränderungen der Nitrilbande EP<sub>μ-zeo</sub> deutlich schwächer aus, weil die spezifische Größe der EP-Mikrozeolith-Grenzflächen etwa neunmal kleiner ist als für die EP-Nanozeolith-Grenzflächen. Die Abschätzung erfolgt für Mikro- und Nanozeolithe mit einem mittleren Durchmesser von 700 nm bzw. 250 nm (Abschn. 2.1.4) mit der vereinfachenden Näherung, dass die Zeolithe Kugeln ohne Poren wären. Folglich zeigen sowohl die Mikro- als auch die Nanozeolithe eine von adsorbiertem Wasser oder von aktiven Zentren (Abschn. 2.1.4) herrührende Wechselwirkung mit nitrilgruppenhaltigen Molekülen (gelöstes, nicht reagiertes DDA, nitrilgruppenhaltige Oligomere, Abschn. 3.2.4). Da solche Moleküle nur über eine Nitrilgruppe verfügen, ist in jedem Falle mit einer **Vorzugsorientierung** zu rechnen, bei der die Nitrilgruppe zur

Zeolithoberfläche hin ausgerichtet ist. Zusätzlich kann es zur **Anreicherung nitrilgruppenhaltiger Moleküle nahe der Zeolithoberfläche** kommen. Inwiefern Vorzugsorientierung und Anreicherung sowie die Wechselwirkung an sich für eine Beschleunigung oder Hemmung der nitrilgruppenbeteiligten Reaktionen sorgen, wird im Zusammenhang mit der Untersuchung der Lagerfähigkeit und der Netzwerkbildung während der Heißhärtung diskutiert (Abschn. 5.2.3 und 6.2). Hier sei erwähnt, dass der Schwerpunkt der Dissertation nicht auf der Aufklärung der Ursache dieser Wechselwirkung liegt, sondern auf der Erforschung ihrer Auswirkungen auf Lagerfähigkeit, Netzwerkbildung und Eigenschaften des Epoxids. Die Betrachtung der adhäsiven Wechselwirkungen bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Die Bestimmung des spektroskopischen Oxirangehaltes ergibt, dass bei der Weiterverarbeitung des EP zu EP<sub>μ-zeo</sub> bzw. zu EP<sub>n-zeo</sub> (Abschn. 2.1.6) und der anschließenden Aufbewahrung bei -25 °C bis zur Untersuchung kein spektroskopischer Oxiranumsatz stattfindet (Tab. 4-7 und 4-8).

Tab. 4-7. Spektroskopische Oxiranumsätze für EP<sub>μ-zeo</sub> aus Charge A

EP <sub>μ-zeo</sub> aus Charge	A
Herstellungsdatum	25.10.2007
$U_{EP}^{IR}(EP_{\mu-zeo})$	15
$U_{EP}^{IR}(EP)$ (zum Vergleich)	15

Tab. 4-8. Spektroskopische Oxiranumsätze für EP<sub>n-zeo</sub> aus den Chargen D und E

EP <sub>n-zeo</sub> aus Charge	D	E
Herstellungsdatum	14.4.2009	15.1.2010
$U_{EP}^{IR}(EP_{n-zeo})$	12	14
$U_{EP}^{IR}(EP)$ (zum Vergleich)	12	14

#### 4.2.2 Inhomogenität

Die gemäß Abschn. 2.3.1 durchgeführte Polarisationsmikroskopie an EP<sub>μ-zeo</sub> (Abb. 4-21) belegt, dass sich durch die Einarbeitung der Mikrozeolithe in den EP keine Veränderung ergibt: **Das DDA liegt in Form kleiner DDA-Agglomerate (Durchmesser: 5 -20 μm) verteilt in der Matrix des EP<sub>μ-zeo</sub> vor**, welche aus monomerem DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA und Oligomeren besteht.

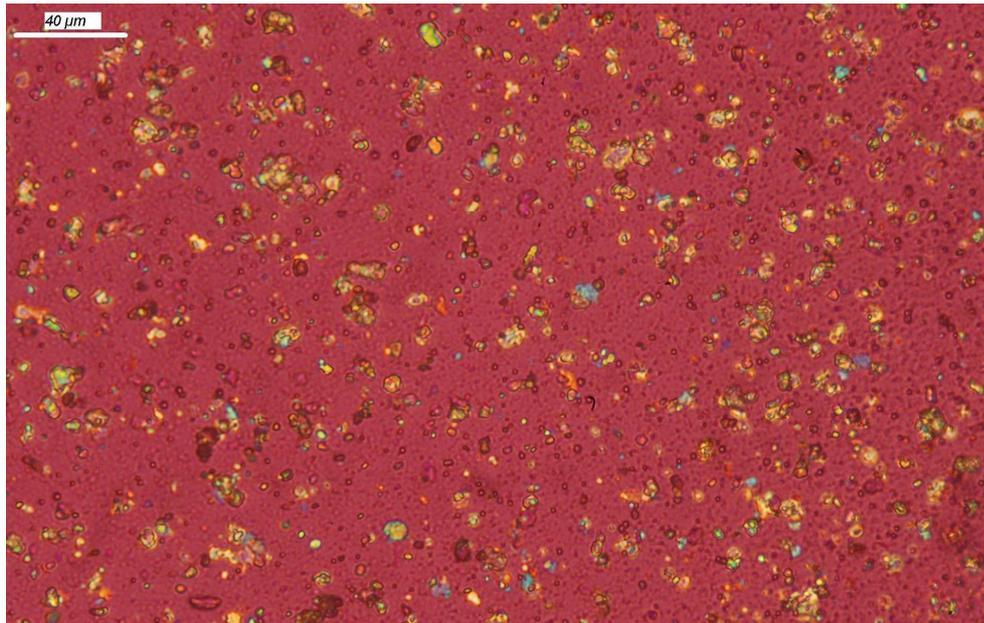


Abb. 4-21. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von  $EP_{\mu-zeo}$  (rot = isotrope Phase des  $EP_{\mu-zeo}$ , gelb-blau = doppelbrechende DDA-Kristalle)

### 4.2.3 Kalorische Eigenschaften

Die kalorischen Eigenschaften des  $EP_{\mu-zeo}$  und des  $EP_{n-zeo}$  werden im ersten und zweiten Heizlauf des Temperatur-Zeit-Programms der DSC erfasst und mit der passenden Charge verglichen (Abschn. 2.3.2), um den Einfluss der Zeolithe auf den Glasübergang zu erfassen.

Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ - und  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven beider Heizläufe des  $EP_{\mu-zeo}$  und des  $EP_{n-zeo}$  aus Charge A bzw. D sind in den Abb. 4-22 bis 4-23 dargestellt. Zusammen mit den Tab.n 4-9 und 4-10 lassen sie einen heizlaufunabhängigen Glasübergang erkennen, der von den Mikro- oder Nanozeolithen nicht beeinflusst wird.

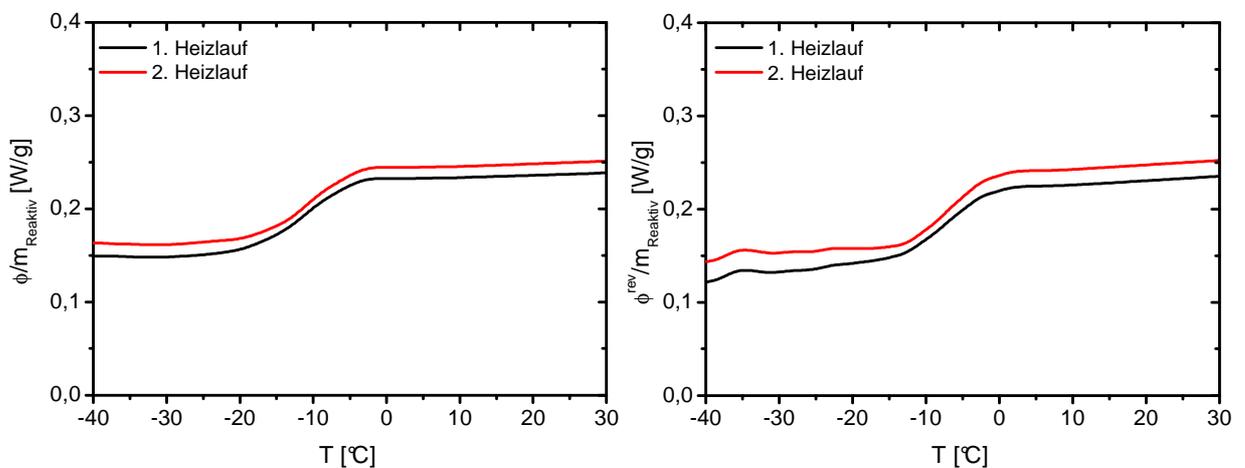


Abb. 4-22.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$  und  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$  beider Heizläufe des  $EP_{\mu-zeo}$  ( $U_{EP}^{IR} = 15\%$ ) aus Charge A

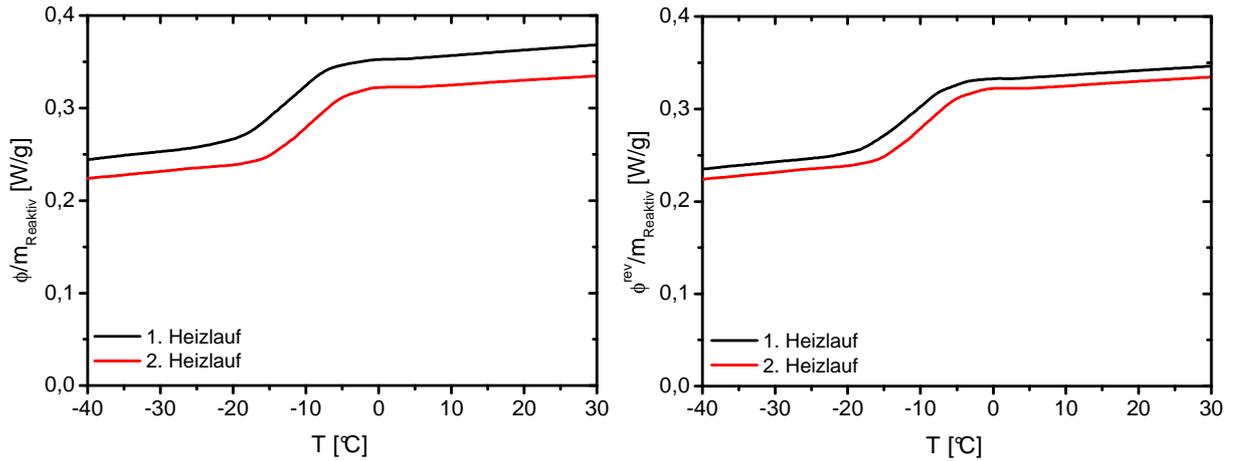


Abb. 4-23.  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  und  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  beider Heizläufe des EP<sub>n-zeo</sub> ( $U_{EP}^{\text{IR}} = 12\%$ ) aus Charge D

Tab. 4-9  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 1. Heizlauf des EP<sub>μ-zeo</sub> bzw. des EP<sub>n-zeo</sub> im Vergleich zu den zugehörigen Chargen A bzw. D und E (Mittelwert u. Größtfehler über drei Proben)

EP-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{\text{IR}}$	$T_{g,A}$	$T_g$	$T_{g,E}$	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$
	[%]	[°C ± K]	[°C ± K]	[°C ± K]	[J/(g·K)]
Charge A	15	-22 ± 2	-11 ± 2	5 ± 2	0,09 ± 0,02
EP <sub>μ-zeo</sub> aus A	15	-25 ± 3	-11 ± 1	3 ± 2	0,086 ± 0,007
Charge D	12	-24 ± 5	-14 ± 1	6 ± 1	0,086 ± 0,01
EP <sub>n-zeo</sub> aus D	12	-27 ± 3	-12 ± 2	3 ± 3	0,09 ± 0,01
Charge E	14	-24 ± 3	-10 ± 1	5 ± 3	0,090 ± 0,006
EP <sub>n-zeo</sub> aus E	14	-25 ± 4	-10 ± 1	4 ± 3	0,09 ± 0,02

Tab. 4-10  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 2. Heizlauf des EP<sub>μ-zeo</sub> bzw. des EP<sub>n-zeo</sub> im Vergleich zu den zugehörigen Chargen A bzw. D und E (Mittelwert u. Größtfehler über drei Proben)

EP-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{\text{IR}}$	$T_{g,A}$	$T_g$	$T_{g,E}$	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$
	[%]	[°C ± K]	[°C ± K]	[°C ± K]	[J/(g·K)]
Charge A	15	-22 ± 2	-11 ± 2	5 ± 2	0,09 ± 0,02
EP <sub>μ-zeo</sub> aus A	15	-25 ± 5	-11 ± 2	3 ± 3	0,086 ± 0,009
Charge D	12	-26 ± 3	-13 ± 1	6 ± 3	0,09 ± 0,01
EP <sub>n-zeo</sub> aus D	12	-26 ± 5	-12 ± 2	3 ± 4	0,090 ± 0,007
Charge E	14	-22 ± 4	-10 ± 2	6 ± 4	0,089 ± 0,002
EP <sub>n-zeo</sub> aus E	14	-25 ± 4	-10 ± 1	6 ± 2	0,089 ± 0,005

#### 4.2.4 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A und des  $EP_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D werden vor der Lagerung bzw. Heißhärtung mit der DES-Temperatur- und -Frequenzabstufung bestimmt (Abschn. 2.3.3) und mit denen der Charge A bzw. D verglichen, um den Einfluss der Mikro- und Nanozeolithe auf die kooperativen und lokalen Bewegungen zu erfassen.

In den Abb. 4-24 bis 4-27 sind repräsentative  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ - und  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven des ersten Heizlaufes der DES-Temperaturabstufung (Abschn. 2.3.3) des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  und des  $EP_{n\text{-zeo}}$  dargestellt.

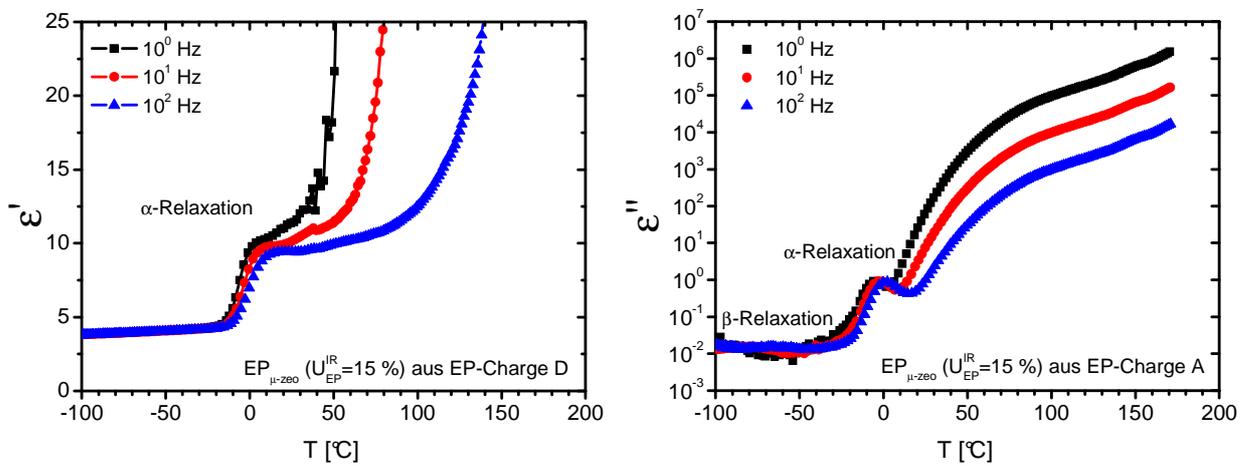


Abb. 4-24.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  u.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz u.  $10^2$  Hz

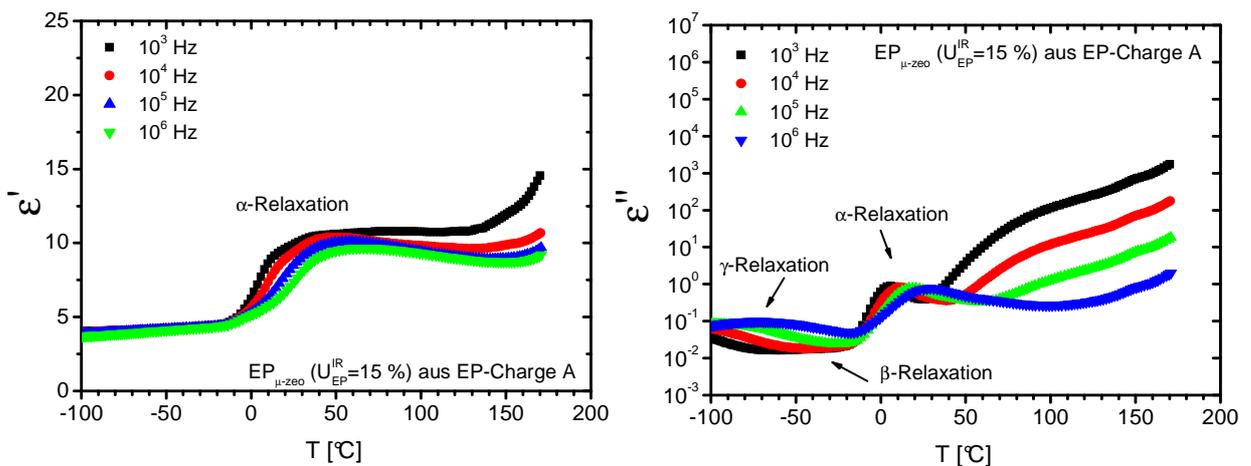


Abb. 4-25.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  und  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

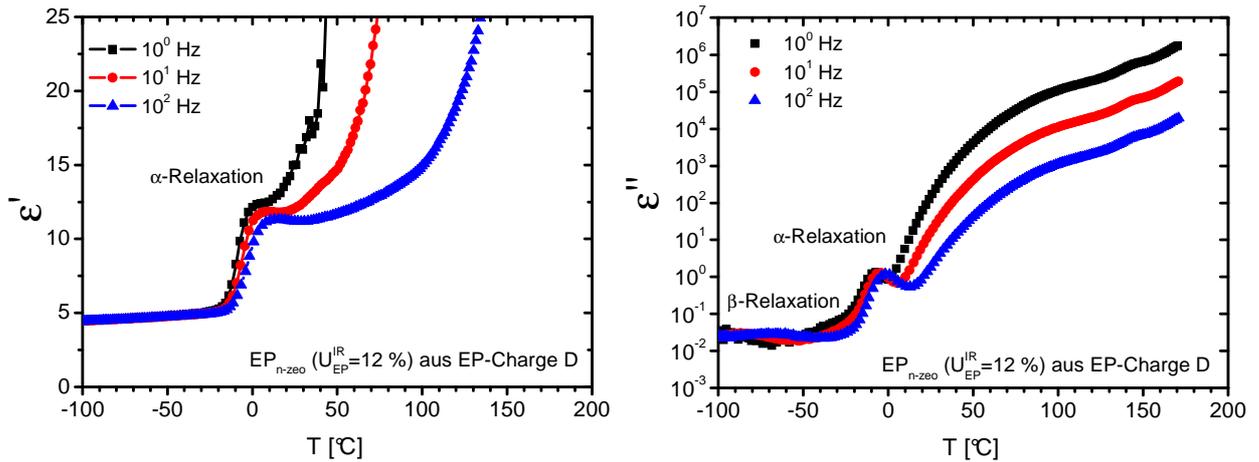


Abb. 4-26.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  u.  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des  $\text{EP}_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz u.  $10^2$  Hz

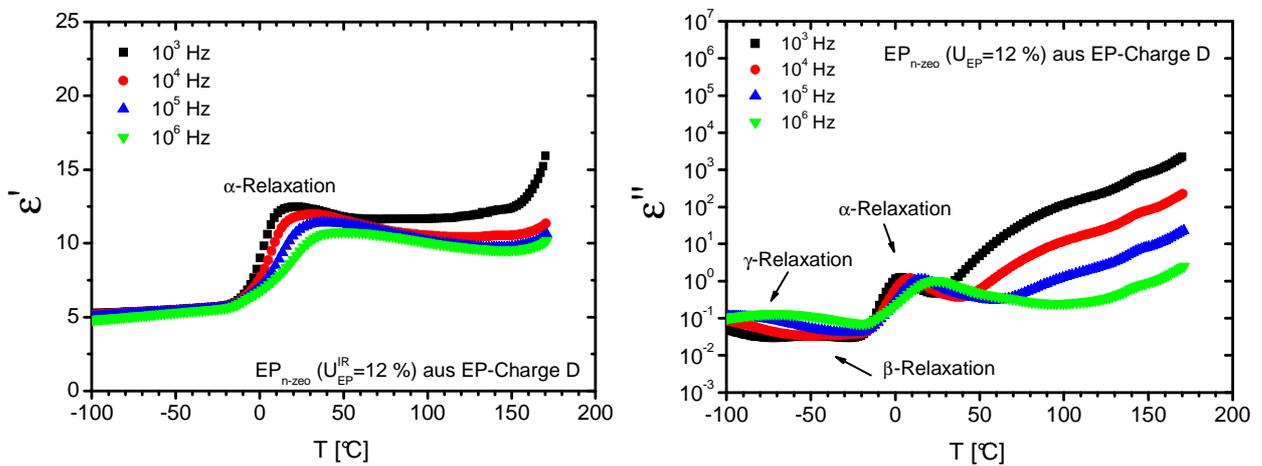


Abb. 4-27.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  und  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des  $\text{EP}_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

Die  $T_\alpha$  des  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A sind im Vergleich zur Charge A (Tab. 3-6, S. 82) um etwa 2 K zu höheren Temperaturen verschoben (Abb. 4-28, Tab. 4-11), so dass von einer leichten Beeinflussung der kooperativen Bewegungen durch Mikrozeolithen gesprochen werden kann. Des Weiteren erkennt man für die  $\Delta\varepsilon'_{\text{Reaktiv}}(f)$ -Kennwerte keine systematische Veränderung mit wachsender Frequenz, weil die Werte zu stark schwanken.

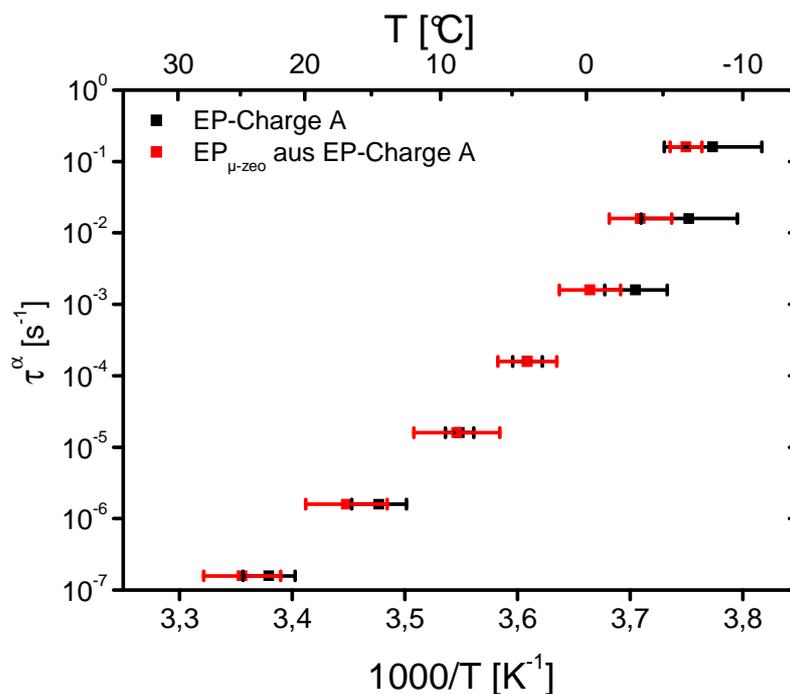


Abb. 4-28. Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxation der Charge A und des EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A

Tab. 4-11. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabtastung des EP $_{\mu\text{-zeo}}$  ( $U_{EP}^{IR} = 15\%$ ) aus Charge A (Mittelwert und Größtfehler über sie-ben Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-29 \pm 6$	$-6 \pm 1$	$8 \pm 5$	$5,8 \pm 0,8$
$10^1$	$-32 \pm 4$	$-3 \pm 1$	$18 \pm 16$	$6,1 \pm 1,6$
$10^2$	$-37 \pm 8$	$0 \pm 2$	$21 \pm 13$	$5,6 \pm 1,0$
$10^3$	$-38 \pm 8$	$4 \pm 2$	$41 \pm 11$	$6,1 \pm 0,7$
$10^4$	$-40 \pm 13$	$9 \pm 3$	$51 \pm 11$	$6,0 \pm 0,8$
$10^5$	$-34 \pm 7$	$17 \pm 3$	$64 \pm 8$	$5,8 \pm 0,8$
$10^6$	$-29 \pm 4$	$25,0 \pm 3$	$74 \pm 8$	$5,4 \pm 0,8$

Die  $T_{\alpha}$  des EP $_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D sind im Vergleich zur Charge D (Tab. 3-8, S. 82) tendenziell zu niedrigen Temperaturen verschoben (Abb. 4-29, Tab. 4-12), so dass die Nanozeolithe die kooperativen Bewegungen geringfügig beeinflussen. Des Weiteren beobachtet man mit wachsender Frequenz die mit viskoelastischem Verhalten verbundene Abnahme der  $\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}(f)$ -Kennwerte des Glasüberganges, wobei diese Werte mit denen des EP deckungsgleich sind.

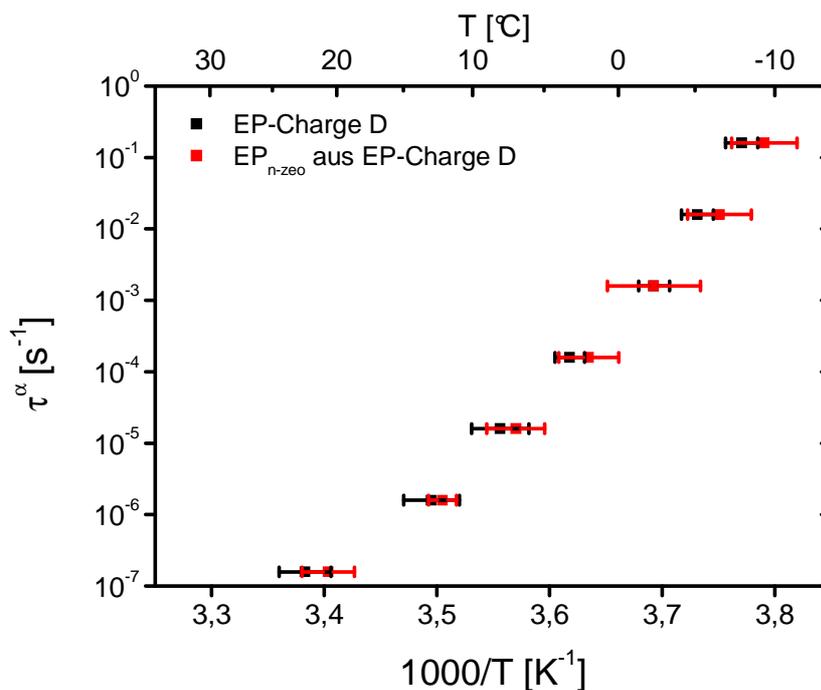


Abb. 4-29. Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxation der Charge D und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D

Tab. 4-12. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabstufung des EP<sub>n-zeo</sub> ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ ) aus Charge D (Mittelwert u. Größtfehler über vier Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-28 \pm 10$	$-9 \pm 2$	$6 \pm 2$	$7,0 \pm 0,7$
$10^1$	$-34 \pm 14$	$-6 \pm 2$	$8 \pm 2$	$6,5 \pm 0,8$
$10^2$	$-30 \pm 11$	$-2 \pm 3$	$13 \pm 2$	$5,9 \pm 1,0$
$10^3$	$-48 \pm 20$	$2 \pm 2$	$25 \pm 8$	$6,2 \pm 1,0$
$10^4$	$-50 \pm 17$	$7 \pm 2$	$37 \pm 10$	$5,9 \pm 0,8$
$10^5$	$-43 \pm 8$	$12 \pm 1$	$45 \pm 10$	$5,7 \pm 0,8$
$10^6$	$-34 \pm 6$	$21 \pm 2$	$53 \pm 10$	$5,0 \pm 0,6$

In den  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> aus Charge A und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D sieht man bei tiefen Temperaturen die  **$\beta$ -Nebenrelaxation** mit niedrigen und mittleren Frequenzen und die  **$\gamma$ -Nebenrelaxation** mit mittleren und hohen Frequenzen (Abb. 4-24 bis 4-27). Beide äußern sich als weitere lokale  $\varepsilon''$ -Maxima und werden im Zuge der Frequenzabstufung des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> aus Charge A und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D gemäß Abschn. 2.3.3 erfasst.

Die Abb. 4-30 und 4-31 zeigen repräsentative  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$ - und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$ -Kurven (Abschn. 2.3.3) des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A und des  $EP_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D. Die  $\beta$ -/ $\gamma$ -Relaxationen erkennt man jeweils **anhand eines stufenförmigen  $\varepsilon'$ -Abfalls und eines lokalen  $\varepsilon''$ -Maximums**, die beide bei der  $\gamma$ -Relaxation stark ausgeprägt sind.

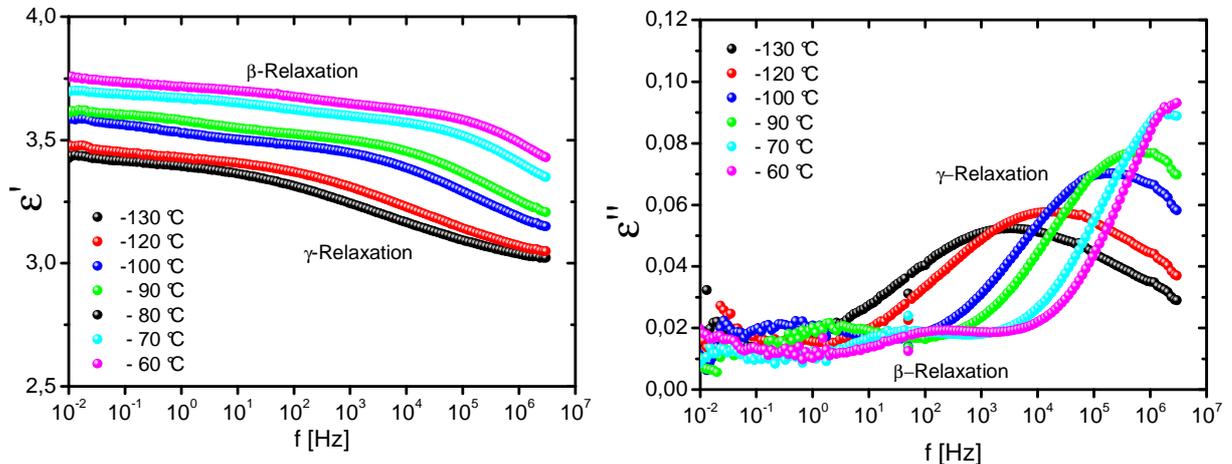


Abb. 4-30.  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$  und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$  des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für -130 °C, -120 °C, -100 °C, -90 °C, -70 °C und -60 °C

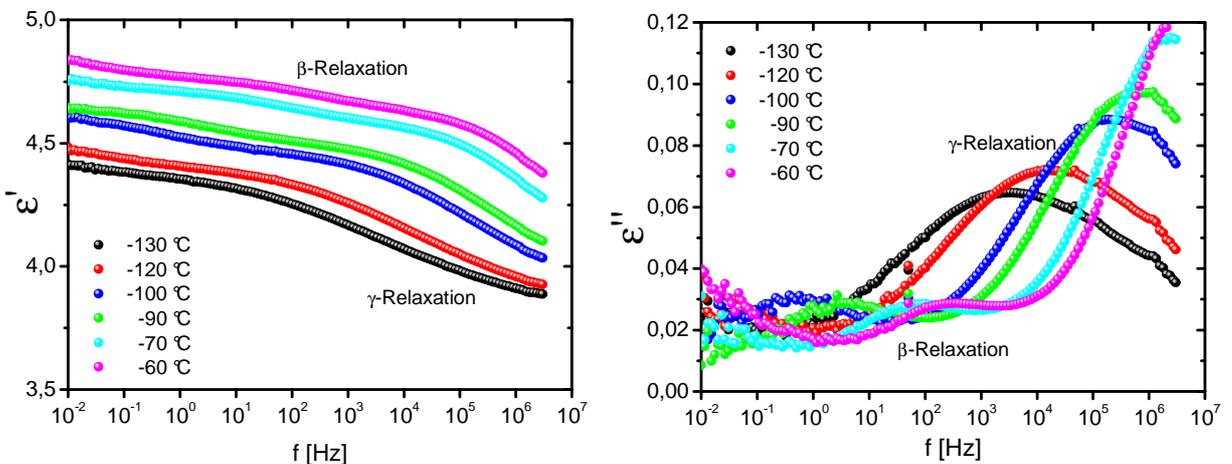


Abb. 4-31.  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$  und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$  des  $EP_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D für -130 °C, -120 °C, -100 °C, -90 °C, -70 °C und -60 °C

Wertet man die Nebenrelaxationen gemäß Abschn. 2.3.3 aus und stellt das Ergebnis im Arrheniusgraphen in den Abb. 4-32 und 4-33 dar, zeigt sich folgender Befund:

Die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^\beta$  der  $\beta$ -Relaxation weist für  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  und  $EP_{n\text{-zeo}}$  niedrigere Werte auf als für EP (Tab. 4-13 und 4-14). Folglich bewirken Mikro- bzw. Nanozeolithe, dass diese lokalen Bewegungen der Dipole und damit die der entsprechenden Molekülabschnitte thermisch leichter aktiviert werden können. Die  $\gamma$ -Relaxation zeigt diese Beeinflussung nicht und verhält sich wie im EP.

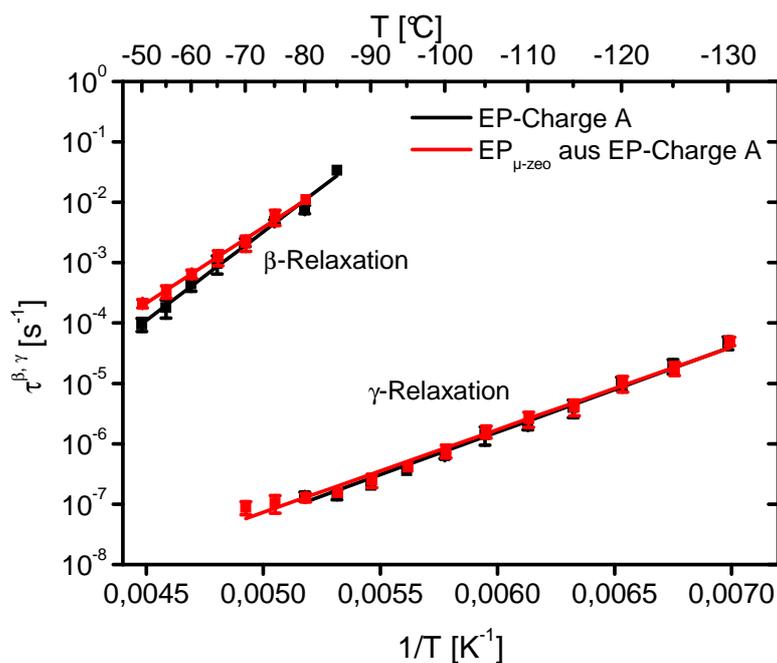


Abb. 4-32. Arrheniusgraph der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxation der Charge A und des EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A

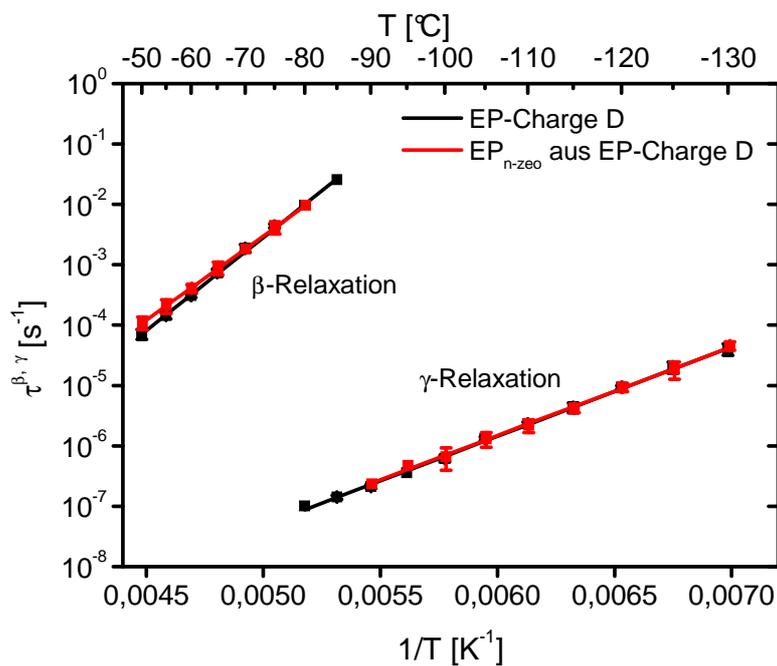


Abb. 4-33. Arrheniusgraph der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxation der Charge D und des EP $_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D

Tab. 4-13. Kennwerte der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nebenrelaxation der Charge A und des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> aus Charge A (Mittelwert und Größtfehler über vier Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$\tau_0^\beta$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\beta$ [kJ / mol]	$\tau_0^\gamma$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\gamma$ [kJ / mol]
Charge A ( $U_{EP}^{IR} = 15\%$ )	$15 \pm 14$	$55 \pm 2$	$3400 \pm 7$	$28 \pm 3$
EP <sub><math>\mu</math>-zeo</sub> aus A ( $U_{EP}^{IR} = 15\%$ )	$1200 \pm 670$	$48 \pm 2$	$8200 \pm 5300$	$27 \pm 3$

Tab. 4-14. Kennwerte der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nebenrelaxation der Charge D und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$\tau_0^\beta$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\beta$ [kJ / mol]	$\tau_0^\gamma$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\gamma$ [kJ / mol]
Charge D ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ )	$2 \pm 1$	$60 \pm 5$	$1700 \pm 1100$	$29 \pm 2$
EP <sub>n-zeo</sub> aus D ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ )	$47 \pm 38$	$53 \pm 3$	$1600 \pm 1100$	$29 \pm 3$

#### 4.2.5 Zusammenfassung

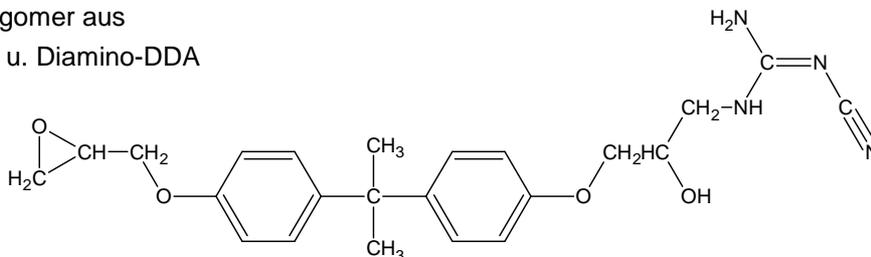
Die IRS-Ergebnisse belegen, dass Matrixmoleküle über ihre Nitrilgruppe mit der Oberfläche der Zeolithe wechselwirken und adsorbieren. Hierzu müssen sich diese Moleküle mit ihrer Nitrilgruppe zur Oberfläche hin ausrichten (Vorzugsorientierung). Sie können sich dort auch anreichern. Zu diesen nitrilgruppenhaltigen Molekülen gehören gemäß Abschn. 3.2.4 gelöstes, nicht reagiertes DDA und die in den Abb. 4-34 und 4-35 dargestellten Oligomere.

Die DES-Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit der Zeolithe neben einer schwachen Beeinflussung der kooperativen Bewegungen eine bessere thermische Aktivierbarkeit der  $\beta$ -Relaxation hervorruft. Dies kann aber nicht direkt mit der Adsorption der Nitrilgruppe an die Zeolithoberfläche erklärt werden, weil die mit der Zeolithoberfläche wechselwirkenden Moleküle eine stärkere Behinderung ihrer molekularen Beweglichkeit erfahren. Vorzugsorientierung und Anreicherung dieser nitrilgruppenhaltigen Moleküle könnten jedoch den umgebenden Matrixmolekülen (DGEBA, gelöstes, nicht reagiertes DDA, Oligomere) eine vom EP abweichende Anordnung aufzwingen, in der die  $\beta$ -Relaxation der betreffenden Molekülabschnitte weniger stark behindert würde. Die mit der Zeolithoberfläche wechselwirkenden Moleküle und die vom EP abweichende Anordnung der umgebenden Matrixmoleküle würden zusammen eine als *Interphase* zu bezeichnende Grenzschicht darstellen. Die Ausdehnung

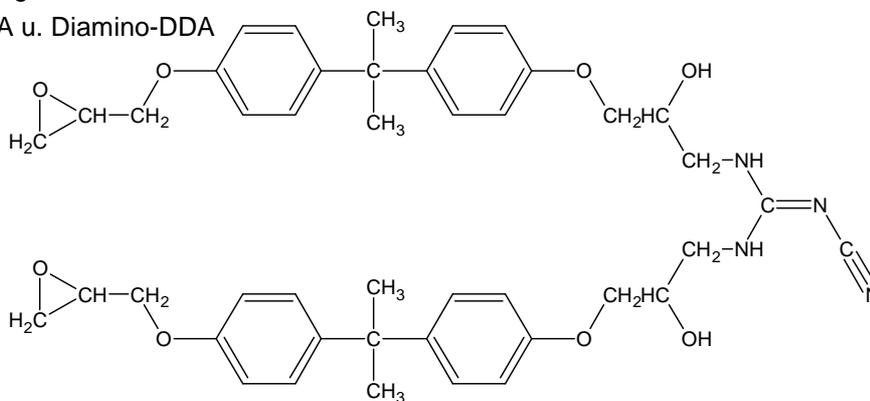
dieser *Interphase* würde dabei nicht die ganze Matrix erfassen, da der Abstand der Oberfläche eines Mikro- bzw. Nanozeolithen zu der seines nächsten Nachbarn bei gleichmäßiger Verteilung mit etwa 1682 nm bzw. 601 nm zu groß ist.

Welche Auswirkung diese Befunde auf Lagerfähigkeit und Netzwerkbildung haben, wird in den Abschn. 5.2.3 und 6.2 diskutiert.

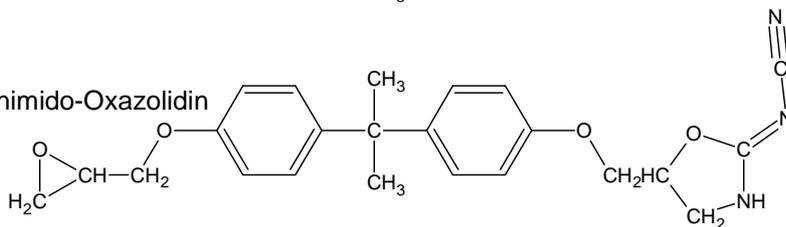
1 : 1-Oligomer aus  
DGEBA u. Diamino-DDA



2 : 1-Oligomer aus  
DGEBA u. Diamino-DDA



2-Cyanimido-Oxazolidin



1 : 1-Oligomer aus DGEBA  
und 2-Cyanimido-Oxazolidin

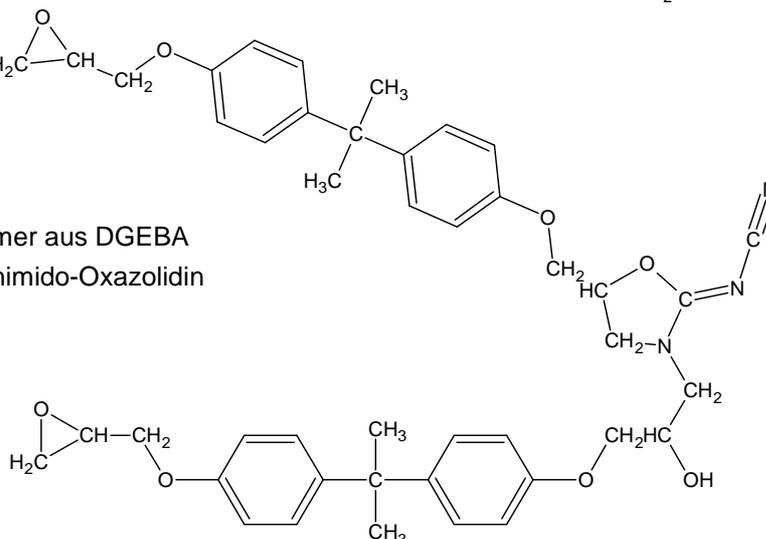
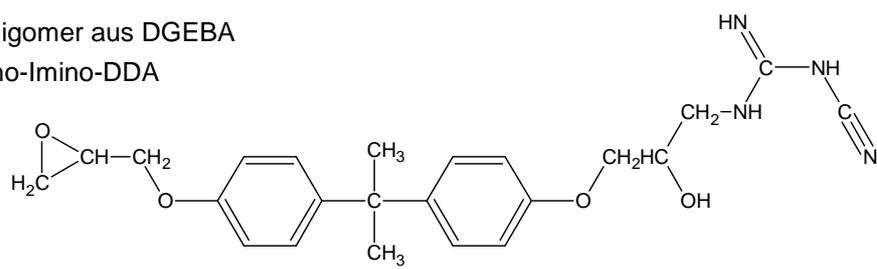


Abb. 4-34. Nitrilgruppenhaltige Oligomere – Teil I

1 : 1-Oligomer aus DGEBA  
u. Amino-Imino-DDA



2 : 1-Oligomer aus DGEBA  
u. Amino-Imino-DDA

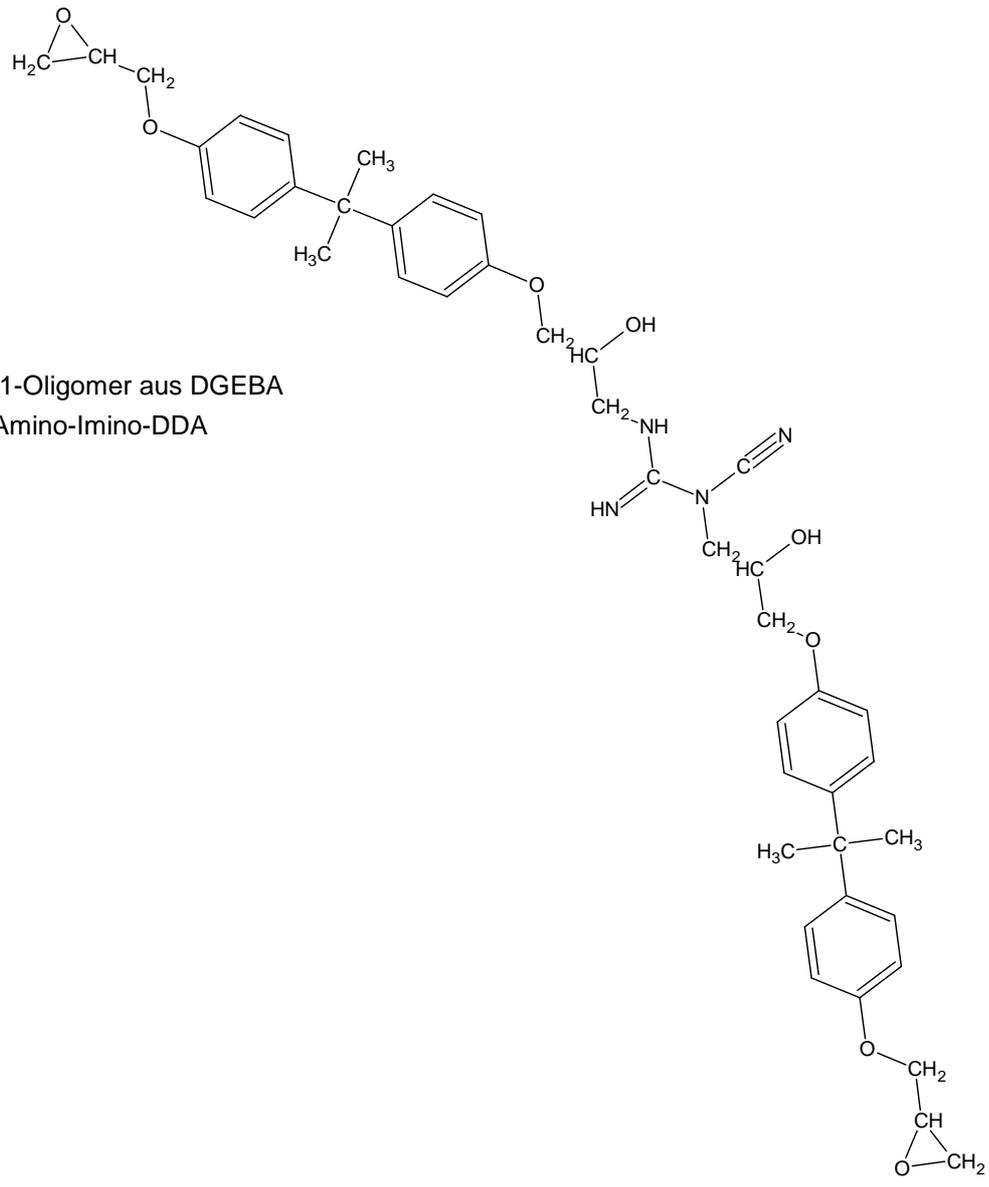


Abb. 4-35. Nitrilgruppenhaltige Oligomere – Teil II

### 4.3 EP-Modellsysteme $EP_{\mu\text{-mod}}$ und $EP_{n\text{-mod}}$

Der Einfluss der vernetzungssteuernden Module auf das vorphosphorisierte EP wird durch Untersuchungen von  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$  mittels IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES bestimmt. Hierbei stellen sich einerseits die Fragen, ob das 1-MI bereits während des Einrührens der Module in den EP freigesetzt wird, und ob Reaktionen ablaufen, die diese sich auf kalorische und dielektrische Eigenschaften auswirken. Andererseits wird den Fragen nachgegangen, inwiefern EP und Module wechselwirken, und zu welchen Eigenschaften diese Wechselwirkung führt.

#### 4.3.1 Chemische Strukturaufklärung und spektroskopischer Oxirangehalt

Die Abb. 4-36 und 4-37 zeigen den unteren Bereich des IR-ATR-Spektrums des  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und des  $EP_{n\text{-mod}}$  im Vergleich zum IR-ATR-Spektrum des EP.

Eindeutig erkennt man, dass die IR-ATR-Spektren von EP und  $EP_{\mu\text{-mod}}$  bzw.  $EP_{n\text{-mod}}$  in diesem Bereich gut übereinstimmen außer in folgendem Punkt:

- **Intensitätszunahme von  $1060 - 1140 \text{ cm}^{-1}$**  durch die Bande der (Si-O)-Streckschwingung von  $1060 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1140 \text{ cm}^{-1}$  wegen der Mikro- bzw. Nanomodule.

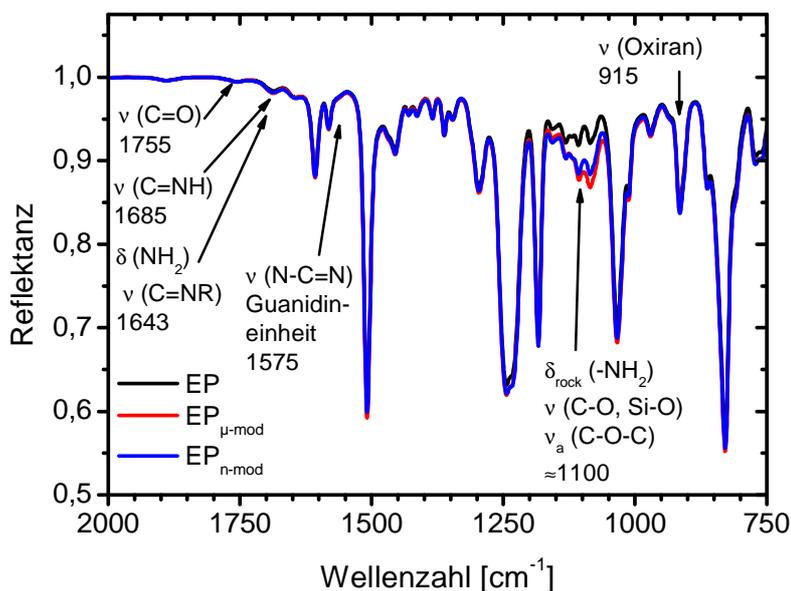


Abb. 4-36. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP,  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$

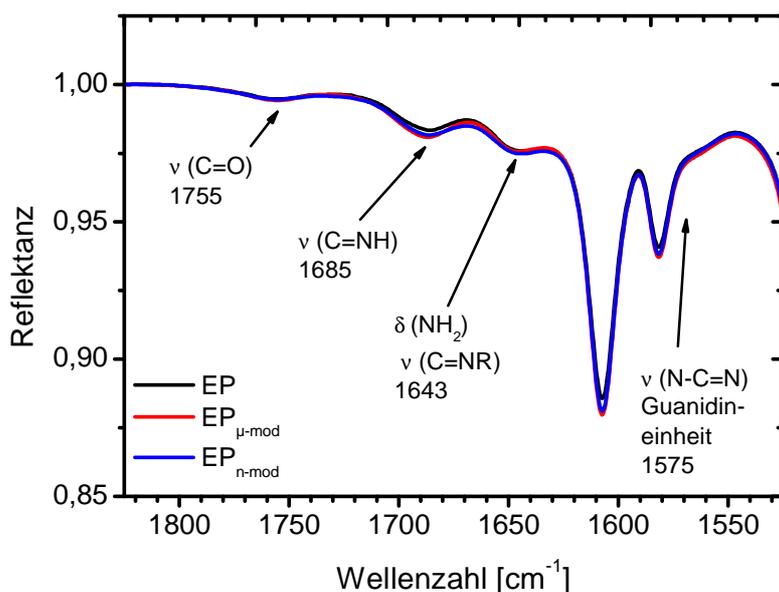


Abb. 4-37. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>

Im Gegensatz zu EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> werden bei EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> keine Veränderungen der Nitrilbande beobachtet (Abb. 4-38 und 4-39), so dass aus IR-spektroskopischer Sicht keine Adsorption der Nitrilgruppen an die Moduloberfläche besteht. Als mögliche Ursachen dieser fehlenden Wechselwirkung kommen die Verdrängung adsorbierter Wassers während der 1-MI-Beladung der Zeolithe und die Besetzung aktiver Zentren durch 1-MI in Frage.

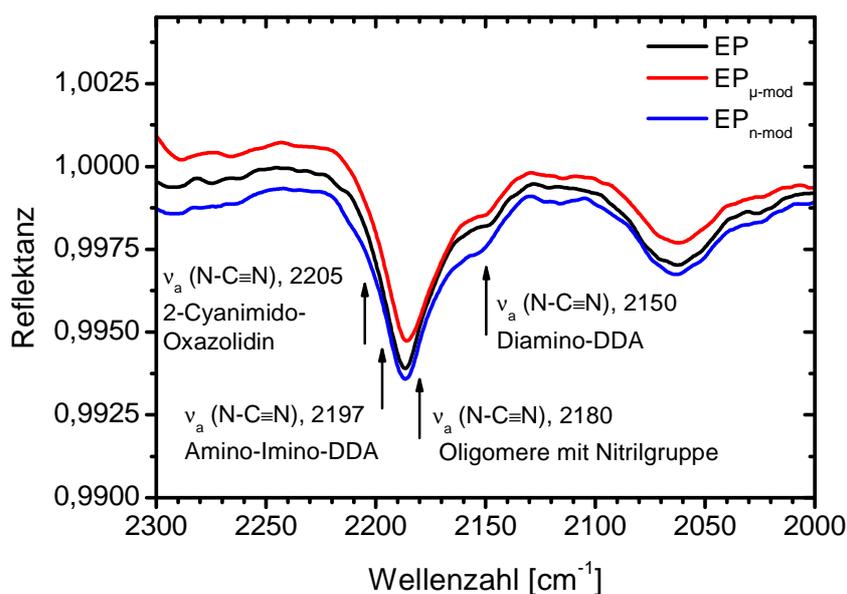


Abb. 4-38. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>

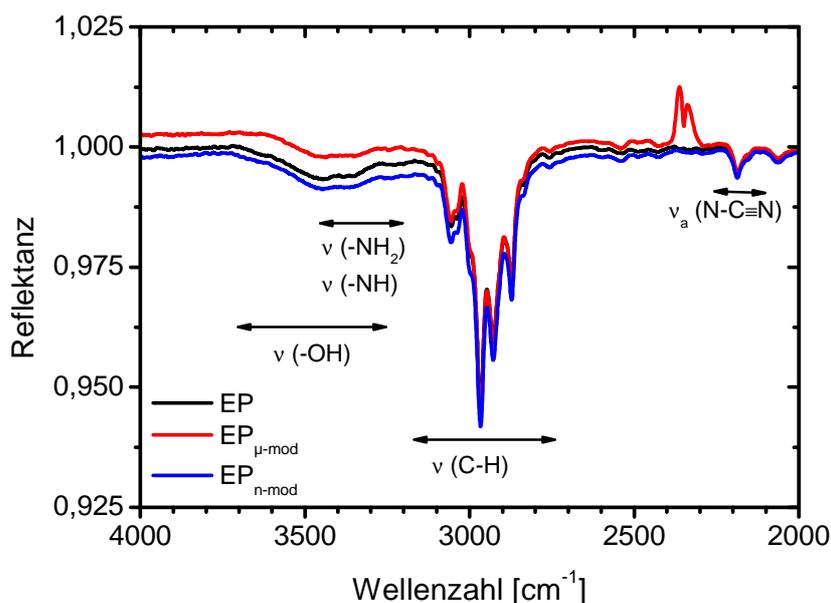


Abb. 4-39. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>

Die quantitative IR-Spektrenauswertung ergibt, dass bei der Weiterverarbeitung des EP zu EP<sub>μ-mod</sub> bzw. zu EP<sub>n-mod</sub> kein nachweisbarer spektroskopischer Oxiranumsatz stattfindet (Tab. 4-15 und 4-16). Da dies auch bei EP<sub>1-MI</sub> mit freiem 1-MI festgestellt wurde (Abschn. 4.1.4), können die IRS-Ergebnisse die Frage, ob 1-MI schon aus den Modulen freigesetzt wurde, nicht beantworten.

Tab. 4-15.  $U_{EP}^{IR}$  für EP<sub>μ-mod</sub> aus den Chargen A, B und C

EP <sub>μ-zeo</sub> aus Charge	A	B	C
Herstellungsdatum	25.10.2007	19.2.2008	6.10.2008
$U_{EP}^{IR}(EP_{\mu-mod})$	15	11	11
$U_{EP}^{IR}(EP)$ (zum Vergleich)	15	11	12

Tab. 4-16.  $U_{EP}^{IR}$  für EP<sub>n-mod</sub> aus den Chargen D und E

EP <sub>n-zeo</sub> aus Charge	D	E
Herstellungsdatum	14.4.2009	15.1.2010
$U_{EP}^{IR}(EP_{n-mod})$	12	14
$U_{EP}^{IR}(EP)$ (zum Vergleich)	12	14

### 4.3.2 Inhomogenität

Die gemäß Abschn. 2.3.1 durchgeführte polarisationsmikroskopische Aufnahme von EP<sub>μ-mod</sub> (Abb. 4-40) belegt, dass durch die Einarbeitung der Mikromodule in den EP sich keine Veränderungen der Verteilung des DDA ergibt: **Das DDA liegt in Form kleiner DDA-Agglomerate (Durchmesser: 5 -20 μm) verteilt in der Matrix des EP<sub>μ-mod</sub> vor**, welche aus monomerem DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA und Oligomeren und besteht.

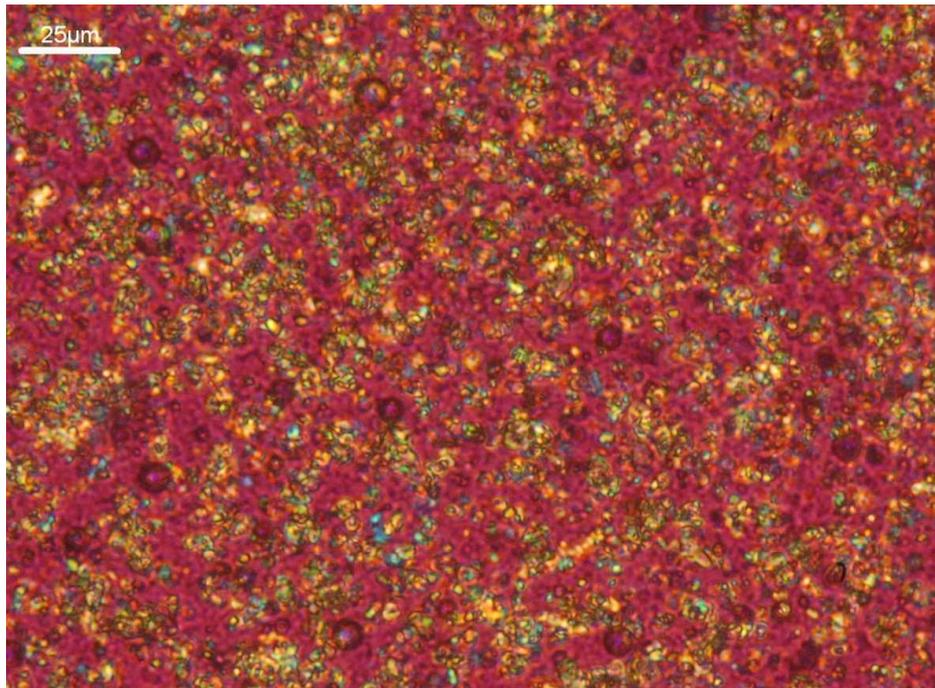


Abb. 4-40. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von EP<sub>μ-mod</sub> (rot = isotrope Phase des EP<sub>μ-mod</sub>, gelb-blau = doppelbrechende DDA-Kristalle)

### 4.3.3 Kalorische Eigenschaften

Die kalorischen Eigenschaften des EP<sub>μ-mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> vor der Lagerung bzw. Heißhärtung werden im ersten und zweiten Heizlauf des Temperatur-Zeit-Programms der DSC erfasst und mit den Vergleichswerten der passenden Charge verglichen (Abschn. 2.3.2), um den Einfluss der Mikro- und Nanomodule auf den thermischen Glasübergang zu bestimmen.

Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ - und  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven beider Heizläufe des EP<sub>μ-mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> aus Charge B bzw. D sind in den Abb. 4-41 und 4-42 dargestellt. Zusammen mit den Tab.n 4-17 und 4-18 erkennt man einen heizlaufunabhängigen Glasübergang, der von der Anwesenheit der Mikro- und Nanomodule nicht beeinflusst wird.

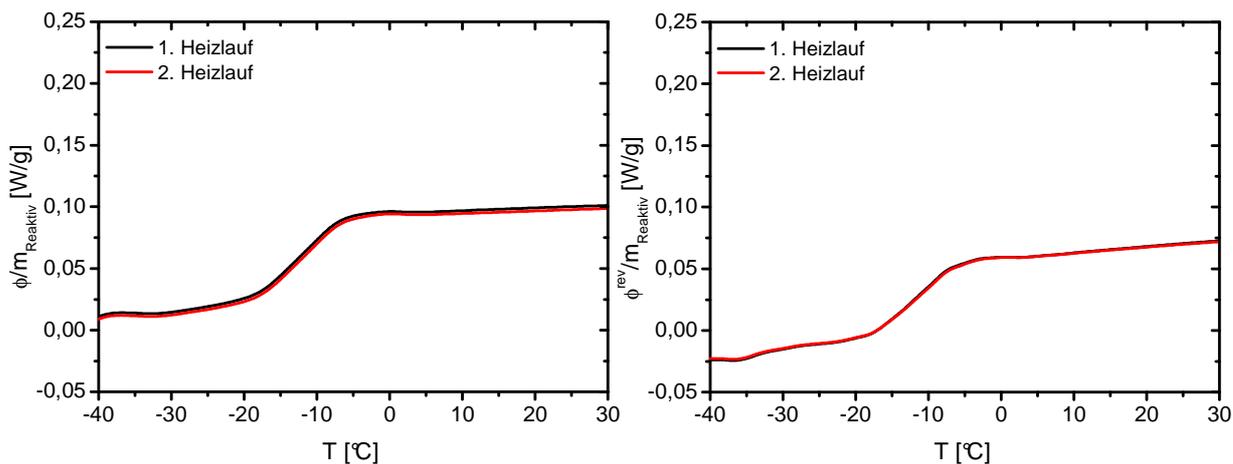


Abb. 4-41.  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  und  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  beider Heizläufe des EP<sub>μ-mod</sub> ( $U_{EP} = 12\%$ ) aus Charge B

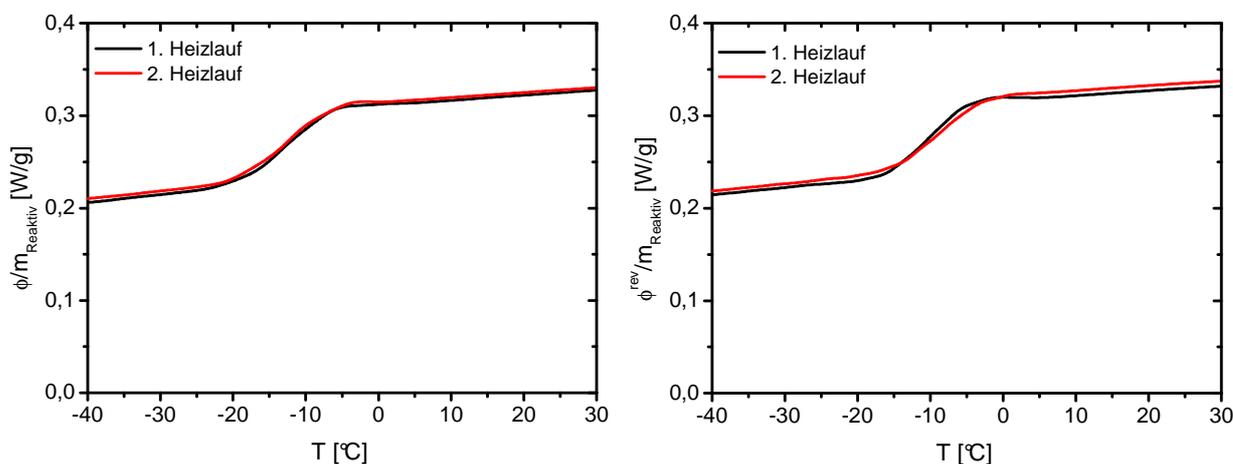


Abb. 4-42.  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  und  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$  beider Heizläufe des EP<sub>n-mod</sub> ( $U_{EP} = 12\%$ ) aus Charge D

Tab. 4-17  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 1. Heizlauf des EP $_{\mu\text{-mod}}$  bzw. des EP $_{n\text{-mod}}$  im Vergleich zu den passenden Chargen B u. C bzw. D u. E (Mittelwert u. Größtfehler über drei Proben)

EP-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{IR}$	$T_{g,A}$	$T_g$	$T_{g,E}$	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$
	[%]	[°C ± K]	[°C ± K]	[°C ± K]	[J/(g·K)]
Charge B	11	-21 ± 2	-12 ± 2	2 ± 2	0,09 ± 0,02
EP $_{\mu\text{-mod}}$ aus B	11	-23 ± 3	-12 ± 1	1 ± 2	0,074 ± 0,007
Charge C	12	-26 ± 4	-14 ± 3	6 ± 2	0,089 ± 0,006
EP $_{\mu\text{-mod}}$ aus C	11	-25 ± 3	-14 ± 2	1 ± 5	0,085 ± 0,005
Charge D	12	-24 ± 5	-14 ± 1	6 ± 1	0,086 ± 0,006
EP $_{n\text{-mod}}$ aus D	12	-24 ± 3	-12 ± 3	1 ± 4	0,097 ± 0,007
Charge E	14	-24 ± 3	-10 ± 1	5 ± 3	0,090 ± 0,006
EP $_{n\text{-mod}}$ aus E	14	-24 ± 3	-10 ± 2	5 ± 1	0,093 ± 0,008

Tab. 4-18  $T_{g,A}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,E}$  und  $\Delta c_p$  im 2. Heizlauf des EP $_{\mu\text{-mod}}$  bzw. des EP $_{n\text{-mod}}$  im Vergleich zu den passenden Chargen B u. C bzw. D u. E (Mittelwert u. Größtfehler über drei Proben)

EP-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{IR}$	$T_{g,A}$	$T_g$	$T_{g,E}$	$\Delta c_p^{\text{reaktiv}}$
	[%]	[°C ± K]	[°C ± K]	[°C ± K]	[J/(g·K)]
Charge B	11	-22 ± 2	-13 ± 2	6 ± 2	0,09 ± 0,02
EP $_{\mu\text{-mod}}$ aus B	11	-23 ± 5	-11,8 ± 0,7	1 ± 3	0,075 ± 0,009
Charge C	12	-27 ± 3	-14 ± 3	5 ± 1	0,089 ± 0,002
EP $_{\mu\text{-mod}}$ aus C	11	-26 ± 3	-13 ± 3	2 ± 6	0,088 ± 0,004
Charge D	12	-26 ± 3	-13 ± 1	6 ± 3	0,09 ± 0,01
EP $_{n\text{-mod}}$ aus D	12	-26 ± 3	-13 ± 2	1,8 ± 0,9	0,10 ± 0,01
Charge E	14	-22 ± 4	-10 ± 2	6 ± 4	0,089 ± 0,002
EP $_{n\text{-mod}}$ aus E	14	-24 ± 2	-10 ± 2	5 ± 3	0,088 ± 0,007

#### 4.3.4 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften des EP $_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C und des EP $_{n\text{-mod}}$  aus Charge D werden vor der Lagerung bzw. Heißhärtung mit der DES-Temperatur- und -Frequenzabastung bestimmt (Abschn. 2.3.3) und mit denen der Charge C bzw. D verglichen, um den Einfluss der Mikro- und Nanomodule auf die kooperativen und lokalen Bewegungen zu erfassen. Da die Chargen C und D auch untereinander vergleichbar sind (Abschn. 3.4.3), trifft dies auch auf die aus ihnen hergestellten EP-Modellsysteme zu.

In den Abb. 4-43 bis 4-46 sind repräsentative  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven des ersten Heizlaufes der DES-Temperaturabtastung (Abschn. 2.3.3) des EP $_{\mu\text{-mod}}$  und des EP $_{n\text{-mod}}$  dargestellt.

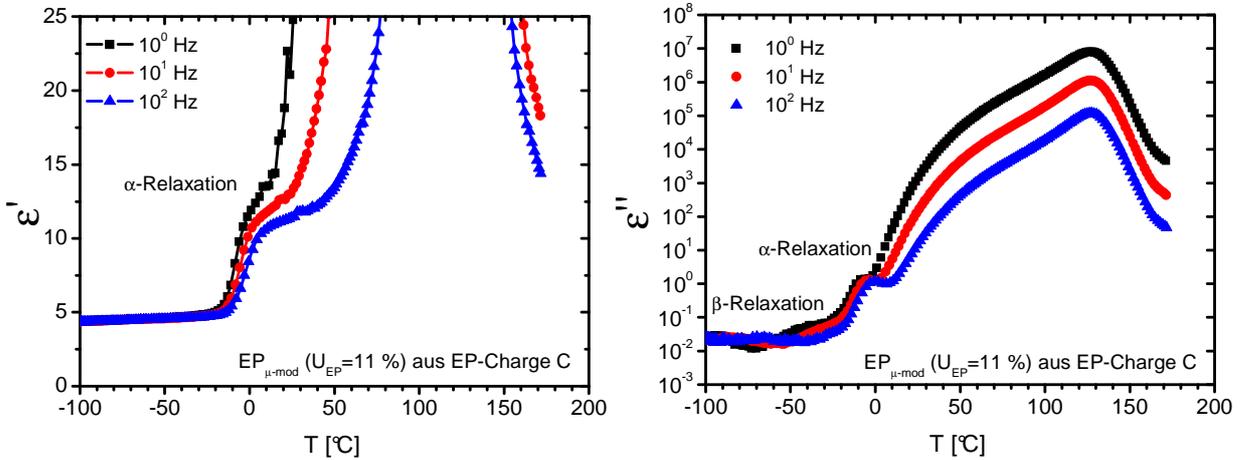


Abb. 4-43.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  u.  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des EP $_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz u.  $10^2$  Hz

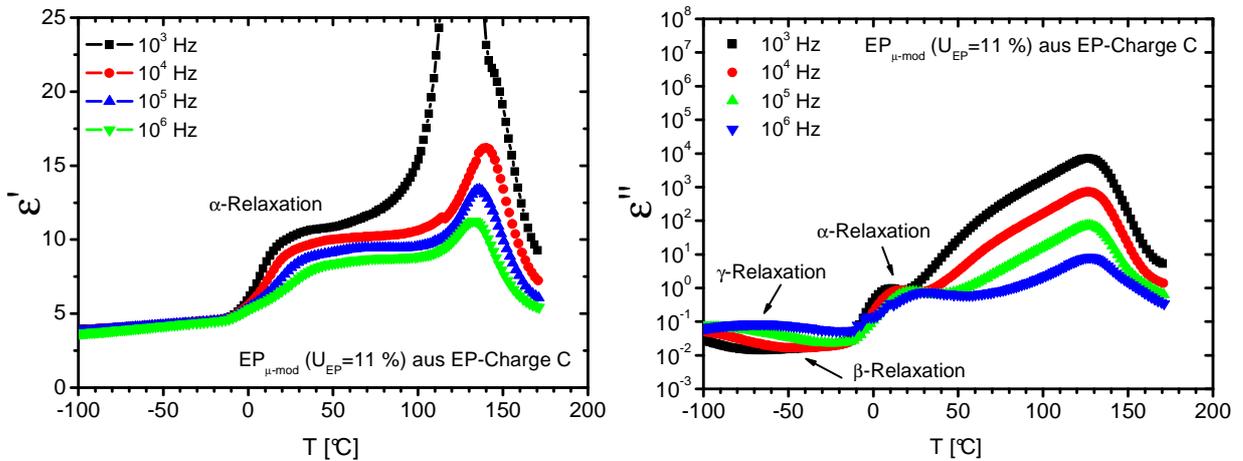


Abb. 4-44.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  und  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des EP $_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

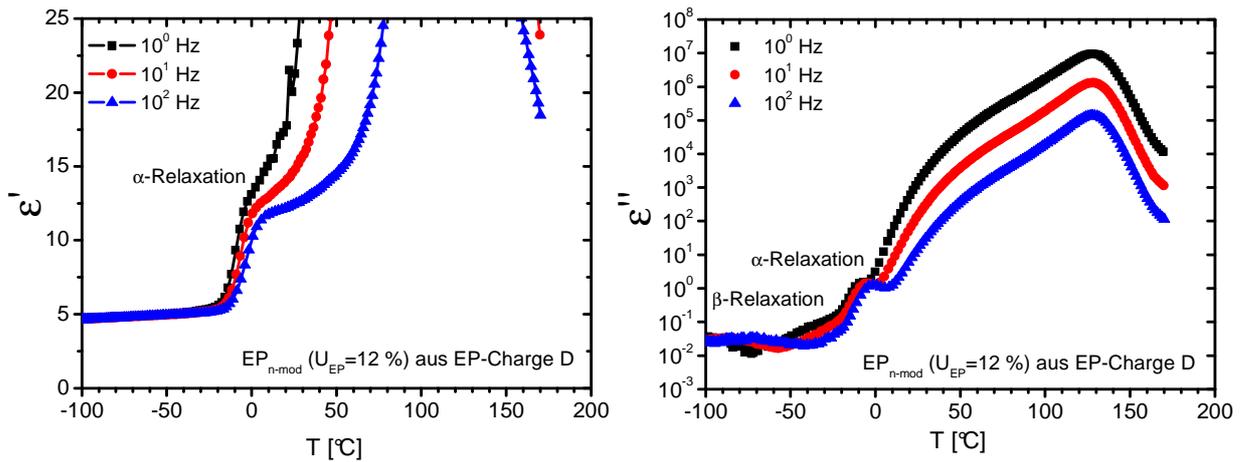


Abb. 4-45.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  u.  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des  $\text{EP}_{n\text{-mod}}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz u.  $10^2$  Hz

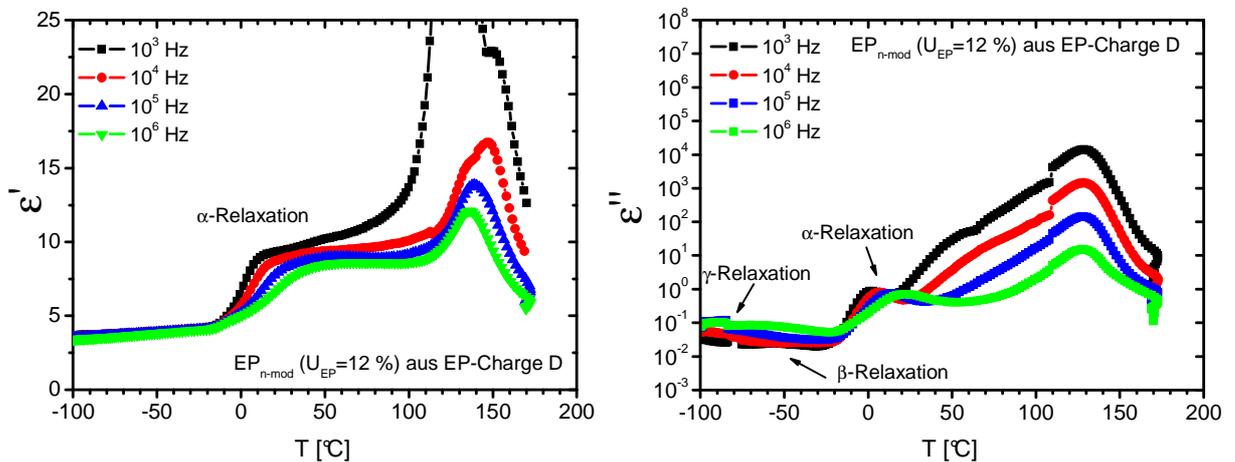


Abb. 4-46.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$  und  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$  des  $\text{EP}_{n\text{-mod}}$  aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

Die  $T_\alpha$  des  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C und die  $T_\alpha$  des  $\text{EP}_{n\text{-mod}}$  aus Charge D (Abb. 4-47, Tab. 4-19 und 4-20) verhalten sich wie die  $T_\alpha$  der Charge C (Tab. 3-7, S. 82). **Folglich beeinflussen die Mikro- und Nanomodule die kooperativen Bewegungen nicht.** Dies ist auf die 1-MI-Beladung der Zeolithe zurückzuführen, da die unbeladenen Mikro- bzw. Nanozeolithe im  $\text{EP}_{\mu\text{-zeo}}$  bzw. im  $\text{EP}_{n\text{-zeo}}$  die  $T_\alpha$  beeinflussten (Abb. 4-28 und 4-29, Tab. 4-11 und 4-12, S. 117 f.).

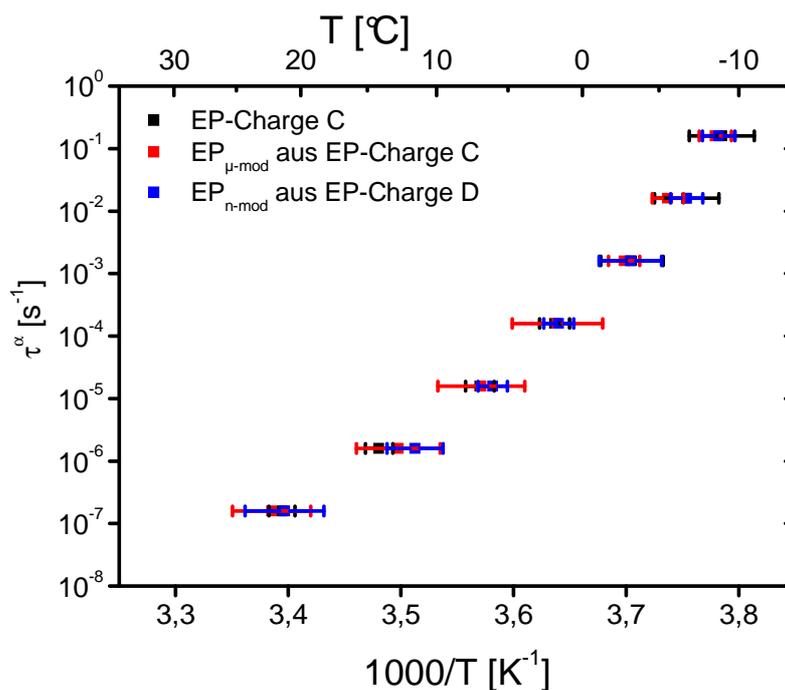


Abb. 4-47. Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxation der Charge C, des EP $_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C u. des EP $_{n\text{-mod}}$  aus Charge D (Chargen C u. D sind gemäß Abschn. 3.4.3 vergleichbar.)

Tab. 4-19. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabtastung des EP $_{\mu\text{-mod}}$  ( $U_{EP}^{IR} = 11\%$ ) aus Charge C (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-32 \pm 2$	$-8 \pm 1$	$11 \pm 5$	$9,2 \pm 0,9$
$10^1$	$-39 \pm 11$	$-5 \pm 1$	$8 \pm 2$	$7,0 \pm 0,5$
$10^2$	$-28 \pm 2$	$-3 \pm 1$	$16 \pm 5$	$6,4 \pm 0,5$
$10^3$	$-34 \pm 2$	$2 \pm 3$	$23 \pm 5$	$5,9 \pm 0,5$
$10^4$	$-37 \pm 8$	$7 \pm 3$	$33 \pm 16$	$5,5 \pm 0,5$
$10^5$	$-31 \pm 2$	$13 \pm 3$	$76 \pm 7$	$6,2 \pm 0,7$
$10^6$	$-27 \pm 5$	$22 \pm 3$	$81 \pm 2$	$5,4 \pm 0,2$

Tab. 4-20. Kennwerte des  $\alpha$ -Relaxationsgebietes im 1. Heizlauf der Temperaturabtastung des EP<sub>n-mod</sub> ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ ) aus Charge D (Mittelwert und Größtfehler über vier Proben)

Frequenz [Hz]	$T_{\alpha,A}$ [°C ± K]	$T_{\alpha}$ [°C ± K]	$T_{\alpha,E}$ [°C ± K]	$\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}$
$10^0$	$-40 \pm 17$	$-9 \pm 1$	$4 \pm 6$	$8,2 \pm 1$
$10^1$	$-38 \pm 11$	$-7 \pm 1$	$9 \pm 5$	$7,4 \pm 0,8$
$10^2$	$-28 \pm 10$	$-3 \pm 2$	$17 \pm 2$	$6,7 \pm 0,8$
$10^3$	$-32 \pm 4$	$2 \pm 1$	$23 \pm 5$	$5,2 \pm 0,5$
$10^4$	$-25 \pm 16$	$6 \pm 1$	$41 \pm 13$	$4,8 \pm 1,0$
$10^5$	$-33 \pm 2$	$12 \pm 2$	$53 \pm 19$	$5,0 \pm 0,7$
$10^6$	$-32 \pm 2$	$21 \pm 3$	$59 \pm 24$	$4,5 \pm 1,0$

Bei den beiden modulgefüllten EP-Modellsystemen beobachtet man außerdem mit wachsender Frequenz die mit viskoelastischem Verhalten verbundene Abnahme der  $\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}(f)$ -Kennwerte des Glasüberganges (Tab. 4-19 und 4-20). Diese Werte sind bei niedrigen Frequenzen höher als die von EP (Tab. 3-7 und 3-8, S. 82), EP <sub>$\mu$ -zco</sub> und EP<sub>n-zco</sub> (Tab. 4-11 und 4-12, S. 117 f.), liegen aber bei niedrigen und mittleren Frequenzen deutlich unter denen des EP<sub>1-MI</sub> (Abb. 4-48). Diese Ergebnisse belegen, dass der beim Aufheizen beobachtete  $\varepsilon'$ -Anstieg das  $\alpha$ -Relaxationsgebiet von EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> weniger stark überlagert als das  $\alpha$ -Relaxationsgebiet des EP<sub>1-MI</sub>. Eine Abhängigkeit des  $\varepsilon'$ -Anstieges von der Art des 1-MI-Vorkommens (frei oder verkapselt) deutet sich an, kann aber erst in Abschn. 6.2.4 vor dem Hintergrund der Ergebnisse zum effizienten Aushärten näher diskutiert werden.

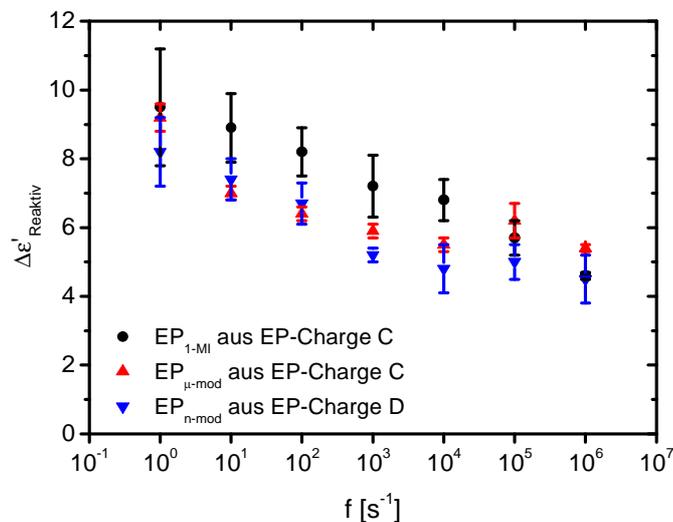


Abb. 4-48.  $\Delta\varepsilon'_{\text{reaktiv}}(f)$  von EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> aus Charge C und EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D (Chargen C und D sind gemäß Abschn. 3.4.3 vergleichbar.)

In den  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven des EP $_{\mu-mod}$  aus Charge C und des EP $_{n-mod}$  aus Charge D sieht man bei tiefen Temperaturen die  **$\beta$ -Nebenrelaxation** mit niedrigen und mittleren Frequenzen und die  **$\gamma$ -Nebenrelaxation** mit mittleren und hohen Frequenzen (Abb. 4-43 und 4-46). Beide äußern sich als weiteres lokales  $\varepsilon''$ -Maximum und werden im Zuge der Frequenzabastung des EP $_{\mu-mod}$  aus Charge C und des EP $_{n-mod}$  aus Charge D gemäß Abschn. 2.3.3 erfasst.

In den Abb. 4-49 und 4-50 sind repräsentative  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$ - und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$ -Kurven des EP $_{\mu-mod}$  aus Charge C und des EP $_{n-mod}$  aus Charge D dargestellt.

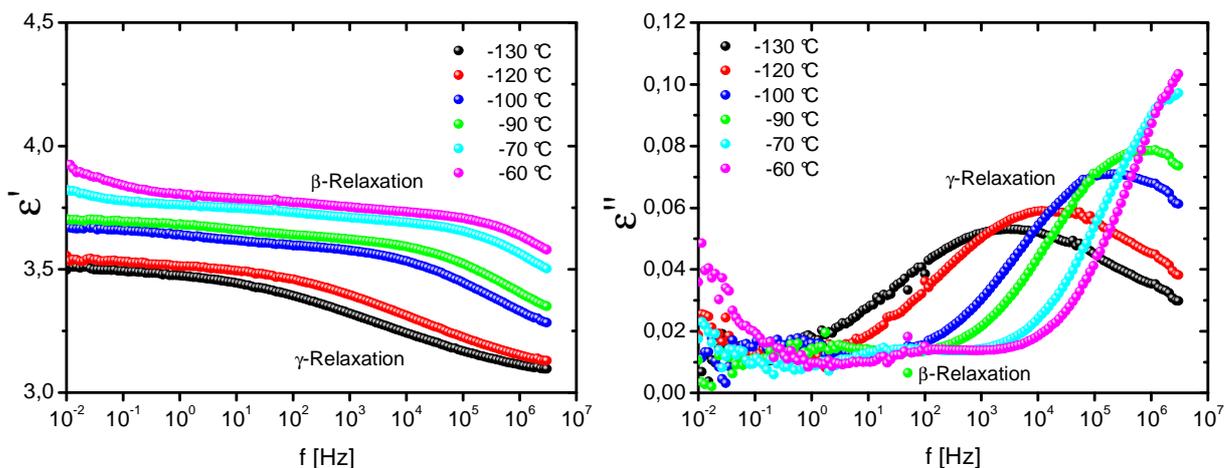


Abb. 4-49.  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$  und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$  des EP $_{\mu-mod}$  aus Charge C für -130 °C, -120 °C, -100 °C, -90 °C, -70 °C und -60 °C

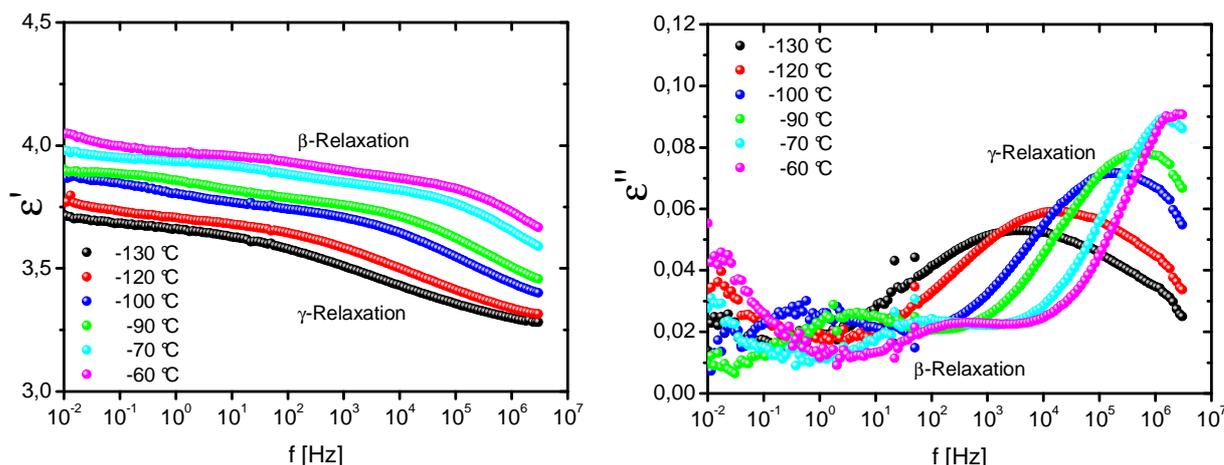


Abb. 4-50.  $\varepsilon'(f)|_{T=const}$  und  $\varepsilon''(f)|_{T=const}$  des EP $_{n-mod}$  aus Charge D für -130 °C, -120 °C, -100 °C, -90 °C, -70 °C und -60 °C

Die  $E_0^\beta$  der  $\beta$ -Relaxation liegt für EP $_{\mu-mod}$  tendenziell und für EP $_{n-mod}$  deutlich tiefer als für EP (Abb. 4-51, Tab. 4-21). Folglich bewirken Mikro- bzw. Nanomodule, dass diese lokalen Bewegungen der entsprechenden Molekülsegmente thermisch leichter aktiviert werden kön-

nen. Die unterschiedlich starke  $E_0^\beta$ -Senkung lässt auf eine Abhängigkeit von der Modulgröße schließen. Durch Vergleich von EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> sieht man, dass die Nanomodule eine stärkere  $E_0^\beta$ -Senkung verursachen. Zusätzlich bewirken die Nanomodule eine tendenzielle  $E_0^\gamma$ -Senkung der  $\gamma$ -Relaxation des EP<sub>n-mod</sub>.

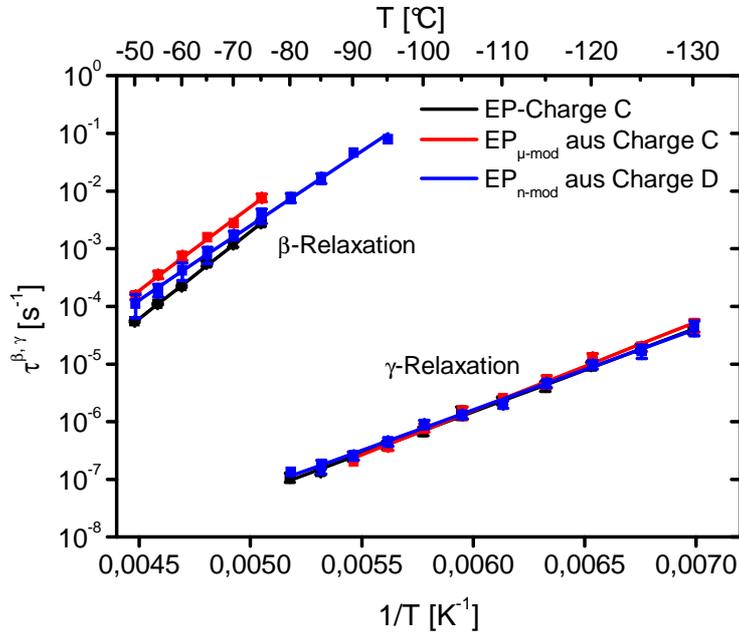


Abb. 4-51. Arrheniusgraph der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxation von Charge C, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> aus Charge C u. EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D (Chargen C u. D sind gemäß Abschn. 3.4.3 vergleichbar.)

Tab. 4-21. Kennwerte der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nebenrelaxation von Charge C, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> aus Charge C, Charge D und EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D (Mittelwert u. Größtfehler über drei Proben; EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> ist nicht aufgeführt, weil er aus Charge A hergestellt ist, die gemäß Abschn. 3.4.3 mit den Chargen C u. D nicht direkt verglichen werden kann.)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$\tau_0^\beta$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\beta$ [kJ / mol]	$\tau_0^\gamma$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\gamma$ [kJ / mol]
Charge C ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ )	$1,4 \pm 0,2$	$58 \pm 1$	$3100 \pm 1150$	$28 \pm 1$
EP <sub><math>\mu</math>-mod</sub> aus C ( $U_{EP}^{IR} = 11\%$ )	$16 \pm 14$	$56 \pm 3$	$1200 \pm 93$	$29 \pm 1$
Charge D ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ )	$2 \pm 1$	$60 \pm 5$	$1700 \pm 1100$	$29 \pm 2$
EP <sub>n-zeo</sub> aus D ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ )	$47 \pm 38$	$53 \pm 3$	$1600 \pm 1100$	$29 \pm 3$
EP <sub>n-mod</sub> aus D ( $U_{EP}^{IR} = 12\%$ )	$250 \pm 180$	$50 \pm 2$	$4500 \pm 1200$	$27 \pm 1$

### 4.3.5 Zusammenfassung

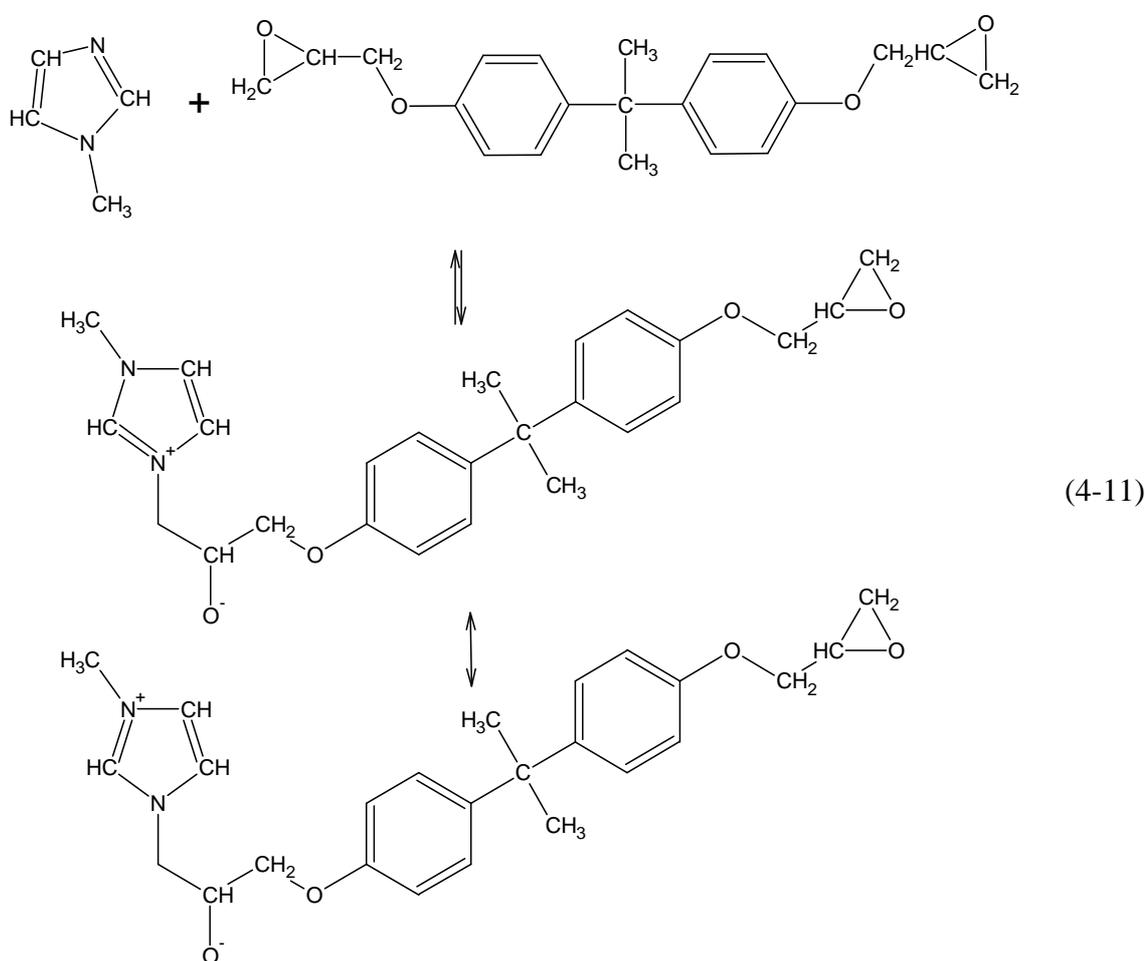
Die IRS-Ergebnisse zu EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP <sub>$n$ -mod</sub> zeigen, dass das Einrühren der Mikro- bzw. Nanomodule in den EP keinen nachweisbaren spektroskopischen Oxiranumsatz verursacht. Da die gleiche Beobachtung auch beim Einrühren des 1-MI gemacht wurde (Abschn. 4.1.4), kann die IRS nicht klären, ob 1-MI schon aus den Modulen freigesetzt wurde. Die 1-MI-Beladung der Mikro- und Nanozeolithe wirkt sich aber dennoch aus, weil sie die Wechselwirkung von Nitrilgruppe und Zeolithoberfläche modifiziert. Möglicherweise verdrängt 1-MI adsorbiertes Wasser oder besetzt aktive Zentren.

Die DSC- und DES-Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit der Module den thermischen und den dynamischen Glasübergang nicht beeinflusst. Die DES weist allerdings Veränderungen bei den lokalen Bewegungen nach: Die  $\beta$ -Relaxation des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und die des EP <sub>$n$ -mod</sub> lassen sich thermisch leichter aktivieren als die  $\beta$ -Relaxation des EP, und die  $\gamma$ -Relaxation des EP <sub>$n$ -mod</sub> verfügt über eine tendenziell niedrigere  $E_0^\gamma$  als die des EP. Diese erleichterte Aktivierbarkeit der Nebenrelaxation prägt sich bei EP <sub>$n$ -mod</sub> viel deutlicher aus als bei EP <sub>$\mu$ -mod</sub>. Dies steht im Zusammenhang mit der geringeren spezifischen Grenzfläche zwischen EP-Matrix und Mikromodulen die etwa neunmal kleiner ist als die spezifische Grenzfläche von EP-Matrix und Nanomodulen. Eine Ursache der erleichterten Aktivierbarkeit der Nebenrelaxation könnte sein, dass die durch die 1-MI-Beladung chemisch veränderte Zeolithoberfläche den umgebenden Matrixmolekülen (DGEBA, gelöstes, nicht reagiertes DDA, Oligomere) eine vom EP abweichende Anordnung aufzwingen könnte, in der die Nebenrelaxationen der betreffenden Molekülsegmente weniger stark behindert würden. Die um die Module abweichend angeordneten Matrixmoleküle würden eine *Interphase* bilden, die nicht die ganze Matrix erfassen würde, da der Abstand der Oberfläche eines Mikro- bzw. Nanomoduls zu der seines nächsten Nachbarn mit etwa 1682 nm bzw. 601 nm zu groß ist.

## 4.4 Zusammenfassung

In Kap. 4 wurden die mit RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen des EP<sub>1-MI</sub> vorgestellt (Abschn. 4.1), um den **Einfluss des Beschleunigers** auf den vorpolymerisierten EP zu charakterisieren. Der **Einfluss der Zeolithe und der vernetzungssteuernden Module** wurde durch Untersuchungen von EP <sub>$\mu$ -zeo</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> mittels IRS, Polarisationsmikroskopie, DSC und DES beschrieben (Abschn. 4.2 und 4.3). Im Folgenden werden die Ergebnisse und Schlussfolgerungen zusammengefasst:

**Der Beschleuniger 1-MI greift in die chemische Struktur des vorpolymerisierten Matrix ein**, weil die Gleichgewichtsreaktion von DGEBA und 1-MI 1 : 1-Zwitterionen bildet (Gl. 4-11, Beweis in Abschn. 4.1.2 auf S. 95 ff.). Die Matrix des EP<sub>1-MI</sub> setzt sich zusammen aus DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA, den vorpolymerisationsbedingten Oligomeren (Abschn. 3.2.4) und den 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI. **Das kooperative Bewegungsvermögen der Matrix des EP<sub>1-MI</sub> ist dem der Matrix des EP gleich.** Bei den lokalen Bewegungen führt die Anwesenheit der 1 : 1-Zwitterionen zu einer geringen Behinderung der  $\gamma$ -Relaxation.



**Die Mikro- und Nanozeolithe wechselwirken mit den Molekülen der EP-Matrix, die über eine Nitrilgruppe verfügen.** Zu diesen Molekülen gehören gelöstes, nicht reagiertes DDA und folgende Oligomere (Abb. 4-34 und 4-35, S. 121 f.):

- 1 : 1- und 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA
- 2-Cyanimido-Oxazolidin
- 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin und
- 1 : 1- und 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Amino-Imino-DDA

**Die Wechselwirkung von EP-Matrix und Zeolith führt** neben einer schwachen Beeinflussung der kooperativen Bewegungen **zu einer leichteren thermischen Aktivierbarkeit der  $\beta$ -Relaxation** gemäß folgendem Erklärungsansatz: Die nitrilgruppenhaltigen Moleküle richten ihre Nitrilgruppe zur Oberfläche hin aus (Vorzugsorientierung) und reichern sich dort an. In dieser zeolithbedingten Struktur zwingen sie den umgebenden Matrixmolekülen (DGEBA, gelöstes, nicht reagiertes DDA, Oligomere) eine vom EP abweichende Anordnung auf, in der die  $\beta$ -Relaxation der Moleküle weniger stark behindert wird. Um die Zeolithe bildet sich somit eine *Interphase*.

**Die vernetzungssteuernden Mikro- und Nanomodule verursachen keinen nachweisbaren spektroskopischen Oxiranumsatz.** Da die gleiche Beobachtung auch beim Einrühren des 1-MI gemacht wurde (Abschn. 4.1.4), kann die IRS nicht klären, ob 1-MI schon aus den Modulen freigesetzt wurde. Das 1-MI verändert bei den Mikro- und Nanomodulen jedoch die Wechselwirkung von Nitrilgruppe und Zeolithoberfläche. Trotzdem erleichtern die Mikro- und Nanomodule die molekulare Beweglichkeit der umgebenden Matrixmoleküle (DGEBA, gelöstes, nicht reagiertes DDA, Oligomere), weil sich die  $\beta$ -Relaxation des  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und die des  $EP_{n\text{-mod}}$  thermisch leichter aktivieren lassen als die  $\beta$ -Relaxation des EP, und weil die  $\gamma$ -Relaxation des  $EP_{n\text{-mod}}$  über eine tendenziell niedrigere  $E_0^\gamma$  verfügt als die des EP. Auch dieser Befund könnte mit einer *Interphase* erklärt werden, in der eine von EP abweichenden Molekülanordnung für eine weniger starke Behinderung der Nebenrelaxationen der Moleküle sorgen würde.

In beiden Fällen erfasst die *Interphase* nicht die ganze Matrix, da der Abstand der Oberfläche eines Mikro- bzw. Nanozeolithen oder eines Mikro- bzw. Nanomoduls zu seinem nächsten Nachbarn mit etwa 1682 nm bzw. 601 nm zu groß ist.

## 5 Lagerfähigkeit

Beschleunigte Epoxid-DDA-Reaktivsysteme lassen sich gegenüber unbeschleunigten Systemen in kürzerer Zeit bei gleich hoher Temperatur oder in gleicher Zeit bei geringerer Temperatur effizient aushärten. Bei RT zeigen sie allerdings eine bei unbeschleunigten Systemen nicht nachgewiesene Kalthärtung, die die Verarbeitung ab einem bestimmten Zeitpunkt unmöglich macht. Diese Kalthärtung verkürzt also die RT-Lagerfähigkeit. Welche Vorgänge die RT-Lagerfähigkeit begrenzen, ist nicht geklärt. Man begnügt sich mit der Übertragung der gut erforschten Reaktionen von Epoxidharz und imidazolbasiertem Beschleuniger [20, 25, 36, 37, 143-145], zieht aber Wechselwirkungen von Epoxidharz, DDA und Beschleuniger nicht in Betracht.

Aus diesem Grunde werden in diesem Kap. die mit RP-HPLC, ESI-MS und IRS erhaltenen Ergebnisse zur **Lagerfähigkeit der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme in Umgebungsluft bei 25 °C** (Lagerungsbedingungen L25, Abschn. 2.4) vorgestellt (Abschn. 5.2 und 5.3), um als zweites Ziel der Dissertation ein *Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge* aufzustellen. Dabei werden alle Wechselwirkungen des EP (DGEBA, DDA, Oligomere, Makromoleküle) mit 1-MI, Zeolithen bzw. Modulen berücksichtigt.

Zunächst wird der **Stand des Wissens** zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und zu den lagerungszeitbegrenzenden Vorgängen erörtert.

### 5.1 Stand des Wissens

In der Literatur findet man zu imidazolbeschleunigten Epoxidreaktivsystemen ohne und mit DDA nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit Maßnahmen zur Erhöhung der Lagerfähigkeit beschäftigen [23, 25, 27, 31].

*R. Dowbenko et al.* stellen u. a. **Komplexe aus 1-MI und CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub> bzw. CuSO<sub>4</sub>** her und bestimmen die Gelierzeit, bis zu der ein an Oxiranringen unterstöchiometrischer Ansatz aus Epoxidharz, DDA und Komplex bei der Testtemperatur fest ist [23]. Bei 149 °C liegen diese Gelierzeiten zwischen vier und fünf Minuten und bei 49 °C zwischen zwei (beim 1-MI-CuCl<sub>2</sub>-Komplex) und 24 Tagen (beim 1-MI-CuSO<sub>4</sub>-Komplex). Leider fehlt der Vergleich mit einem Ansatz, der freies 1-MI enthält. Allerdings sind in der Veröffentlichung auch die Gelierzeiten eines Ansatzes aus Epoxidharz und einem Komplex aus Imidazol und CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub> bzw. NiCl<sub>2</sub> angegeben. Bei 177 °C liegen diese Gelierzeiten zwischen fünf (beim Imidazol-NiCl<sub>2</sub>-Komplex) und zwölf Minuten (beim Imidazol-CuCl<sub>2</sub>-Komplex), während bei 38 °C die Gelierzeiten aller Ansätze länger als acht Tage sind. Freies Imidazol führt dagegen bei 177 °C nach 1,5 min und bei 38 °C binnen eines Tages zur Gelierung gemäß obiger Definition. Diese Befunde sind hinsichtlich der Kombination von Lagerfähigkeit und

effizientem Aushärten interessant, geben aber Anlass für Kritik: Der **Test der Lagerfähigkeit** wird **nur bei erhöhter Temperatur bis maximal 24 Tage** vorgenommen anstatt bei RT über deutlich längere Zeiträume (mindestens mehrere Monate). Dies kritisieren auch *I. Hamerton et al.* [26]. Sie bemängeln auch die **schlechte Löslichkeit der hergestellten Komplexe in Epoxidharzen** und verweisen auf Arbeiten von *J. M. Barton et al.* [27].

*Barton et al.* stellen für die Aushärtung eines Epoxidharzes ohne DDA ein **besser lösliches 1 : 1-Oligomer aus PGE und 2-Ethyl-4-Methylimidazol** (EMI, CAS – Nr. 931-36-2) her und überführen es durch **Komplexierung in die Form  $\text{Cu(PGE-EMI)}_4\text{Cl}_2$**  [27]. Dieser Komplex zerfällt ab 120 °C in  $\text{CuCl}_2$  und das 1 : 1-Oligomer, welches als Härter die Vernetzung des Epoxidharzes auslöst. Ein solches Reaktivsystem aus Epoxidharz und  $\text{Cu(PGE-EMI)}_4\text{Cl}_2$  (System A) und eines aus Epoxidharz und dem 1 : 1-Oligomer (System B) werden in Umgebungsluft zwischen 16,5 °C und 24 °C gelagert und viskosimetrisch untersucht. Während System B nach nur 18 Tagen eine Viskosität jenseits 8000 Pa·s besitzt und deshalb nicht mehr verarbeitbar ist, erweist sich System A nach 108 Tagen mit einer Viskosität von nur 3000 Pa·s als deutlich lagerungsbeständiger. Die **Lagerfähigkeit sollte jedoch über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten getestet werden**, um den industriellen Anforderungen zu genügen [158].

*H. Sanftenberg und M. Fedtke* erzeugen für die Aushärtung eines an Oxiranringen überstöchiometrischen Reaktivsystems aus Epoxidharz und DDA **tertiäre Amine mit Polyvinylphenol- oder Novolakblockierung**. Dabei zeigt insbesondere die Kombination von Reaktivsystem und mit Polyvinylphenol blockiertem 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (CAS – Nr. 83329-50-4) die größte Lagerfähigkeit bei 40 °C, weil innerhalb 14 Tagen kein Viskositätsanstieg verzeichnet wird. Außerdem geliert diese Kombination bei 130 °C schon nach acht Minuten. Diese Befunde sind hinsichtlich Lagerfähigkeit und effizienten Aushärtens vielversprechend, lassen aber Raum für Kritik: Der **Test der Lagerfähigkeit** wird **nur bei mäßig erhöhter Temperatur bis maximal 14 Tage** vorgenommen anstatt bei RT über deutlich längere Zeiträume (mindestens mehrere Monate).

*M. Cao et al.* setzen auf **imidazolgefüllte Mikrokapseln aus dem leiterförmigen, ternären Pfcopolymer Polyphenyloctylsilsesquioxan** mit der allgemeinen Formel  $R'_m R''_n \text{SiO}_{3/2}$  ( $n + m = 1$ ,  $R' := \text{Phenyl}$ ,  $R'' := \text{Octyl}$ ) [31]. Diese Mikrokapseln erweichen, abhängig vom n-m-Verhältnis, im Bereich von 80 °C bis 180 °C und setzen das eingeschlossene Imidazol frei. Charakterisiert man ein mit ihnen versehenes Epoxidharz ohne DDA mittels DSC (Heizrate nicht angegeben), beobachtet man im Vergleich zu Epoxidharz mit freiem Imidazol eine Verschiebung des Maximums der Reaktionswärmeabgabe um 25 K zu höheren Temperaturen. Diese geringere Reaktivität könnte sich auch in der RT-Lagerfähigkeit niederschlagen. **Der Nachweis mittels viskosimetrischer Messung bei RT fehlt allerdings.**

Zusammenfassend zeigt sich, dass alle diese veröffentlichten Untersuchungen noch keinen durchschlagenden Erfolg hinsichtlich Lagerfähigkeit erkennen lassen, zumal der wissenschaftliche Beweis der Wirksamkeit der entsprechenden Maßnahme fehlt.

*Ausgehend von den Ergebnissen und Schlussfolgerungen der Kap. 3 und 4, wird deshalb in den Abschn. 5.2 und 5.3 für das unvorpolymerisierte und das vorpolymerisierte EP-Basissystem sowie für alle EP-Modellsysteme ein Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge unter den L25-Bedingungen entwickelt.*

## 5.2 Lagerfähigkeit unbeschleunigter Epoxid-DDA-Reaktivsysteme

In diesem Abschn. werden die Ergebnisse zur **Lagerfähigkeit der unbeschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme EP\*, EP, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> in Umgebungsluft bei 25 °C** vorgestellt (Abschn. 5.2.1 bis 5.2.3), woraus das für diese Reaktivsysteme gültige Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge aufgestellt wird (Abschn. 5.2.4).

### 5.2.1 Unvorpolymerisiertes Basissystem EP\*

Die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des EP\* beantwortet folgende Fragen:

- (1) *Löst sich DDA während der L25-Lagerung teilweise auf?*
- (2) *Reagieren DGEBA und DDA während der L25-Lagerung?*

Hierzu wird EP\* gemäß Abschn. 2.1.2 hergestellt und entsprechend den Bedingungen L25 nach Abschn. 2.4 gelagert. Nach 329 und 488 Tagen werden Proben bodennah entnommen und mittels IRS untersucht. Dabei zeigen sich weder ein Oxiransumatz noch andere Veränderungen des Spektrums (Abb. 5-1 bis 5-4). Auffällig ist nur, dass die Probe durch die bodennahe Entnahme mehr kristallines DDA enthält.

Zusammenfassend können alle obigen Fragen mit Nein beantwortet werden. **EP\* ist**, abgesehen vom Absinken des DDA, **lagerungsstabil**. Der kristalline Zustand des DDA ist somit bei RT eine wirkungsvolle Barriere gegen lagerungszeitbegrenzende Vorgänge.

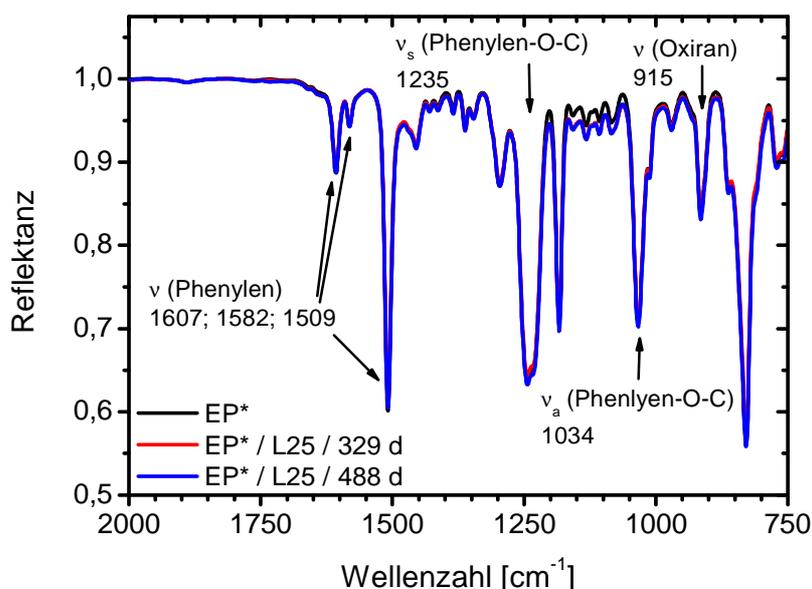


Abb. 5-1. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP\* nach 0, 329 und 488 Tagen L25-Lagerung

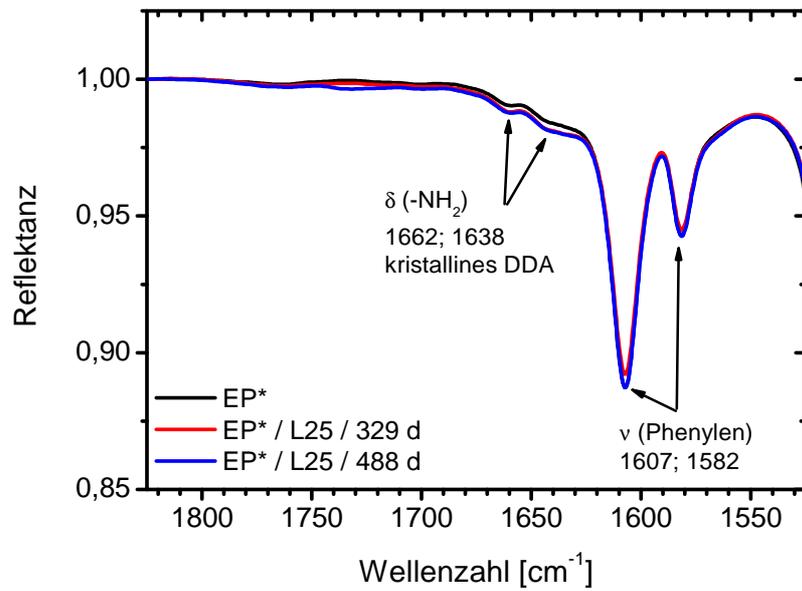


Abb. 5-2. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP\* nach 0, 329 und 488 Tagen L25-Lagerung

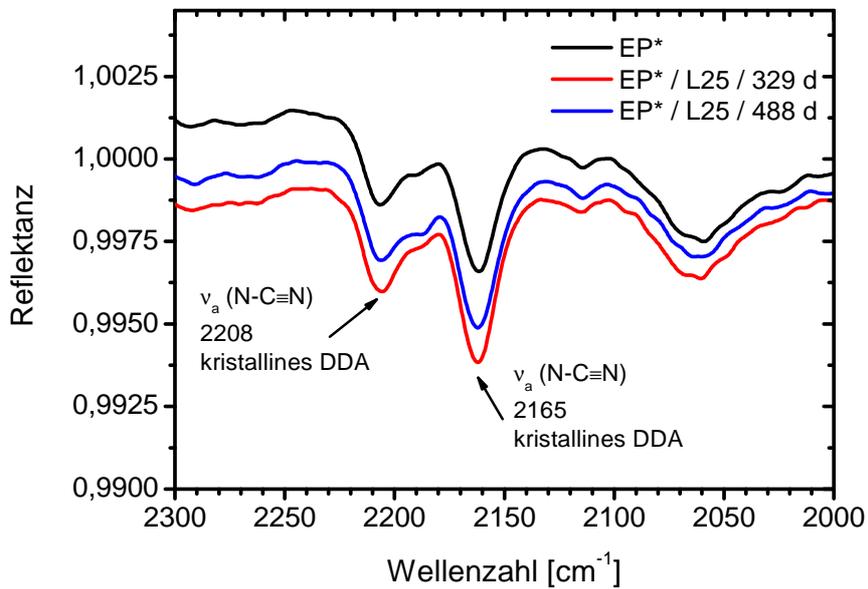


Abb. 5-3. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP\* nach 0, 329 und 488 Tagen L25-Lagerung

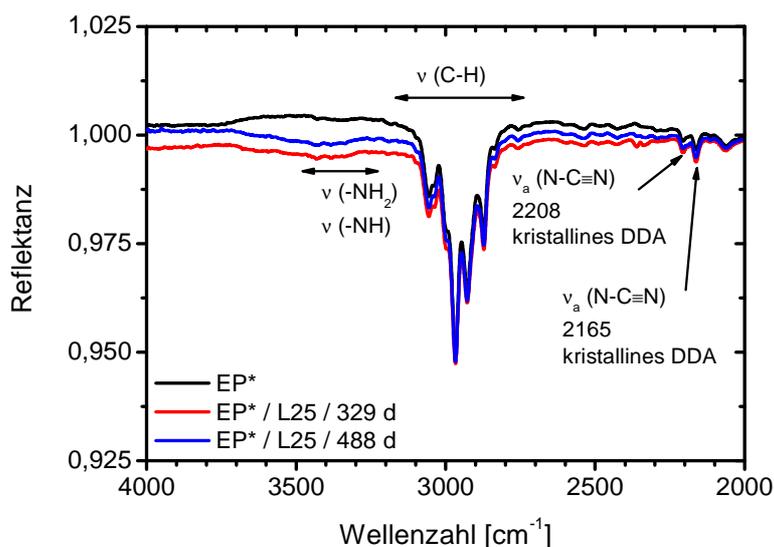


Abb. 5-4. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP\* nach 0, 329 und 488 Tagen L25-Lagerung

## 5.2.2 Vorpolymerisiertes Basissystem EP

Ausgehend von der gefundenen Unlöslichkeit des DDA im DGEBA bei 25 °C (Abschn. 5.2.1) beantwortet die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des EP folgende Fragen:

- (1) Reagiert EP als vorpolymerisiertes System während der L25-Lagerung weiter?
- (2) Falls ja, wie?

Hierzu wird EP entsprechend den Bedingungen L25 über einen Zeitraum von neun Monaten gelagert, innerhalb dessen Proben für RP-HPLC und ESI-MS sowie IRS entnommen werden. Die Abb. 5-5 zeigt das Chromatogramm des EP vor und nach 196 Tagen L25-Lagerung.

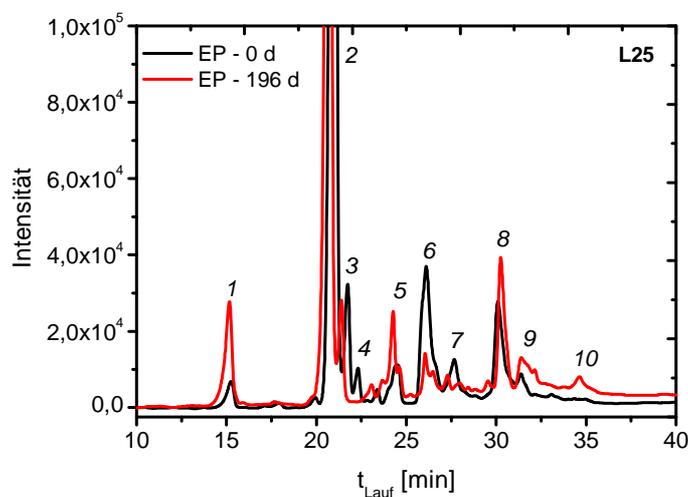


Abb. 5-5. RP-HPLC: Ausschnitt des Chromatogramms des EP nach 0 und 196 Tagen L25-Lagerung

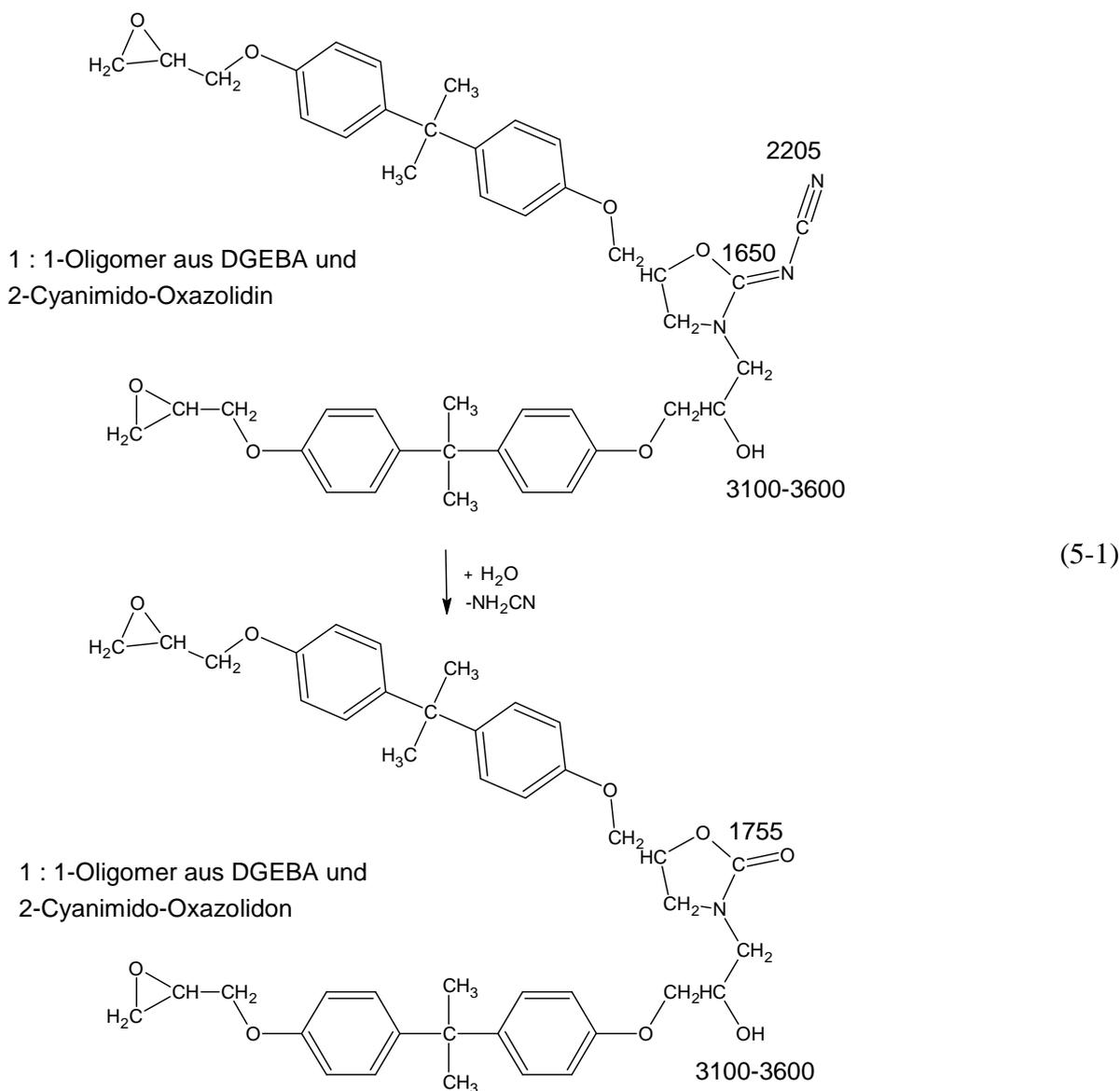
**196 Tage gelagerter EP enthält** neben viel unreaktiertem DGEBA (HPLC-Fractionen Nr. 2 und 3) vor allem **Oligomere und Makromoleküle des EP** (HPLC-Fractionen Nr. 1-3 und 5-8). Einzig die **HPLC-Fraktion Nr. 4 fehlt, und mit den HPLC-Fractionen Nr. 9 und 10 erscheinen neue, höher molekulare HPLC-Fractionen** (s. Tab. 5-1).

Tab. 5-1. MS-Ergebnisse für EP nach 196 Tagen L25-Lagerung u. Zuordnung zu früheren Arbeiten

HPLC-Fraktion	Masse-Ladung-Verhältnis [g / mol]	Adduktion (zugeordnet entsprechend dem Masse-Ladung-Verhältnis) [(Molekül aus ...) + ... + n H] <sup>n+</sup>	Molekül (nachgewiesen von...)	Molmasse [g / mol]
1	425,6	[(DGEBA + DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und DDA</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> )	424,5
2	s. Tab. 3-1 698,9	DGEBA-Adduktionen [(2 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + H] <sup>+</sup>	<b>DGEBA</b> <b>NHR<sub>2</sub></b> ( <i>Gilbert et al.</i> )	340,4 697,9
3	s. Tab. 3-1 723,7	DGEBA-Adduktionen [(2 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>DGEBA</b> <b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin und 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Cyanamid</b> ( <i>Zahir</i> )	340,4 722,9
5	724,8	[(2 DGEBA + ½ DDA – NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O – NH <sub>2</sub> CN) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Oxazolidon</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et. al.</i> )	723,9
6	1039,3	[(3 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + H] <sup>+</sup>	<b>NR<sub>3</sub></b> ( <i>Gilbert et al.</i> )	1038,3
7	1064,2	[(3 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1063,3
8	1404,6	[(4 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>3 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1403,7
9		Keine Signale	<b>höher molekulare Fraktion</b>	> 1500
10	860,5	[(5 DGEBA + NH <sub>3</sub> ) + 2 H] <sup>2+</sup>	<b>NR<sub>2</sub>R'-O-R'-O-R</b> ( <i>Gaukler</i> )	1719,1
	873,1	[(5 DGEBA + ½ DDA) + 2 H] <sup>2+</sup>	<b>4 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Gaukler</i> )	1744,1

Demzufolge reagieren alle Oligomere der HPLC-Fraktion Nr. 4, also die 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin und die 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA, wie folgt weiter:

**Die 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin hydrolysieren unter Cyanamidabspaltung zu 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Oxazolidon (Gl. 5-1),** aus welchen sich die HPLC-Fraktion Nr. 5 zusammensetzt (Tab. 5-1). Diese Bildung des 2-Oxazolidons wird durch die Abnahme der normierten Intensität der Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  (enthält (C=NR)-Streckschwingungsanteile; Abb. 5-6 bis 5-8) und durch den Anstieg der normierten Intensität der Carbonylbande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  belegt (Abb. 5-6, 5-7 und 5-9). Für die Lagerfähigkeit ist die Hydrolyse der 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin von großer Bedeutung, weil das abgespaltene Cyanamid eine neue primäre Aminogruppe (zwei neue aminische Wasserstoffatome) besitzt, wodurch zwei Oxiranringe verbraucht werden können (s. S. 148).



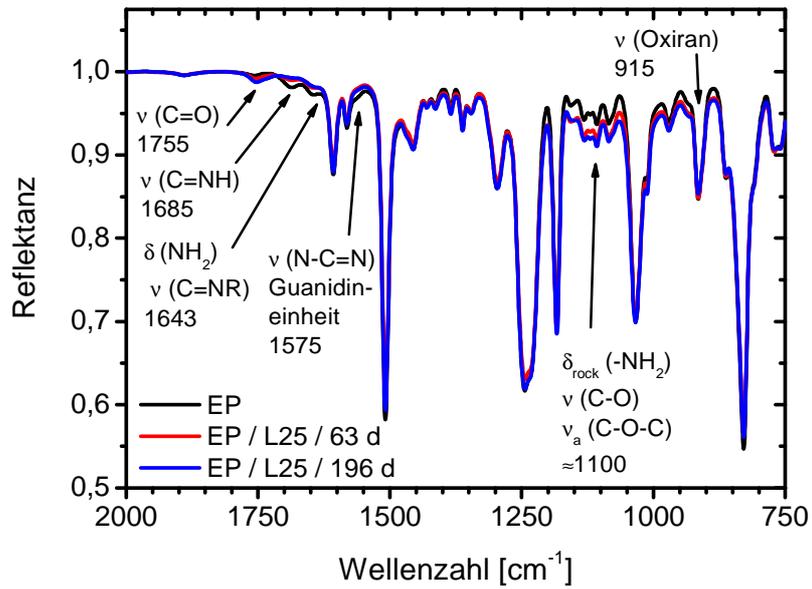


Abb. 5-6. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP nach 0, 63 und 196 Tagen L25-Lagerung

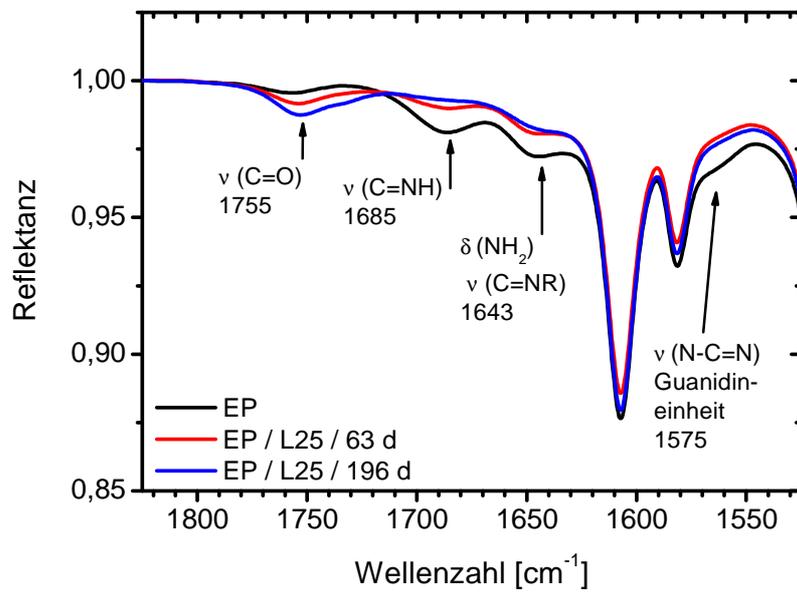


Abb. 5-7. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP nach 0, 63 und 196 Tagen L25-Lagerung

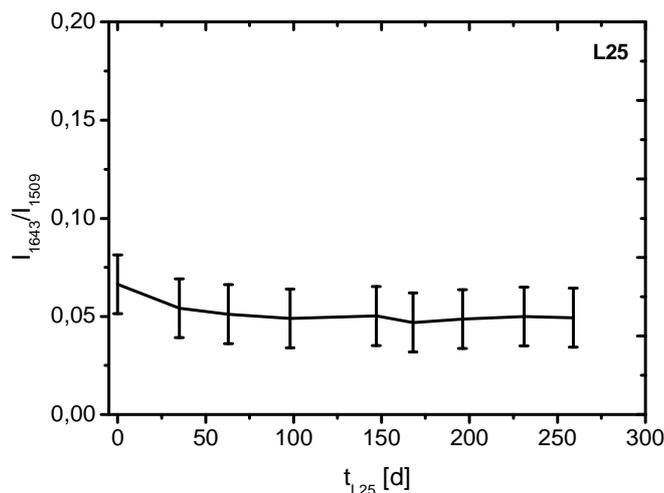


Abb. 5-8. Norm. Intensität der  $\nu(\text{C=NR})$ - und  $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  während der L25-Lagerung des EP

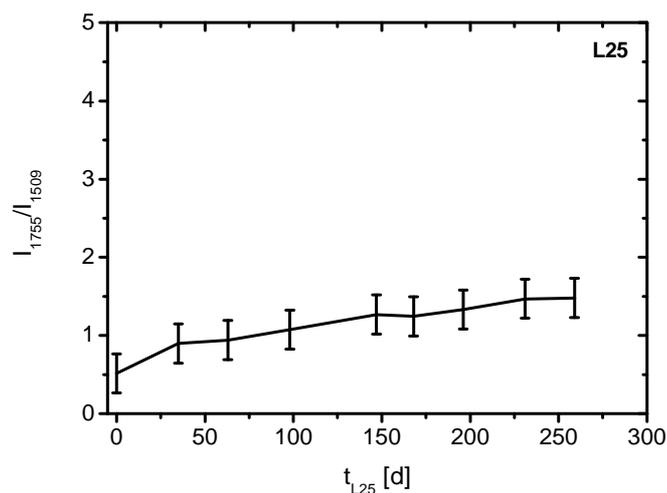
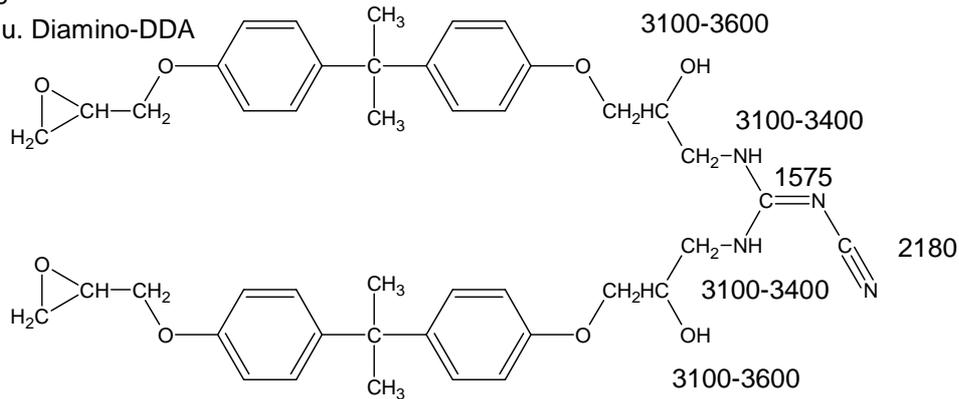


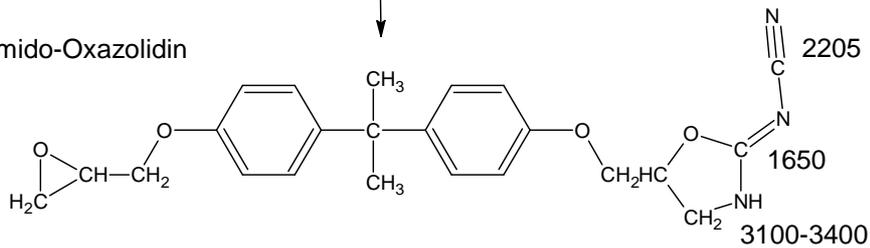
Abb. 5-9. Norm. Intensität der (C=O)-Bande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  während der L25-Lagerung des EP

**Die 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA** (ebenfalls HPLC-Fraktion Nr. 4; Tab. 5-1) **reagieren durch Ringschluss nach Gilbert et al.** (Gl. 5-2) **zu einfach DGEBA-substituiertem Ammoniak und 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin**, passend zur Abnahme der als Schulter ausgeprägten (N-C=N)-Bande der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-6 und 5-7). Das letztere Reaktionsprodukt hydrolysiert (Gl. 5-1) zu Cyanamid und 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Oxazolidon (HPLC-Fraktion Nr. 5). Dies wird durch die Abnahme der normierten Intensität der Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  (enthält (C=NR)-Streckschwingungsanteile; Abb. 5-6 bis 5-8) und durch den Anstieg der normierten Intensität der Carbonylbande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  bestätigt (Abb. 5-6, 5-7 und 5-9). Folglich sind Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA bei RT zum intramolekularen Ringschluss nach *Gilbert et al.* fähig.

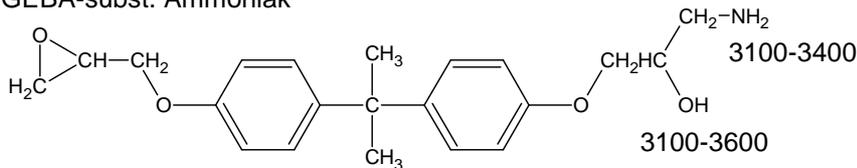
2 : 1-Oligomer aus  
DGEBA u. Diamino-DDA



2-Cyanimido-Oxazolidin



+  
einfach DGEBA-subst. Ammoniak



(5-2)

**DGEBA und das in Gl. 5-1 abgespaltene Cyanamid reagieren durch Epoxid-Amin-Reaktionen über 1 : 1- zu 2 : 1-Oligomeren (HPLC-Fraktion Nr. 3).** In solchen Oligomeren befindet sich die Nitrilgruppe in einer anderen chemischen Umgebung als in 2-Cyanimido-Oxazolidinen (Gl. 5-1), von denen sie in Form von Cyanamid abgespalten wurde. Dadurch wird die Nitrilbande an ihrer hochfrequenten Flanke bei  $2205\text{ cm}^{-1}$  abgebaut, während sie sich auf der niederfrequenten S. bei  $2180\text{ cm}^{-1}$  ausprägt (Abb. 5-10 und 5-11). Ein quantitativer Rückgang der Nitrilbande wird nicht verzeichnet. Die Werte der normierten Bandenintensität schwanken unregelmäßig zwischen 0,008 und 0,01. **Der intramolekulare Ringschluss nach Zahir (Gl. 3-25) findet demzufolge während der L25-Lagerung nicht statt.**

Als interessant erweist sich auch der Befund, dass nach der langen Lagerungszeit noch 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und DDA mit mindestens einer unreaktierten Amino- und einer unreaktierten Nitrilgruppe vorhanden sind (HPLC-Fraktion Nr. 1). Dies zeigt sich im IR-Spektrum anhand der trotz Abnahme immer noch vorhandenen Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Vergleich mit DGEBA in Abb. 5-12).

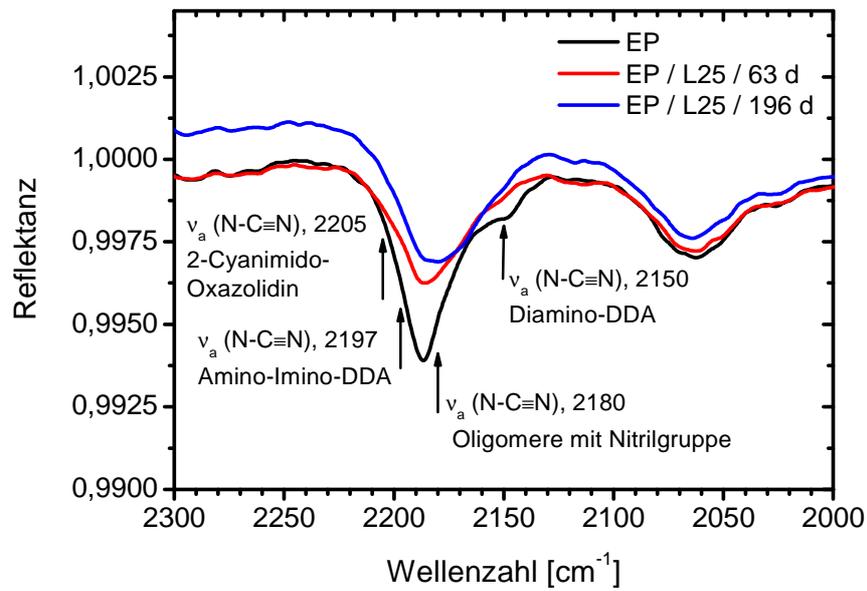


Abb. 5-10. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP nach 0, 63 und 196 Tagen L25-Lagerung

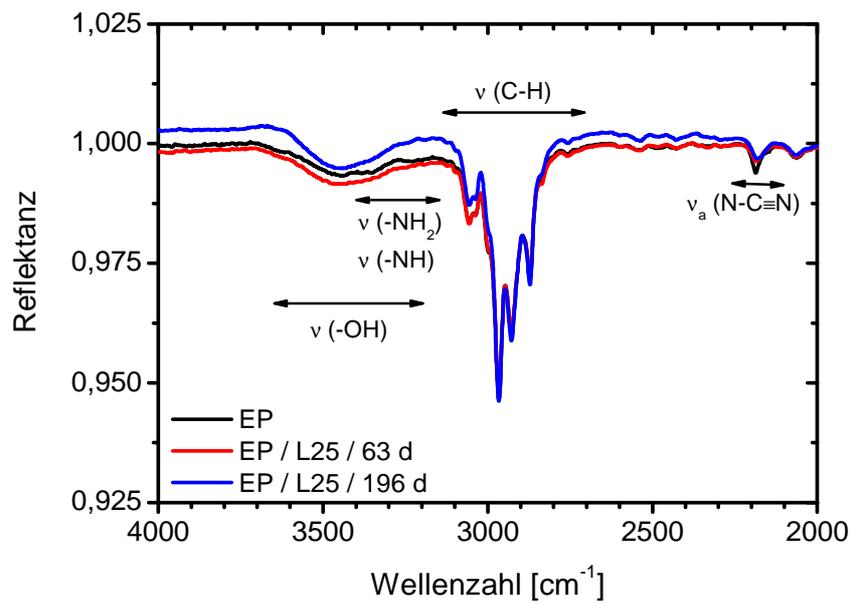


Abb. 5-11. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP nach 0, 63 und 196 Tagen L25-Lagerung

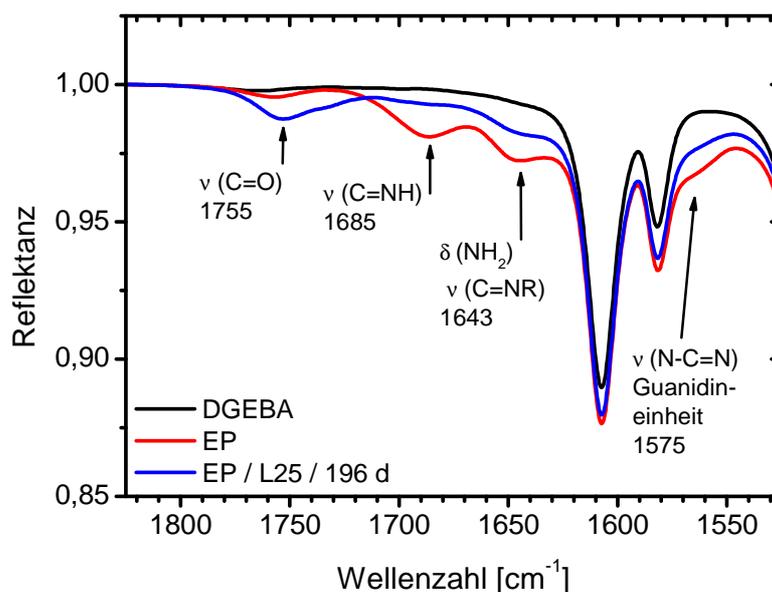


Abb. 5-12. Ausschnitt B der IR-ATR-Spektren des DGEBA und des EP nach 0 und 196 Tagen L25-Lagerung

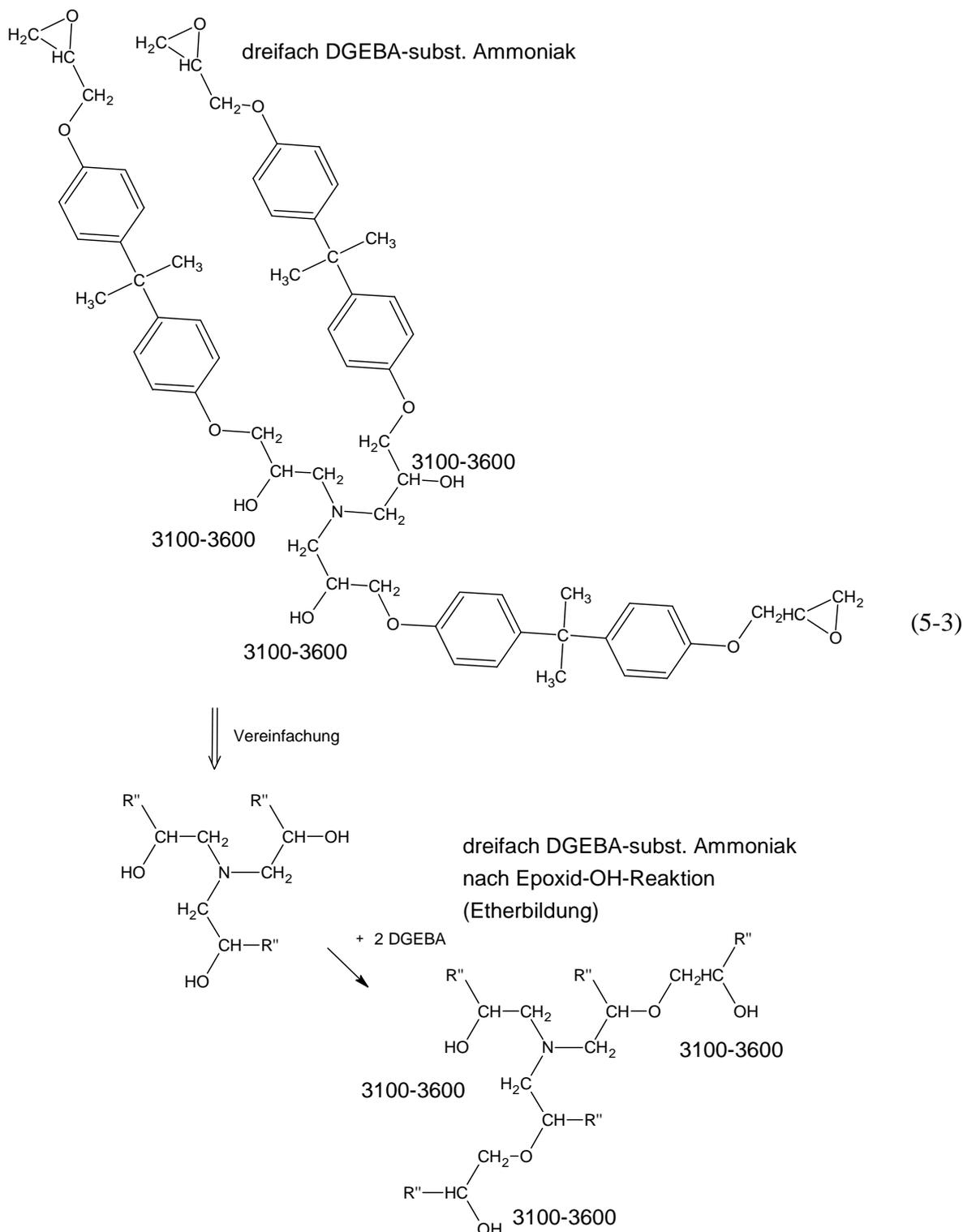
Aus dem Vorkommen der 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und DDA (HPLC-Fraktion Nr. 1), lassen sich zwei Aussagen ableiten:

- Die während der Vorpolymerisation gebildeten 1 : 1-Oligomere (Tab. 3-2, S. 54) reagieren bei RT durch Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktion nur langsam weiter. Dies passt auch gut dazu, dass weder 3 : 1- noch 4 : 1-Oligomere aus DGEBA und DDA nachgewiesen werden. Die Aminogruppen des DDA und der DGEBA-DDA-Oligomere sind bei RT daher nicht hochreaktiv, ganz im Gegensatz zu denen aliphatischer Amine wie z.B. Diethylentriamin (Härter für kalthärtende Epoxidsysteme).
- Neue 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und einem der beiden gelösten DDA-Tautomere entstehen, wodurch gelöstes DDA langsam verbraucht wird. Dies lässt sich besonders gut für Diamino-DDA erkennen, dessen Nitrilbande bei 2150 cm<sup>-1</sup> verschwindet. Im Gegenzug nimmt die Intensität bei 2180 cm<sup>-1</sup> zu (Abb. 5-10), was die Bildung von Oligomeren mit Nitrilgruppen bestätigt.

Die neu aufgetauchte **Fraktion Nr. 10** enthält im Gegensatz zur Fraktion Nr. 9, zu der es kein MS-Signal mit passender Laufzeit gibt, Oligomere mit den interessanten Masse-Ladungsverhältnissen 860,5 g / mol und 873,1 g / mol. Diese werden dreifach substituiertem Ammoniak nach zweimaliger DGEBA-Addition mit der Molmasse 1719,1 g / mol (Abb. 5-12) bzw. den 4 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin nach *Zahir* mit der Molmasse 1744,1 g / mol zugeordnet.

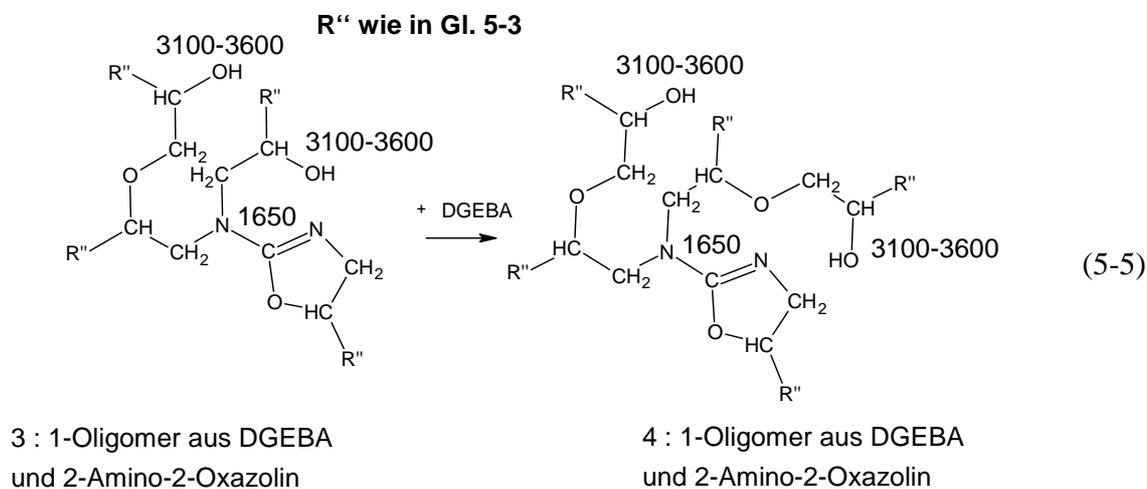
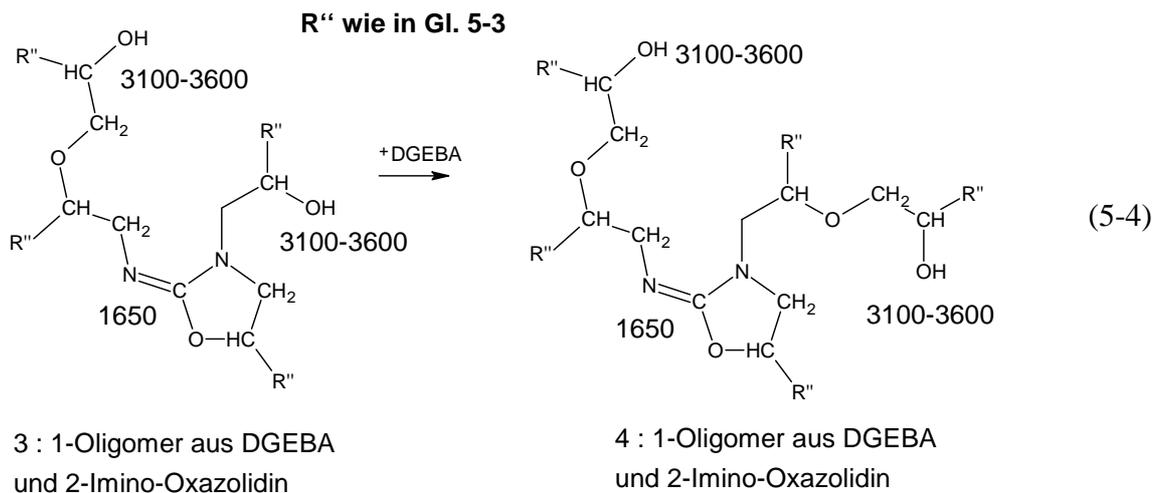
Einfach DGEBA-substituiertes Ammoniak spaltet sich beim *Gilbert*-Ringschluss (Gl. 5-2) während Vorpolymerisation und L25-Lagerung ab, wächst über Epoxid-Amin-Reaktionen

(Gl. 3-24, S. 67) zu dreifach DGEBA-substituiertem Ammoniak und vergrößert sich durch zweimalige DGEBA-Addition über Epoxid-OH-Reaktionen (Gl. 5-3) unter Etherbildung weiter. Diesen Reaktionsweg des Ammoniaks bestätigt die halbquantitative Betrachtung der Chromatogramme des EP nach 0 und 196 Tagen L25-Lagerung (Abb. 5-5), weil die Intensität der HPLC-Fraktion Nr. 6 (dreifach DGEBA-substituiertes Ammoniak) zu Gunsten der HPLC-Fraktion Nr. 10 abnimmt.



Die 4 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin (ebenfalls HPLC-Fraktion Nr. 10) gehen durch Epoxid-OH-Reaktion (Gl. 5-4 und 5-5) aus entsprechenden 3 : 1-Oligomeren hervor, die nicht zur basenkatalysierten Epoxid-OH-Reaktion fähig sind.

**Beide Fälle lassen nur den einen Schluss zu: Die Epoxid-OH-Reaktion (Etherbildung) läuft im vorpolymerisierten EP schon bei RT ab.** Damit unterscheidet sich EP deutlich von dem kalthärtenden System aus DGEBA und Diethylentriamin, in dem die Etherbildung selbst bei hohen Temperaturen ( $T > 200\text{ °C}$ ) nur sehr langsam abläuft [116, 131].



Zusätzlich deuten die Abnahme der Intensität der HPLC-Fraktion Nr. 7 und die gleichzeitige Zunahme der Intensität der HPLC-Fraktion Nr. 8 daraufhin (Abb. 5-5), dass 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin durch basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion zu entsprechenden 3 : 1-Oligomeren wachsen (Gl. 5-6 und 5-7).

**Für die Begrenzung der Lagerfähigkeit sind also Epoxid-Amin-, Epoxid-Imin-, Epoxid-OH- und basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktionen verantwortlich,** die zu einem sehr langsamen Wachsen der Oligomere beitragen. Dadurch entstehen auch neue 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und noch unreactiertem, gelöstem DDA sowie aus DGEBA und abgespaltenem

Cyanamid. Der Verbrauch von Oxiranringen und unsubstituierten Imidoestergruppen und die Bildung von Hydroxyl- und Ethergruppen bestätigen sich durch:

- (1) **Zunahme der spektroskopischen Oxiransatzdifferenz  $\Delta U_{EP}^{IR}(t_{L25})$**  (Gl. 5-6) mit fortschreitender Lagerungszeit  $t_{L25}$  (Abb. 5-13).
- (2) **Intensitätszunahme von  $1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$**  durch die (C-O)- und (C-O-C)-Bande um  $1100 \text{ cm}^{-1}$  infolge der Bildung von Hydroxyl- und Ethergruppen (Abb. 5-6)
- (3) **Verschwinden der (C=NH)-Bande unsubstituierter Imidoestergruppen bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$**  (Abb. 5-6, 5-7 und 5-14)
- (4) **Zunahme der Bande der (OH)-Streckschwingung um  $3450 \text{ cm}^{-1}$**  durch Bildung von Hydroxylgruppen über Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen (Abb. 5-11)

$$\Delta U_{EP}^{IR}(t_{L25}) = U_{EP}^{IR}(t_{L25}) - U_{EP}^{IR}(0) \quad (5-6)$$

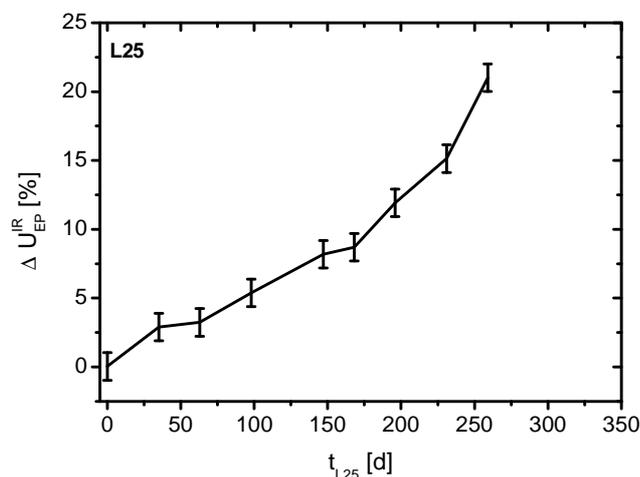


Abb. 5-13. Spektroskopische Oxiransatzdifferenz während der L25-Lagerung des EP

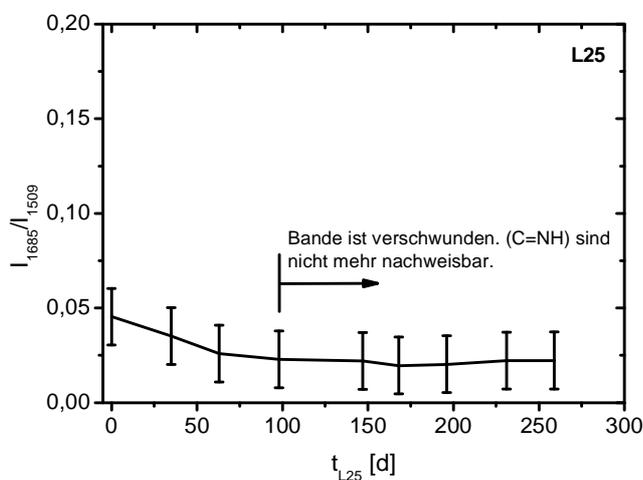


Abb. 5-14. Norm. Intensität der (C=NH)-Bande bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$  während der L25-Lagerung des EP

Die IR-spektroskopische Beobachtung (3) deutet daraufhin, dass 1 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin mit unsubstituierter Imidoestergruppe (HPLC-Fraktion Nr. 3, Tab. 5-1) nur noch in geringer Konzentration vorkommen, was, abgesehen von der Weiterreaktion, vor allem auf der Unlöslichkeit des DDA im DGEBA bei RT und auf der fehlenden Erzeugung durch den *Zahir*-Ringschluss (Gl. 3-25 und 3-26, S. 68 f.) beruht. Folglich bilden die 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Cyanamid den Hauptbestandteil der HPLC-Fraktion Nr. 3, womit die bei RT mangelnde *Zahir*-Ringschlussfähigkeit dieser Oligomere abermals bestätigt wird.

Die Reaktion von Oxiranringen und unsubstituierten Imidoestergruppen lässt die substituierten Imidoestergruppen der 2 : 1- bis 4 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin und der Oligomere aus DGEBA und 2-Amino-2-Oxazolin (HPLC-Fraktionen Nr. 3, 7, 8 und 10) entstehen, was man anhand der Schulter bei etwa  $1650\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-7) erkennen kann. Dies steht nicht im Widerspruch zur lagerungsbedingten Abnahme der Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-8), weil die Hydrolyse der substituierten Imidoestergruppe der 2-Cyanimido-Oxazolidine (Gl. 5-1) zum Intensitätsverlust führt. Außerdem beinhaltet die Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingungsanteile bei  $1638\text{ cm}^{-1}$ , die sich wegen des Verbrauchs primärer Aminogruppen verringern.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass nur die vorpolymerisierte EP-Matrix während der L25-Lagerung, entsprechend den Reaktionswegen der beiden DDA-Tautomere (Abschn. 3.2.4), langsam weiterreagiert. Der Ringschluss nach *Zahir* (Gl. 3-25 und 3-26, S. 68 f.) ist nicht nachweisbar, dafür aber die Hydrolyse der 2-Cyanimido-Oxazolidine mit Bildung zweier neuer aminischer Wasserstoffe (Gl. 5-1). Zusätzlich wird die Etherbildung (Gl. 5-6 und 5-7) bei RT beobachtet. Auf diese Weise wachsen DGEBA, gelöstes DDA und Oligomere zu größeren Oligomeren heran und erhöhen so die Viskosität, dass gegen Ende der Lagerungszeit die Verarbeitung des EP unmöglich wird. Dies setzt voraus, dass, wie im hiesigen Falle, die Vorpolymerisation eine ausreichend hohe Anfangskonzentration des gelösten DDA und der Oligomere ausbildet, weil während der L25-Lagerung kein weiteres Lösen des DDA stattfindet. Wählt man zum Vergleich mit den EP-Modellsystemen den Zeitpunkt des Erreichens von  $\Delta U_{EP}(t_{L25}) = 15\%$  als Maß für die **begrenzte L25-Lagerfähigkeit**, beträgt diese **229 Tage**.

**Die Unlöslichkeit des DDA erweist sich als wirkungsvollste Barriere gegen die viskositäts erhöhende Oligomerbildung**, gefolgt von der mangelnden Reaktionsfähigkeit der Nitrilgruppe bei RT. Liegen durch die Vorpolymerisation dagegen gelöstes DDA und Oligomere vor, besteht trotz der mesomeriebedingten, geringen Reaktivität der Aminogruppen keine Lagerungsstabilität mehr, weil schon das langsame Ablaufen von Epoxid-Amin-, Epoxid-Imin-, Epoxid-OH- und basenkatalysierten Epoxid-OH-Reaktionen ausreicht, die Lagerfähigkeit zu begrenzen. Aus diesem Grunde können vorpolymerisierte Epoxid-DDA-Systeme nicht direkt mit unvorpolymerisierten verglichen werden, weshalb die Erforschung der unvorpolymerisierten Reaktivsysteme  $\text{EP}^*$ ,  $\text{EP}^*_{1\text{-MI}}$  und  $\text{EP}^*_{\text{n-mod}}$  notwendig ist.

### 5.2.3 Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

Ausgehend von den Ergebnissen zur L25-Lagerfähigkeit des EP\* und des EP (Abschn. 5.2.1 und 5.2.2) beantwortet die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des EP<sub>μ-zeo</sub> und des EP<sub>n-zeo</sub> folgende Fragen:

- (1) Welchen Einfluss nehmen Mikrozeolithe auf die L25-Lagerfähigkeit?
- (2) Welchen Einfluss nehmen Nanozeolithe auf die L25-Lagerfähigkeit?

Hierzu werden EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> entsprechend den Bedingungen L25 über einen Zeitraum von neun bzw. elf Monaten gelagert, innerhalb dessen Proben für die IR-spektroskopische Untersuchung entnommen werden.

Die Abb. 5-15 bis 5-18 zeigen die IR-Spektren des EP<sub>μ-zeo</sub> vor und nach 259 Tagen L25-Lagerung sowie die IR-Spektren des EP<sub>n-zeo</sub> vor und nach 308 Tagen L25-Lagerung mit folgendem Befund:

Die Veränderungen sind qualitativ die gleichen wie bei EP. **Folglich begrenzen die schon bei EP beobachteten Reaktionen die Lagerfähigkeit.**

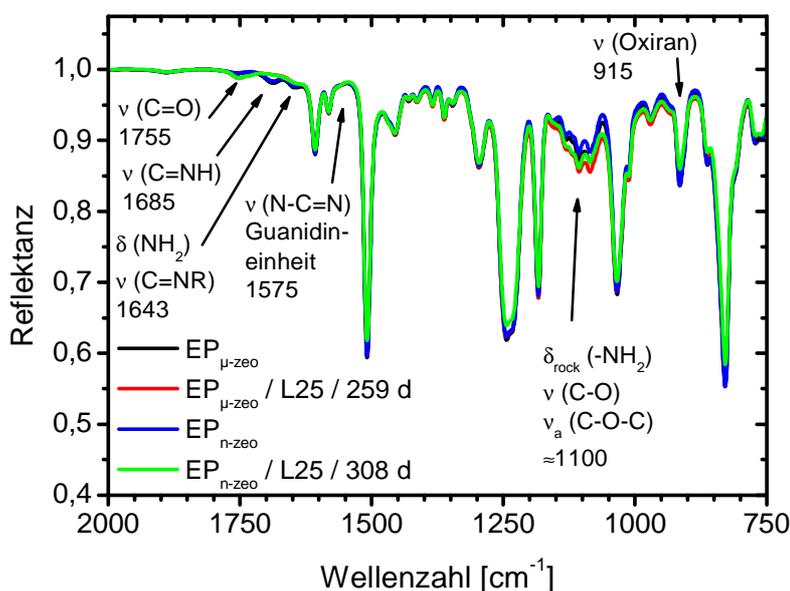


Abb. 5-15. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>μ-zeo</sub> nach 0 und 259 Tagen L25-Lagerung und des EP<sub>n-zeo</sub> nach 0 und 308 Tagen L25-Lagerung

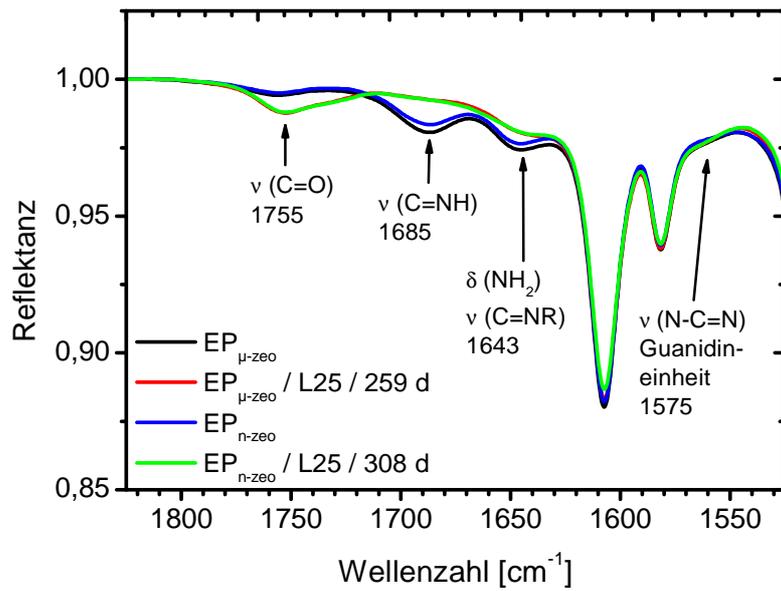


Abb. 5-16. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>μ-zeo</sub> nach 0 und 259 Tagen L25-Lagerung und des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>n-zeo</sub> nach 0 und 308 Tagen L25-Lagerung

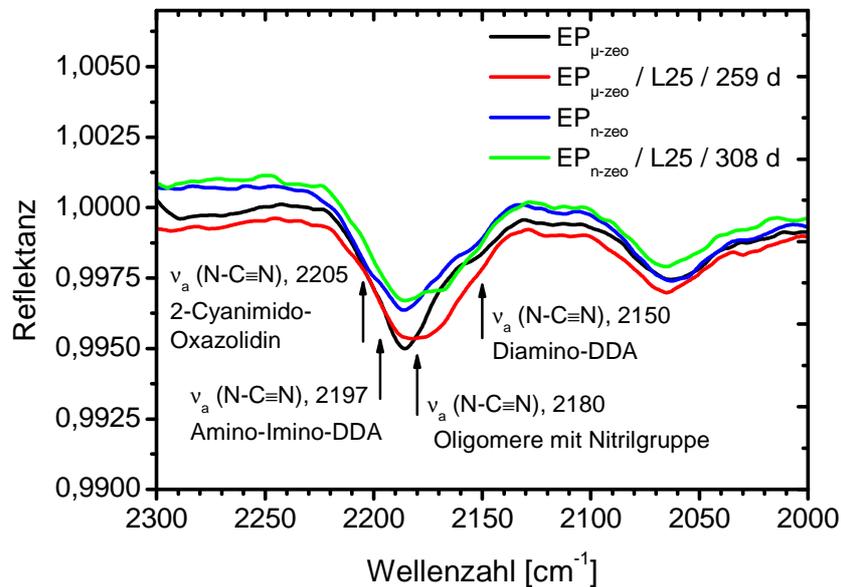


Abb. 5-17. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>μ-zeo</sub> nach 0 und 259 Tagen L25-Lagerung und des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>n-zeo</sub> nach 0 und 308 Tagen L25-Lagerung

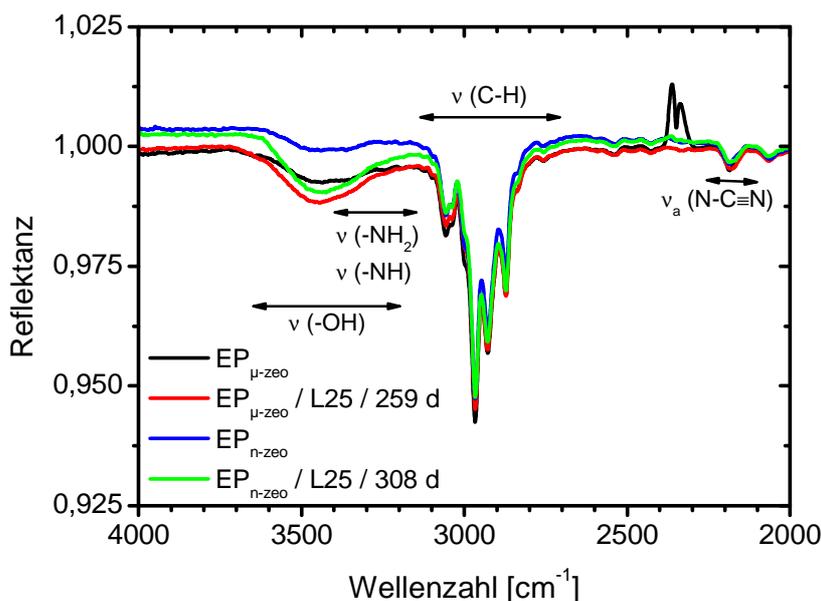


Abb. 5-18. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  nach 0 und 259 Tagen L25-Lagerung und des  $EP_{n\text{-zeo}}$  nach 0 und 308 Tagen L25-Lagerung

Die quantitative Analyse deckt jedoch Unterschiede auf. Während die Zunahme der Carbonylbande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  und damit die Hydrolyse des 2-Cyanimido-Oxazolidins zu Cyanamid und 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und 2-Oxazolidon für  $EP$ ,  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  und  $EP_{n\text{-zeo}}$  gleich schnell ablaufen (Abb. 5-19), verlangsamen die Nanozeolithe den Oxiranumsatz deutlich stärker als die Mikrozeolithe (Abb. 5-20). Dies ist ein weiterer Beleg für die Adsorption nitrilgruppenhaltiger Moleküle an der Zeolithoberfläche (Abschn. 4.2). **Die begrenzte L25-Lagerfähigkeit als Zeitpunkt des Erreichens von  $\Delta U_{EP}(t_{L25}) = 15\%$  erhöht sich somit von 229 Tagen für  $EP$  auf 240 bzw. 301 Tage für  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  bzw.  $EP_{n\text{-zeo}}$ .**

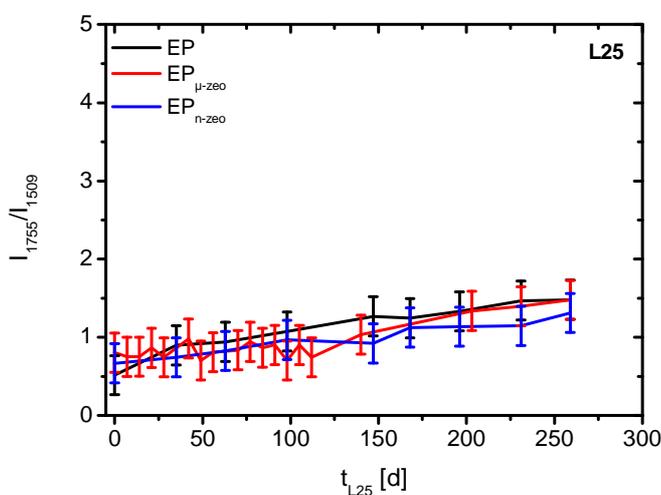


Abb. 5-19. Normierte Intensität der (C=O)-Bande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  während der L25-Lagerung von  $EP$ ,  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  und  $EP_{n\text{-zeo}}$

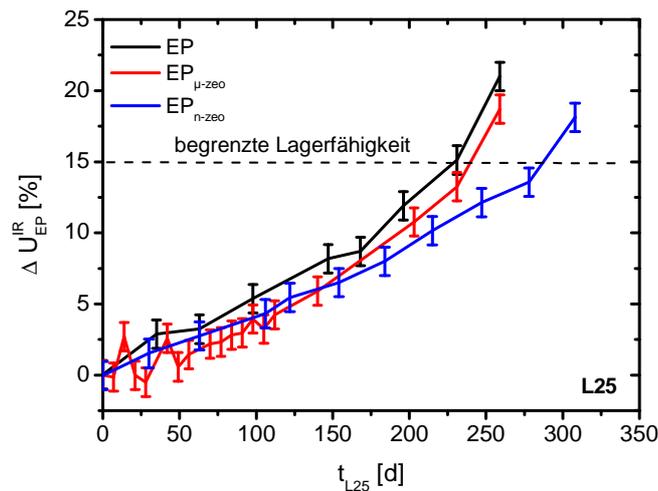


Abb. 5-20. Spektroskopische Oxiranumsatzdifferenz während der L25-Lagerung von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

Von dieser zeolithbedingten Hemmung des Oxiranumsatzes sind die Epoxid-Imin-Reaktionen nicht betroffen, weil die Zeolithe die Geschwindigkeit des Verbrauchs unsubstituierter Imidoestergruppen nicht beeinflussen (Abnahme der (C=NH)-Bande, Abb. 5-21).

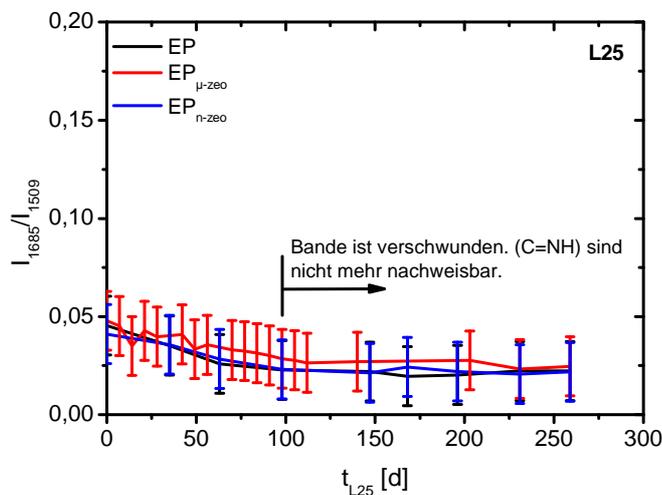


Abb. 5-21 Normierte Intensität der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  während der L25-Lagerung von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

#### 5.2.4 Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge

Aus den mittels RP-HPLC, ESI-MS und IRS erhaltenen Ergebnissen lässt sich für die Lagerung der vorpolymerisierten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> folgendes **Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge** aufstellen:

**Die EP-Matrix**, bestehend aus DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA und Oligomeren (Abschn. 3.2), **folgt während der L25-Lagerung den Reaktionswegen der beiden DDA-**

**Tautomere** (Abschn. 3.2.4), wobei der Ringschluss nach *Zahir* (Gl. 3-25 und 3-26, S. 68 f.) jedoch nicht abläuft. **Die Hydrolyse der 2-Cyanimido-Oxazolidine tritt wegen der Umgebungsfeuchte in den Vordergrund**, weil die Bildung zweier neuer aminischer Wasserstoffe (Gl. 5-1) für Oxiransatz sorgt. Auf diese Weise und auch durch die **bei RT ablaufende Epoxid-OH-Reaktion** wachsen DGEBA, gelöstes DDA und Oligomere zu größeren Oligomeren heran und erhöhen die Viskosität derart, dass gegen Ende der Lagerungszeit die Verarbeitung von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> unmöglich wird. Dazu bedarf es einer ausreichend hohen Anfangskonzentration des gelösten DDA und der Oligomere, weil sich DDA während der L25-Lagerung nicht weiter löst. **Ohne gelöstes DDA und Oligomere besteht Lagerungsstabilität**, nachgewiesen anhand der L25-Lagerung des unvorpolymerisierten EP\*.

**Diese viskositätserhöhende Oligomerbildung wird von den Zeolithen gehemmt, weil nitrilgruppenhaltige Moleküle an der Zeolithoberfläche adsorbieren und damit für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.** Dieser Effekt prägt sich bei den Nanozeolithen am stärksten aus, da die spezifische EP-Nanozeolith-Grenzfläche etwa neunmal größer ist als die spezifische EP-Mikrozeolith-Grenzfläche. Die L25-Lagerfähigkeit als Zeitpunkt des Erreichens von  $\Delta U_{EP}(t_{L25}) = 15\%$  steigt demzufolge von 229 Tagen für EP auf 240 Tage für EP<sub>μ-zeo</sub> bzw. 301 Tage für EP<sub>n-zeo</sub>.

#### *Schlussfolgerungen*

**Die Unlöslichkeit des DDA im DGEBA bei RT ist die Voraussetzung für dauerhafte Lagerstabilität.** Sie verhindert die viskositätserhöhende Oligomerbildung. Liegt im DGEBA jedoch gelöstes DDA vor, sorgen die mangelnde Reaktionsfähigkeit der Nitrilgruppe und die mesomeriebedingte, geringe Reaktivität der Aminogruppen zwar nicht für Lagerungsstabilität, dafür aber für eine mehr als ausreichend hohe L25-Lagerfähigkeit.

**Die Nanozeolithe wirken der viskositätserhöhenden Oligomerbildung entgegen und verbessern somit die L25-Lagerfähigkeit.**

## 5.3 Lagerfähigkeit beschleunigter Epoxid-DDA-Reaktivsysteme

In diesem Abschn. werden die mit RP-HPLC, ESI-MS und IRS erhaltenen Ergebnisse zur **Lagerfähigkeit der beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme  $EP^*_{1-MI}$ ,  $EP^*_{n-mod}$ ,  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  in Umgebungsluft bei 25 °C** vorgestellt (Abschn. 5.3.1 bis 5.3.4). In Abschn. 5.3.5 wird aus den Ergebnissen das für alle diese Epoxid-DDA-Reaktivsysteme gültige **Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge** aufgestellt.

### 5.3.1 Unvorpolymerisiertes Modellsystem $EP^*_{1-MI}$

Die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des  $EP^*_{1-MI}$  beantwortet folgende Fragen:

- (1) *Löst sich DDA im  $EP^*_{1-MI}$  während der L25-Lagerung teilweise auf?*
- (2) *Welche Reaktionen laufen im  $EP^*_{1-MI}$  während der L25-Lagerung ab?*

$EP^*_{1-MI}$  wird, entsprechend den Bedingungen L25 nach Abschn. 2.4, über einen Zeitraum von 35 Tagen gelagert, innerhalb dessen Proben für RP-HPLC, ESI-MS und IRS entnommen werden.

Die Abb. 5-22 zeigt das Chromatogramm des  $EP^*_{1-MI}$  nach 28 Tagen L25-Lagerung mit folgendem Befund:

$EP^*_{1-MI}$  enthält neben viel unreaktiertem DGEBA (Fraktionen Nr. 2 und 3) und 2 : 1- und 3 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI (Fraktionen Nr. 5a und 7a) vor allem **1 : 1-Oligomere aus DGEBA und DDA** (Fraktion Nr. 1) sowie **Oligomere aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin nach Zahir** (Fraktionen Nr. 3, 7 und 8) (Tab. 5-2). Oligomere, die durch den *Gilbert-Ringschluss* (Gl. 5-2) hervorgehen, werden nicht gefunden. Dies deutet daraufhin, dass 1 MI den *Gilbert-Ringschluss* nicht katalysiert, womit dieser genauso langsam vollzogen wird wie im EP. Daher reichen 28 Tage L25-Lagerung nicht aus, um eine nachweisbare Menge dieser Oligomere zu erzeugen.

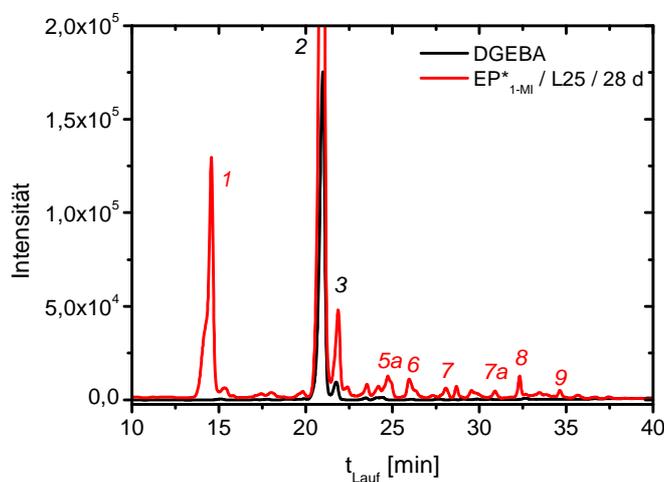


Abb. 5-22. RP-HPLC: Ausschnittweise vergrößertes Chromatogramm des DGEBA und des  $EP^*_{1-MI}$  nach 28 Tagen L25-Lagerung

Tab. 5-2. MS-Ergebnisse für EP\*<sub>1-MI</sub> nach 28 Tagen L25-Lagerung

Fraktion	Masse-Ladung-Verhältnis [g / mol]	Adduktion (zugeordnet entsprechend dem Masse-Ladung-Verhältnis) [(Molekül aus ...) + ... + n H] <sup>n+</sup>	Molekül (nachgewiesen von...)	Molmasse [g / mol]
1	425,6	[(DGEBA + DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>1 : 1-Oligomer aus DGEBA und DDA</b> ( <i>Gilbert et. al., Pfitzmann et al.</i> )	424,5
2 und 3	s. Tab. 3-1	DGEBA-Adduktionen	<b>DGEBA</b>	340,4
4		kein Signal im Chromatogramm		
5a	763,6	[(2 DGEBA + 1-MI) + H] <sup>+</sup>	<b>2 : 1-Zwitterion aus DGEBA und 1-MI</b> ( <i>Fedtke u. Strehmel</i> )	762,3
6		keine MS-Signale		
7	1064,2	[(3 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1063,3
7a	1103,7	[(3 DGEBA + 1-MI) + H] <sup>+</sup>	<b>3 : 1-Zwitterion aus DGEBA und 1-MI</b> ( <i>Fedtke u. Strehmel</i> )	1103,3
8	1404,6	[(4 DGEBA + ½ DDA) + H] <sup>+</sup>	<b>3 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin</b> ( <i>Zahir</i> )	1403,7

Durch Vergleich mit den Vorgängen in EP\* und EP bei RT (Abschn. 5.2.1 und 5.2.2) laufen im unvorpolymerisierten EP\*<sub>1-MI</sub> folgende viskositätserhöhende Vorgänge ab:

- (1) 1-MI und DGEBA reagieren zu 2 : 1- und 3 : 1-Zwitterionen** (HPLC-Fractionen Nr. 5a und 7a; Gl. 5-7), was zur Intensitätszunahme der (C-O)- und (C-O-C)-Bande um  $1100\text{ cm}^{-1}$  führt (Abb. 5-23).
- (2) 1-MI veranlasst das DDA Lösen:** Sein Dipolmoment ( $\mu_{1\text{-MI}} = 12,18 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ ) und das sicherlich größere Dipolmoment der Zwitterionen erhöhen das Gesamtdipolmoment der DGEBA-Matrix ( $\mu_{\text{DGEBA}} = 2,03 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ , berechnet von *Dr. B. Scheider*, IFAM Bremen) und erzwingen somit das DDA-Auflösen ( $24,74 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$  [67] bzw.  $27,22 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$  [68] und  $10,46 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$  [67]). Dies zeigt sich auch im IR-Spektrum anhand der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  und durch die Intensitätszunahme der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingungsanteile bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-23 und 5-24). Ähnlich verhalten sich die Nitrilbanden (Abb. 5-25 und 5-26). Allerdings überlagern die Nitrilbanden des kristallinen DDA ( $2165\text{ cm}^{-1}$ ,  $2208\text{ cm}^{-1}$ ; höhere Konzentration wegen bodennaher Probenahme) die Nitrilbande jedes Tautomers ( $2150\text{ cm}^{-1}$ ,  $2197\text{ cm}^{-1}$ ) und die Nitrilbande der Oligomere mit Nitrilgruppe.

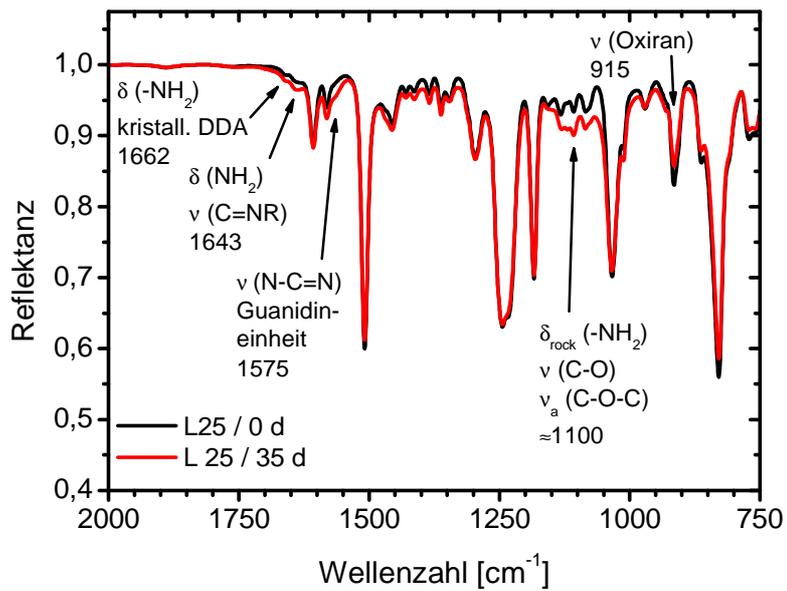
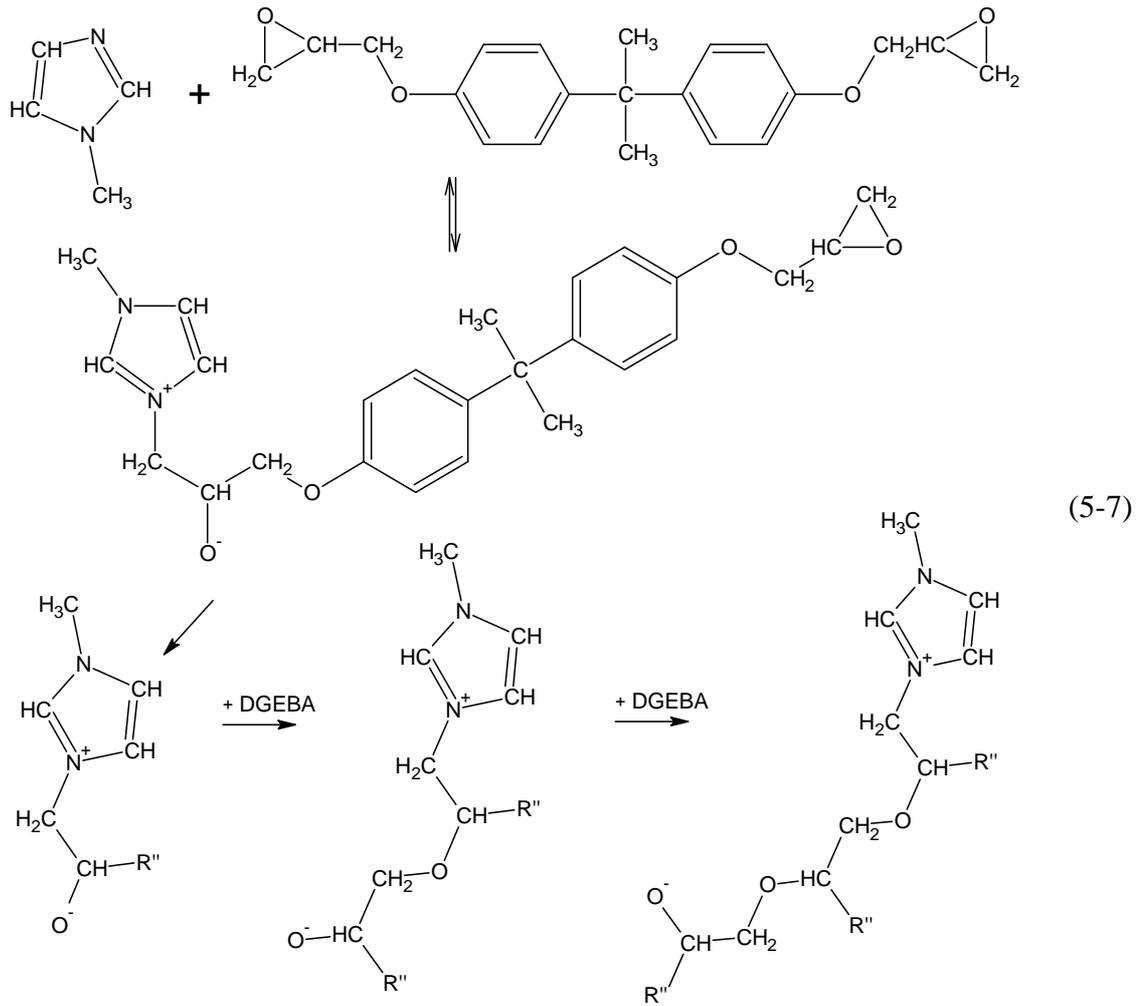


Abb. 5-23. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP\*<sub>1-MI</sub> nach 0 u. 35 Tagen L25-Lagerung

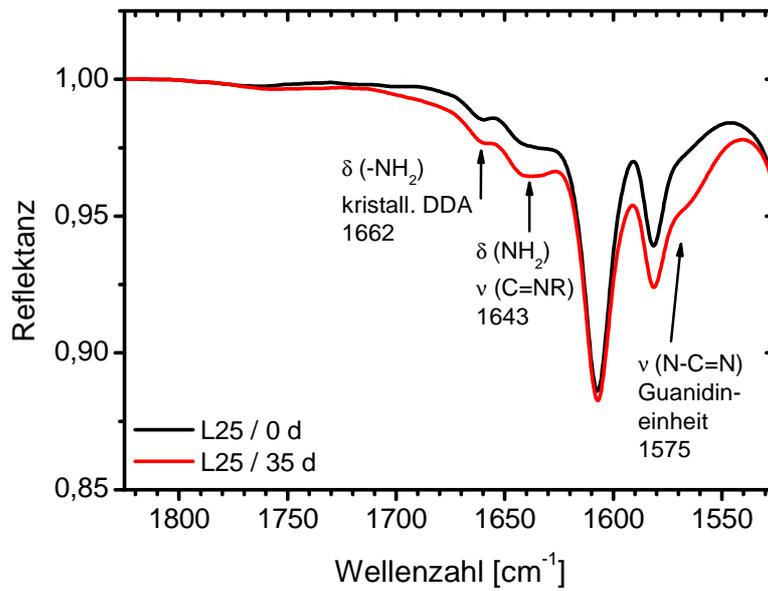


Abb. 5-24. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP\*<sub>1-MI</sub> nach 0 und 35 Tagen L25-Lagerung

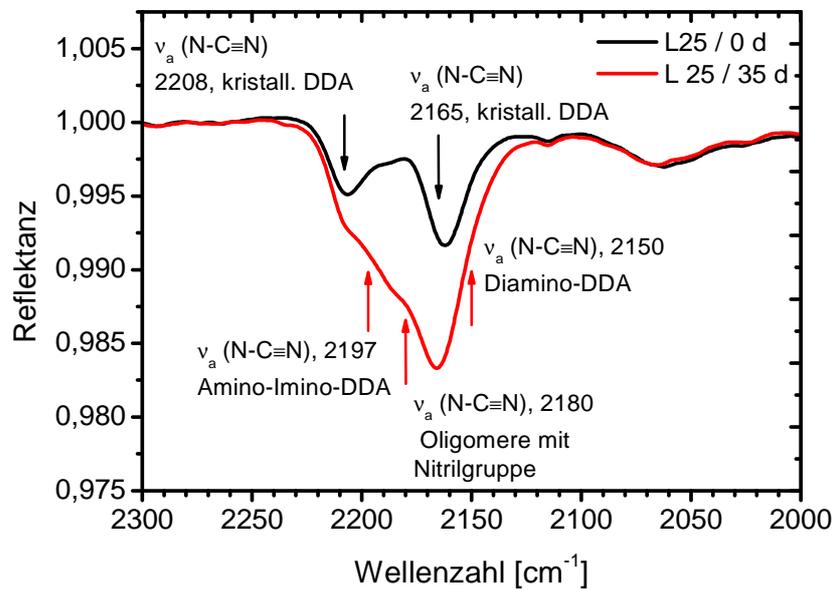


Abb. 5-25. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP\*<sub>1-MI</sub> nach 0 und 35 Tagen L25-Lagerung

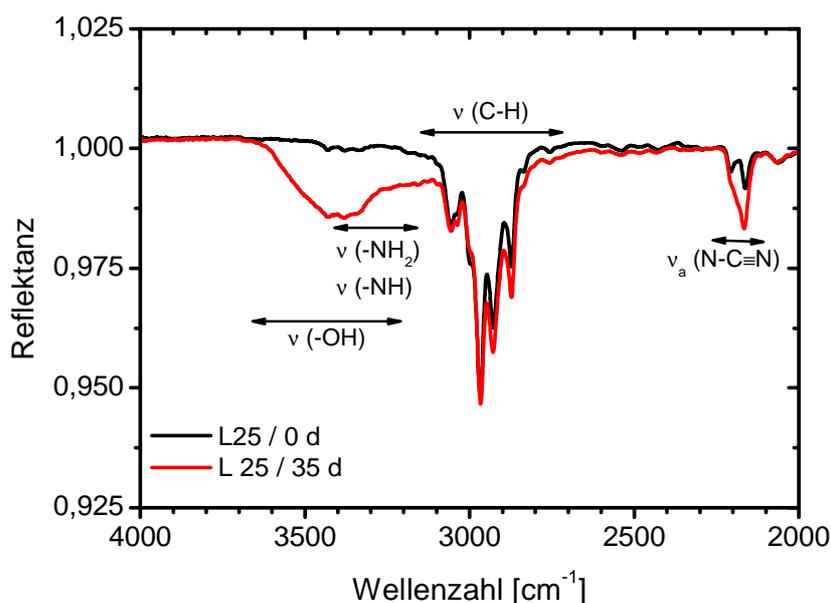
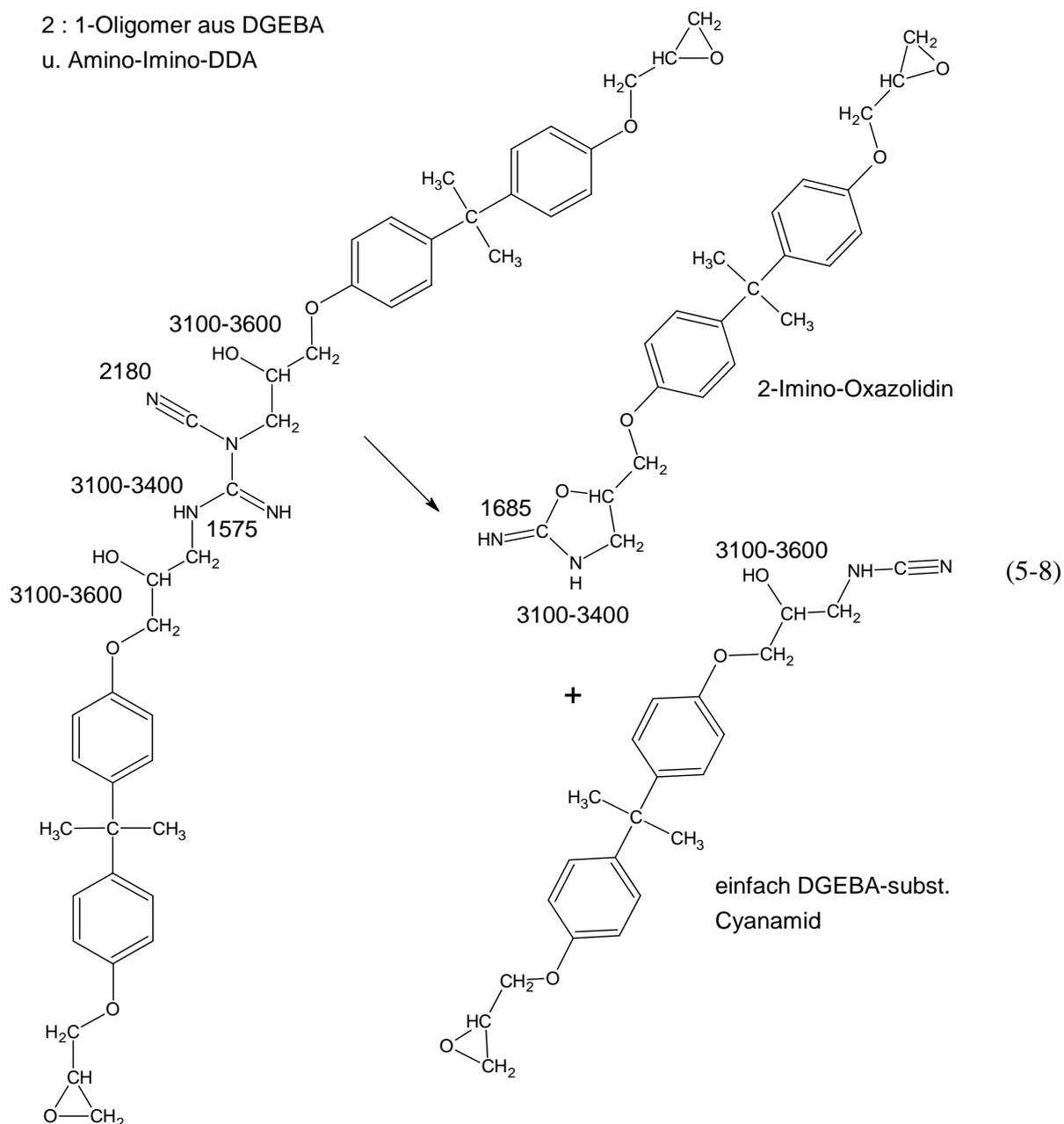


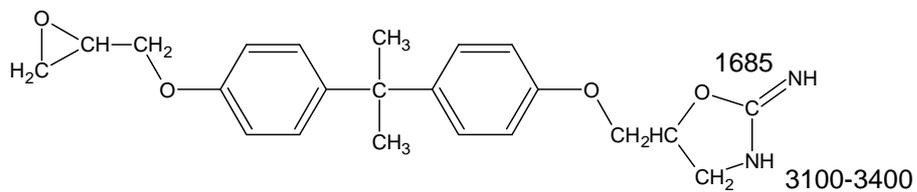
Abb. 5-26. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP\*<sub>1-MI</sub> nach 0 u. 35 Tagen L25-Lagerung

- (3) **DGEBA und DDA reagieren durch Epoxid-Amin-Reaktion langsam zu 1 : 1-Oligomeren** (HPLC-Fraktion Nr. 1, Tab. 5-2), die mindestens eine unreaktierte Amino- und eine unreaktierte Nitrilgruppe besitzen. Dies verdeutlicht das IR-Spektrum anhand der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-24). Die verhältnismäßig hohe Konzentration der 1 : 1-Oligomere und der fehlende Nachweis der 2 : 1-Oligomere deutet daraufhin, dass die mesomeriestabilisierten Aminogruppen dieser Oligomere und des DDA bei RT nicht hochreaktiv sind, selbst in Gegenwart des 1-MI.
- (4) **1-MI katalysiert die Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe** (entstanden gemäß (3), Hydroxylbande in Abb. 5-26). Der *Zahir*-Ringschluss der 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und DDA läuft dadurch auch bei RT ab (Gl. 5-8) und zwar so schnell, dass die wenigen sich bildenden 2 : 1-Oligomere sofort verbraucht werden und damit nicht mehr nachweisbar sind. Die entstandenen 2-Imino-Oxazolidine bzw. 2-Amino-2-Oxazoline (Gl. 5-9) vergrößern sich durch Epoxid-Amin-, Epoxid-Imin- und basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktionen (Gl. 5-10a bis c und 5-11a bis c) zügig zu viskositätserhöhenden 2 : 1- und 3 : 1-Oligomeren (HPLC-Fractionen Nr. 7 und 8). Dies passt gut zur Intensitätszunahme der  $\nu(\text{C}=\text{NR})$ -Schwingungsanteile der substituierten Imidoestergruppe bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-23 und 5-24) und zur Intensitätszunahme der (C-O)- und (C-O-C)-Bande um  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-23).
- (5) **Das in Gl. 5-8 abgespaltene 1 : 1-Oligomer aus DGEBA und Cyanamid vollzieht den 1-MI-katalysierten *Zahir*-Ringschluss (Gl. 5-8) und wird zu 2-Imino-Oxazolidin bzw. 2-Amino-2-Oxazolin.** Diese beiden Reaktionsprodukte vergrößern sich gemäß den Gl. 5-10a bis c und 5-11a bis c.

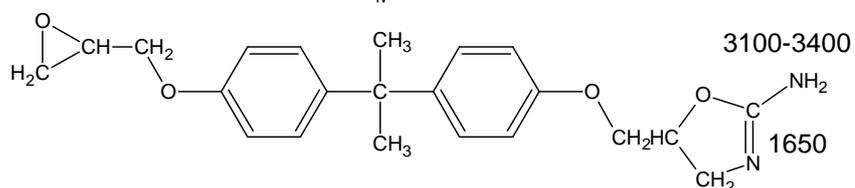
2 : 1-Oligomer aus DGEBA  
u. Amino-Imino-DDA



2-Imino-Oxazolidin

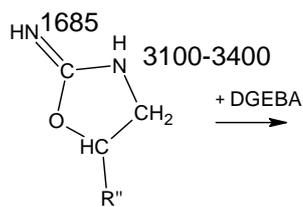


2-Amino-2-Oxazolin

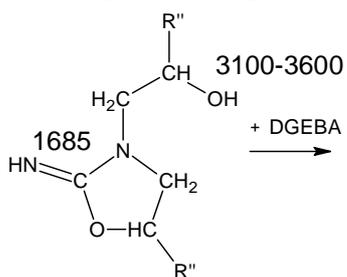


(5-9)

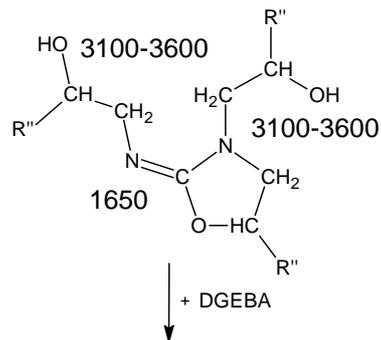
2-Imino-Oxazolidin



1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin

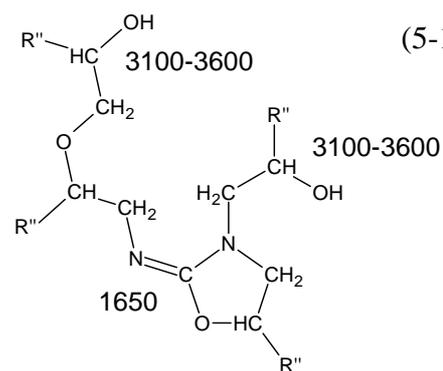


2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin



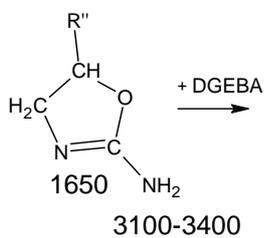
R'' wie in Gl. 5-7

3 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin

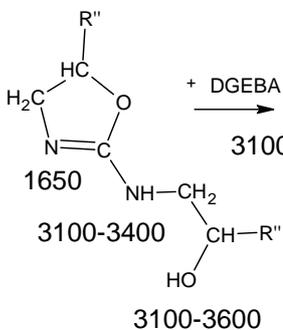


(5-10)

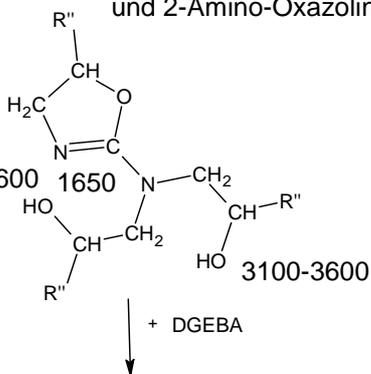
2-Amino-Oxazolin



1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Amino-Oxazolin

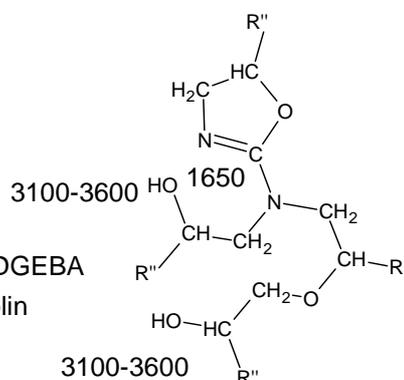


2 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Amino-Oxazolin



R'' wie in Gl. 5-7

3 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Amino-Oxazolin



(5-11)

Insbesondere die Vorgänge (2) bis (5) lassen den Oxiranumsatz schneller steigen als in einem DGEBA-1-MI-System<sup>1</sup> (Abb. 5-27), was verdeutlicht, welche verheerende Wirkung der Kontakt von DGEBA, DDA und 1-MI auf die L25-Lagerfähigkeit ausübt. Infolgedessen besitzt **EP\*<sub>1-MI</sub>** eine **begrenzte L25-Lagerfähigkeit von 29 Tagen**, während die von DGEBA-1-MI deutlich über 35 Tagen liegt.

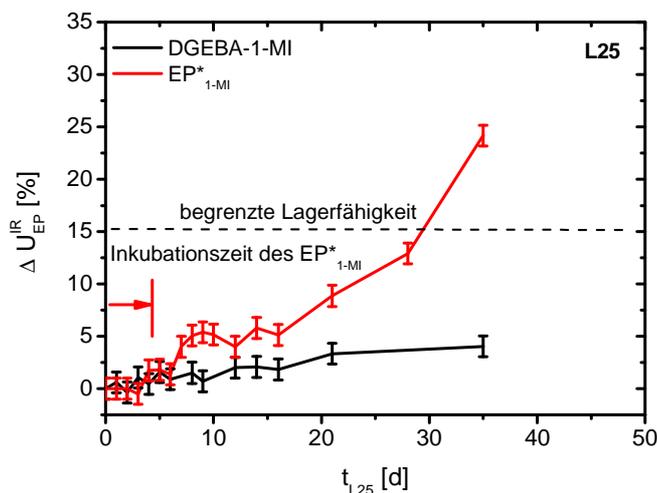


Abb. 5-27. Spektroskopische Oxiranumsatzdifferenz während der L25-Lagerung von DGEBA-1-MI und EP\*<sub>1-MI</sub>

### 5.3.2 Vorpolymerisiertes EP-Modellsystem EP<sub>1-MI</sub>

Die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des EP<sub>1-MI</sub> und der Vergleich mit den Ergebnissen des EP\*<sub>1-MI</sub> beantworten folgende Fragen:

- (1) Welche Reaktionen laufen im EP<sub>1-MI</sub> während der L25-Lagerung ab?
- (2) Führt die Vorpolymerisation zur Verringerung der L25-Lagerfähigkeit des EP<sub>1-MI</sub>?

EP<sub>1-MI</sub> wird entsprechend den Bedingungen L25 nach Abschn. 2.4 über einen Zeitraum von 14 Tagen gelagert, innerhalb dessen Proben für die IR-spektroskopische Untersuchung entnommen werden.

Die Abb. 5-28 und 5-29 zeigen die IR-Spektren des EP<sub>1-MI</sub> vor und nach sieben Tagen L25-Lagerung mit folgendem Befund:

<sup>1</sup> Herstellung des DGEBA-1-MI-Systems: Zur Beseitigung von Kristallen werden 30 g DGEBA in Umgebungsluft auf 60 °C erwärmt, mit dem Speedmixer® (Hauschild Engineering, DAC 150 FV, 2 Rührvorgänge à 30 Sekunden; Rührgeschwindigkeit: 3200 U·min<sup>-1</sup>) gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Erwärmen in Umgebungsluft auf 40 °C werden 0,151 g 1-MI dazu gegeben. Dieser DGEBA-1-MI-Ansatz, der 0,5 Masse-% 1-MI enthält, wird nachfolgend mit dem Speedmixer® (Hauschild Engineering, DAC 150 FV, 2 Rührvorgänge (jeweils 30 Sekunden); Rührgeschwindigkeit: 3200 U·min<sup>-1</sup>) gerührt und bis zum Gebrauch im Gefrierschrank bei -25 °C aufbewahrt.

Die Etherbildung durch Epoxid-Alkoholat-Reaktionen (Gl. 5-7) als wesentliche chemische Veränderung des EP<sub>1-MI</sub> zeigt sich durch die Abnahme der Oxiranbande bei 915 cm<sup>-1</sup> bzw. den Anstieg der spektroskopischen Oxiranumsatzdifferenz (Abb. 5-30) und durch die Intensitätszunahme der Bande der (C-O)- und (C-O-C)-Streckschwingung um 1100 cm<sup>-1</sup>.

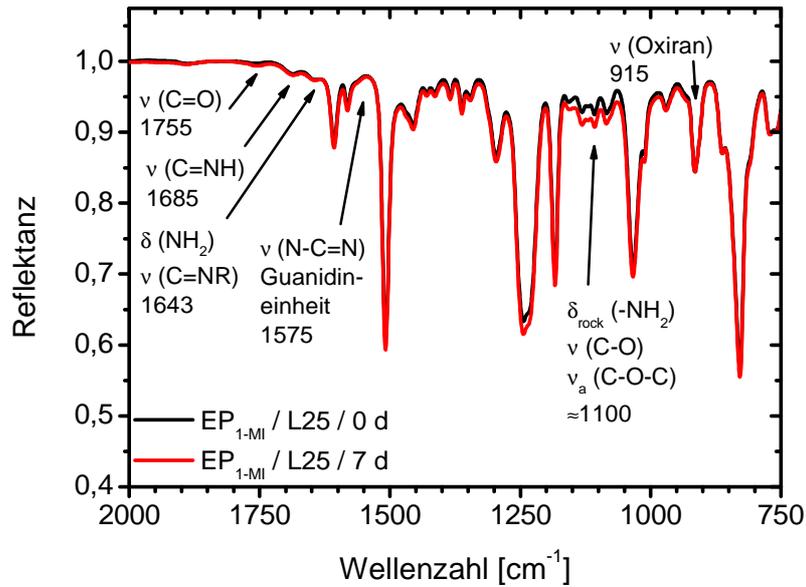


Abb. 5-28. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> nach 0 u. 7 Tagen L25-Lagerung

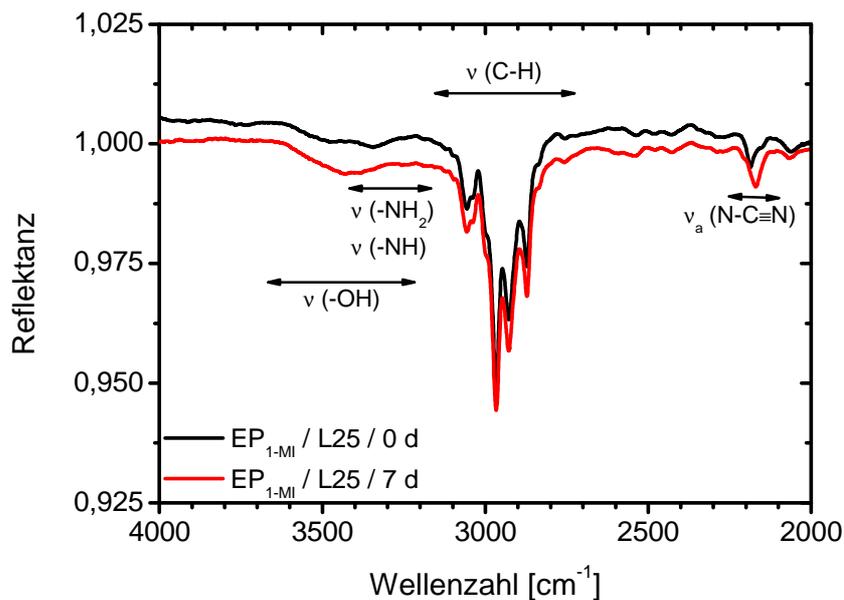


Abb. 5-29. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> nach 0 u. 7 Tagen L25-Lagerung

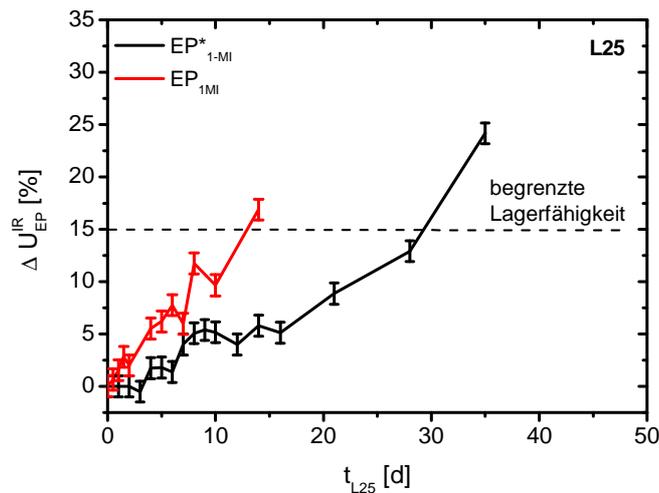


Abb. 5-30. Spektroskopische Oxiranumsatzdifferenz während der L25-Lagerung des EP\*<sub>1-MI</sub> und des EP<sub>1-MI</sub>

DDA-Lösen, Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen sowie *Zahir*-Ringschluss werden nicht beobachtet, wie die folgende Auflistung verdeutlicht:

- (1) **Kein weiteres Ausprägen der Schulter bei 1575 cm<sup>-1</sup>** (Abb. 5-31): Kein weiteres DDA-Lösen
- (2) **Keine Veränderung der (C=NH)- und der (C=NR)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> und 1650 cm<sup>-1</sup>** (Abb. 5-31): Kein *Zahir*-Ringschluss, keine Epoxid-Imin-Reaktionen
- (3) **Keine Zunahme der Bande der (OH)-Streckschwingung um 3450 cm<sup>-1</sup>** (Abb. 5-29)

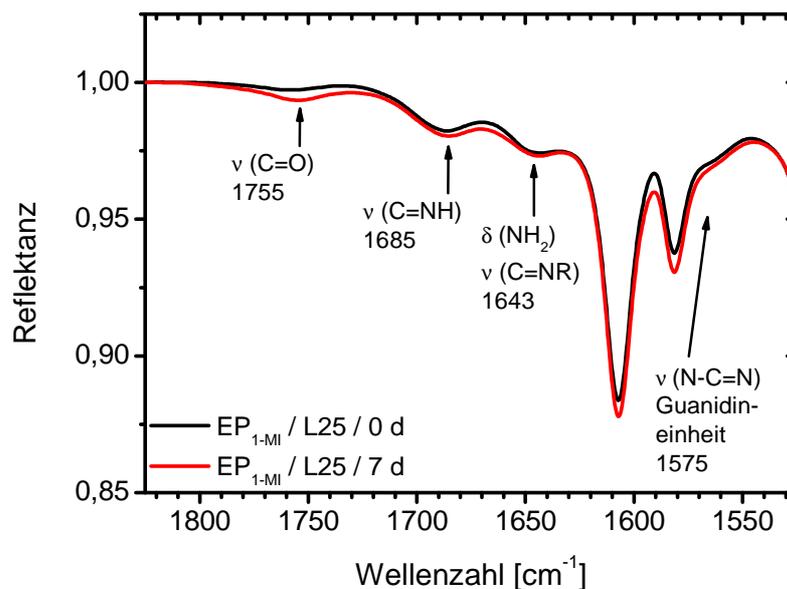
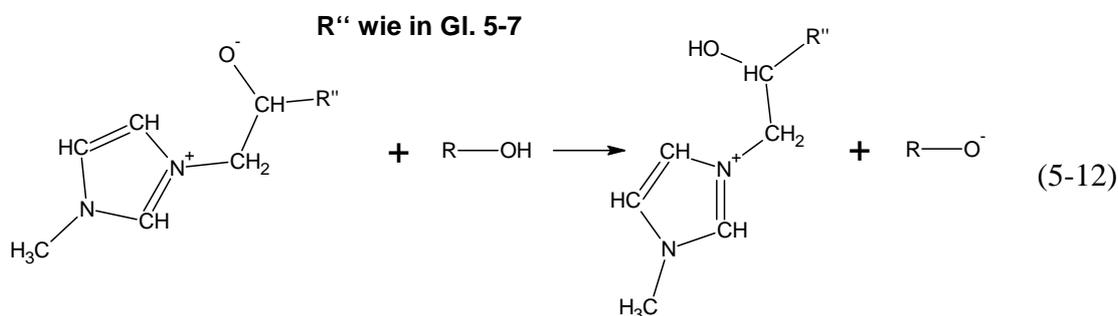


Abb. 5-31. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> nach 0 u. 7 Tagen L25-Lagerung

**1-MI begrenzt die Lagerfähigkeit des EP<sub>1-MI</sub> durch Zwitterionenbildung und Epoxid-Alkoholat-Reaktionen (Gl. 5-7).** Diese oxiranringverbrauchenden Reaktionen laufen im EP<sub>1-MI</sub> schneller ab als im EP\*<sub>1-MI</sub> (Abb. 5-30), weil die Hydroxylgruppen der aus der Vorpolymerisation stammenden Oligomere mit den Zwitterionen durch intermolekulare Protonenübertragung gemäß Gl. 5-12 reagieren und zu Alkoholatgruppen werden. Das Gleichgewicht von Zwitterionenbildung und -zerfall (erste Reaktion in Gl. 5-7) wird gestört, und die im Zuge der Protonenübertragung verbrauchten Zwitterionen müssen durch ständige Neubildung ersetzt werden bis zum fast vollständigen Verbrauch des 1-MI. Die Konzentration der Alkoholatgruppen im EP<sub>1-MI</sub> erhöht sich zusehends und übertrifft bereits kurz nach Beginn der L25-Lagerung die an die Lage des Gleichgewichtes gekoppelte Konzentration der Alkoholatgruppen im EP\*<sub>1-MI</sub>. Deshalb tritt auch **keine Induktionsperiode** auf (Abb. 5-30). Mehr Alkoholatgruppen bedeutet aber auch, dass die Reaktion von Oxiranring und Alkoholatgruppe (Folgereaktionen in Gl. 5-7) häufiger stattfindet, was den beschleunigten Oxiransatz und die Verkürzung der begrenzten **L25-Lagerfähigkeit von 29 (EP\*<sub>1-MI</sub>) auf 13 Tage (EP<sub>1-MI</sub>)** erklärt. Da dieser Reaktionsweg nur durch intermolekulare Protonenübertragung von Hydroxyl- zu Alkoholatgruppe möglich ist, dienen die Ergebnisse gleichzeitig als indirekter Beweis für diese Protonenübertragung (Gl. 5-12).



Neben Zwitterionenbildung und Epoxid-Alkoholat-Reaktion wird eine qualitative Veränderung der Nitrilbanden beobachtet (Abb. 5-32). Statt der ursprünglichen Nitrilbanden bei 2150 cm<sup>-1</sup> und 2187 cm<sup>-1</sup> erscheinen welche bei 2170 cm<sup>-1</sup> und 2208 cm<sup>-1</sup>, die kristallinem DDA (2165 cm<sup>-1</sup>, 2208 cm<sup>-1</sup>) und 1 : 1-Oligomeren aus DGEBA und Diamino-DDA (2176 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet werden können. Folglich führt der vorpolymerisationsbedingte Zustand des EP<sub>1-MI</sub> nicht nur zur Bevorzugung der Zwitterionenbildung und der Epoxid-Alkoholat-Reaktion, sondern zusammen mit diesen Vorgängen auch zu einer für gelöstes DDA unattraktiven Veränderung des chemischen Potentials. Die EP<sub>1-MI</sub>-Matrix, in der gelöstes, nicht reagiertes DDA vorpolymerisationsbedingt vorliegt, ist nunmehr an DDA übersättigt, und DDA scheidet sich kristallin aus. Genau die gegenteilige Wirkung zeigt 1-MI im unvorpolymerisierten EP\*<sub>1-MI</sub> (Abschn. 5.3.1), indem es kristallines DDA zum Lösen bringen kann, weil die EP\*<sub>1-MI</sub>-Matrix anfangs kein gelöstes DDA enthält.

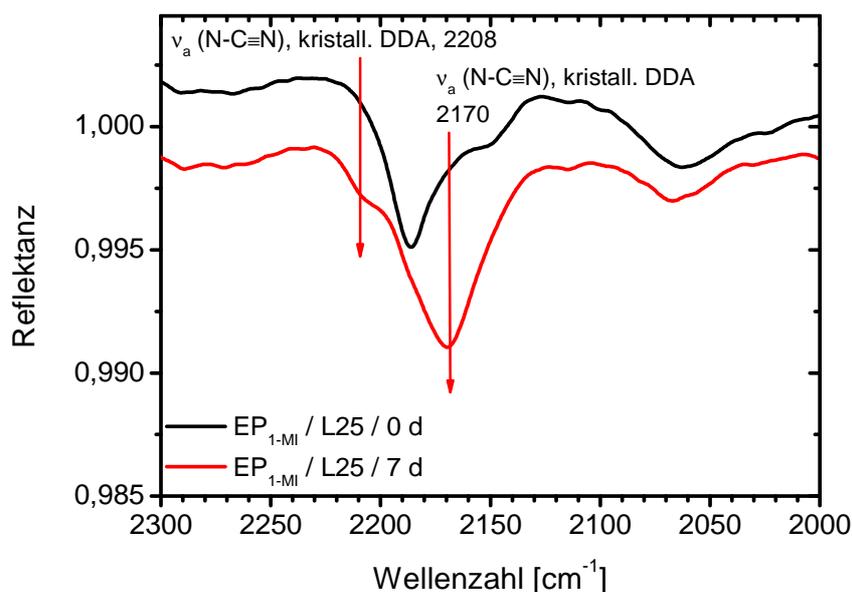


Abb. 5-32. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> nach 0 und 7 Tagen L25-Lagerung

Zusammenfassend zeigt sich, dass während der L25-Lagerung völlig andere Vorgänge im EP<sub>1-MI</sub> ablaufen als im EP\*<sub>1-MI</sub>. Deshalb ist das EP<sub>1-MI</sub> auch nicht zu vergleichen mit technischen Epoxid-DDA-Reaktivsystemen, die gewöhnlich unvorpolymerisiert sind.

### 5.3.3 Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>

Die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des EP<sub>μ-mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> beantwortet folgende Fragen:

- (1) Welchen Einfluss nehmen Mikromodule auf die L25-Lagerfähigkeit?
- (2) Welchen Einfluss nehmen Nanomodule auf die L25-Lagerfähigkeit?

Hierzu werden EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> entsprechend den Bedingungen L25 über einen Zeitraum von 56 bzw. 70 Tagen gelagert, innerhalb dessen Proben für die IR-spektroskopische Untersuchung entnommen werden.

Die Abb. 5-33 bis 5-36 zeigen die IR-Spektren des EP<sub>μ-mod</sub> und die des EP<sub>n-mod</sub> vor und nach 46 bzw. 70 Tagen L25-Lagerung mit folgendem Befund: **Die in EP und EP<sub>1-MI</sub> auftretenden Vorgänge laufen auch in EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> ab, allerdings mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten je nach Größe des vernetzungssteuernden Moduls:** Während die 1-MI-Freisetzung aus Mikromodulen im EP<sub>μ-mod</sub> die schon im EP<sub>1-MI</sub> beobachteten Reaktionen „Zwitterionenbildung“ (Gl. 5-7), „intermolekulare Protonenübertragung“ (Gl. 5-12) und „Epoxid-Alkoholat-Reaktionen“ (Gl. 5-7) hervorruft (schnelle  $\Delta U_{EP}^{IR}$ -Zunahme ohne Induktionsperiode (Abb. 5-37), Zunahme der (C-O)- und (C-O-C)-Bande um 1100 cm<sup>-1</sup>), spielen diese Reaktionen im EP<sub>n-mod</sub> eine geringere Rolle (langsame  $\Delta U_{EP}^{IR}$ -Zunahme ohne Induktionsperiode (Abb. 5-37), geringe Zunahme der (C-O)- und (C-O-C)-Bande um 1100 cm<sup>-1</sup>).

Statt ihrer schreiten im  $EP_{n-mod}$  die schon im EP beobachteten Reaktionen (Abschn. 5.2.2 und 5.2.4) schneller fort als im  $EP_{\mu-mod}$ . Dies äußert sich durch das Verschwinden der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$ , die stärkere Intensitätszunahme der Hydroxylbande um  $3450\text{ cm}^{-1}$  und die leichte Zunahme der (C=O)-Bande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$ . **All diese Reaktionen führen zur Viskositätserhöhenden Oligomerbildung und damit zur Begrenzung der Lagerfähigkeit.**

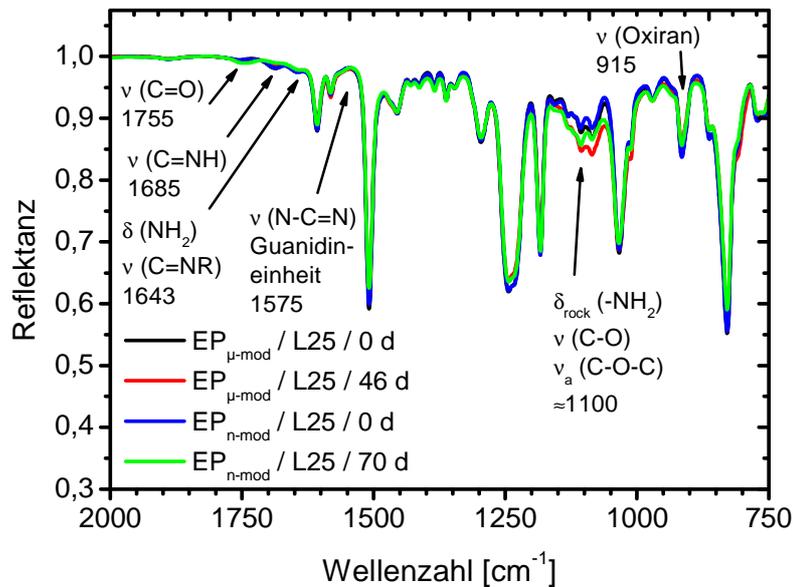


Abb. 5-33. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des  $EP_{\mu-mod}$  und des  $EP_{n-mod}$  nach 0 und 46 bzw. 70 Tagen L25-Lagerung

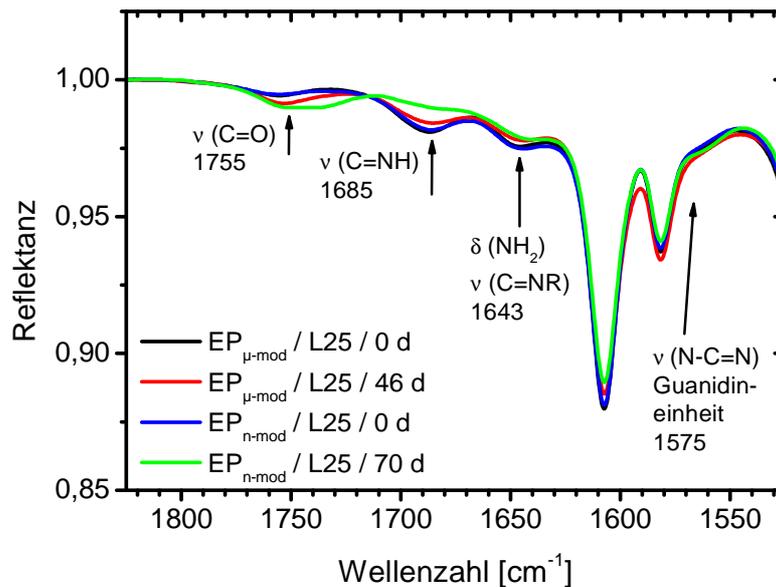


Abb. 5-34. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des  $EP_{\mu-mod}$  und des  $EP_{n-mod}$  nach 0 und 46 bzw. 70 Tagen L25-Lagerung

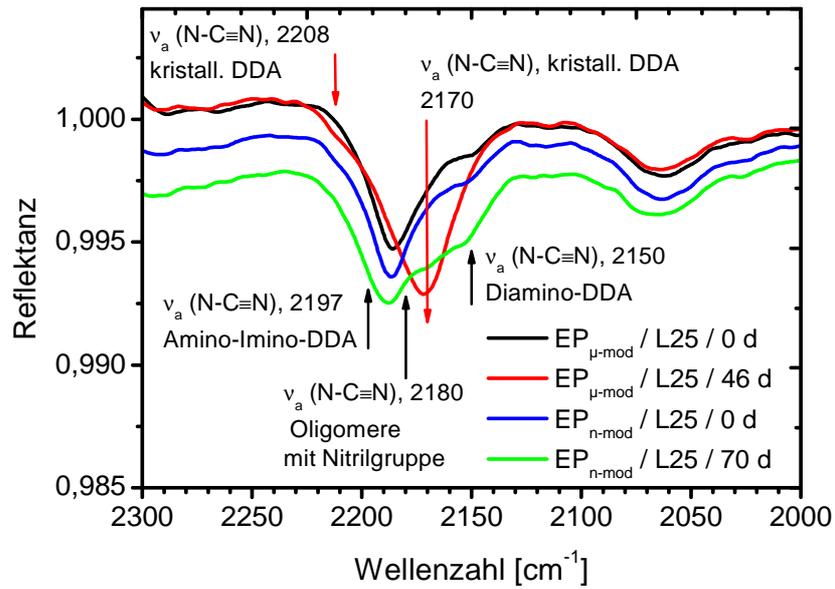


Abb. 5-35. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>μ-mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> nach 0 und 46 bzw. 70 Tagen L25-Lagerung

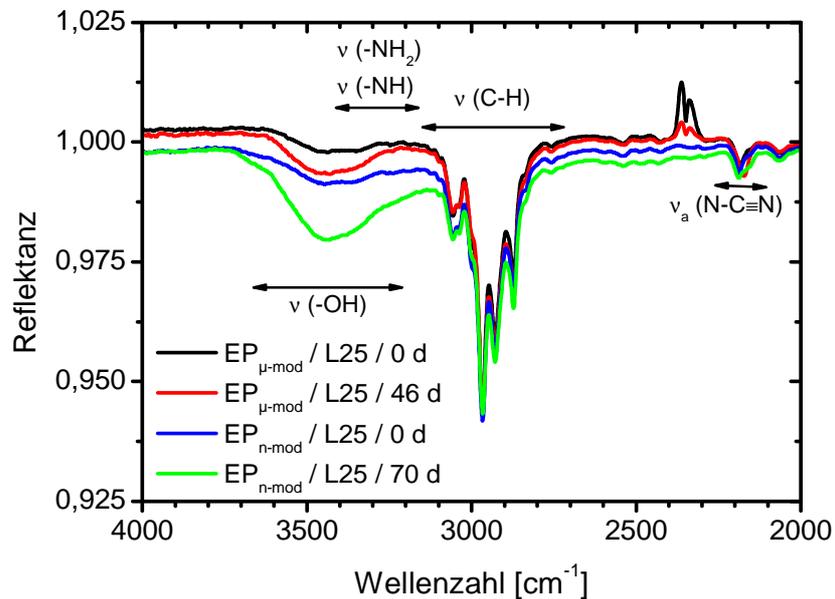


Abb. 5-36. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>μ-mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> nach 0 und 46 bzw. 70 Tagen L25-Lagerung

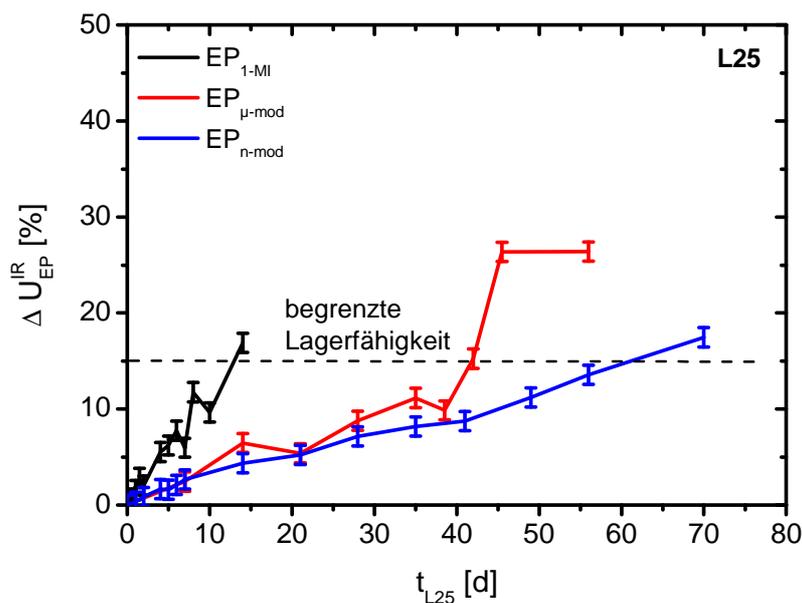


Abb. 5-37. Spektroskopische Oxiransatzdifferenz während der L25-Lagerung von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>

Das Lösen des DDA und der Verbrauch der Nitrilgruppe durch *Zahir*-Ringschluss (Gl. 5-8) werden nicht beobachtet, weil sich die Intensität der Nitrilbande nicht verändert (Abb. 5-35). Allerdings zeigt die bei EP<sub>μ-mod</sub> gefundene Ausbildung der Bande bei 2170 cm<sup>-1</sup> und die Schulter bei 2208 cm<sup>-1</sup> die schon bei EP<sub>1-MI</sub> beobachtete **Kristallisation des gelösten, nicht reagierten DDA** an. Bei EP<sub>n-mod</sub>, wo bei 2170 cm<sup>-1</sup> nur eine Schulter erscheint, ist die **Kristallisation des DDA ebenfalls im Gange**, aber längst nicht so weit fortgeschritten wie bei EP<sub>μ-mod</sub>.

Weil also EP<sub>μ-mod</sub> dem EP<sub>1-MI</sub> mit freiem 1-MI ähnelt (Abschn. 5.3.2) und weil EP<sub>n-mod</sub> mehr Gemeinsamkeiten mit dem unbeschleunigten Basissystem EP (Abschn. 5.2.2) aufweist, kann man schließen, dass die **1-MI-Freisetzungsrates aus Mikromodulen größer ist als aus Nanomodulen**. Da die Freisetzungsrates von dem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des 1-MI und dessen Diffusion in die Matrix abhängt, kann gefolgert werden, dass die Konzentration des desorbierten 1-MI im Nanomodul geringer ist als im Mikromodul. Dies zeigt sich auch anhand der unterschiedlichen **L25-Lagerfähigkeit von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>**, die von **13 (EP<sub>1-MI</sub>) über 42 (EP<sub>μ-mod</sub>) auf 62 Tage (EP<sub>n-mod</sub>)** ansteigt (Abb. 5-37).

### 5.3.4 Unvorpolymerisiertes EP-Modellsystem $EP^*_{n-mod}$

Die Untersuchung der L25-Lagerfähigkeit des  $EP^*_{n-mod}$  beantwortet folgende Frage:

*Welchen Einfluss nehmen Nanomodule auf die aus  $EP^*$  bestehende, unvorpolymerisierte Matrix und damit auf die L25-Lagerfähigkeit des  $EP^*_{n-mod}$ ?*

Hierzu wird  $EP^*_{n-mod}$  entsprechend den Bedingungen L25 über einen Zeitraum von acht Monaten gelagert, innerhalb dessen Proben für die IR-spektroskopische Untersuchung entnommen werden. Es zeigen sich folgende Befunde:

Die in  $EP^*_{1-MI}$  auftretenden Vorgänge laufen auch in  $EP^*_{n-mod}$  ab, allerdings mit sehr geringen Geschwindigkeiten:

- (1) **Die diffusionskontrollierte 1-MI-Freisetzung aus Nanomodulen mit kleiner Rate ruft im  $EP^*_{n-mod}$  nach einer Inkubationszeit von 42 Tagen die Bildung von 1 : 1-Zwitterionen und deren Wachstum durch Epoxid-Alkoholat-Reaktionen (Gl. 5-7) in geringem Maße hervor** (langsame Zunahme der spektroskopischen Oxiransatzdifferenz (Abb. 5-38), Intensitätszunahme der (C-O)- und (C-O-C)-Bande um  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-39)).

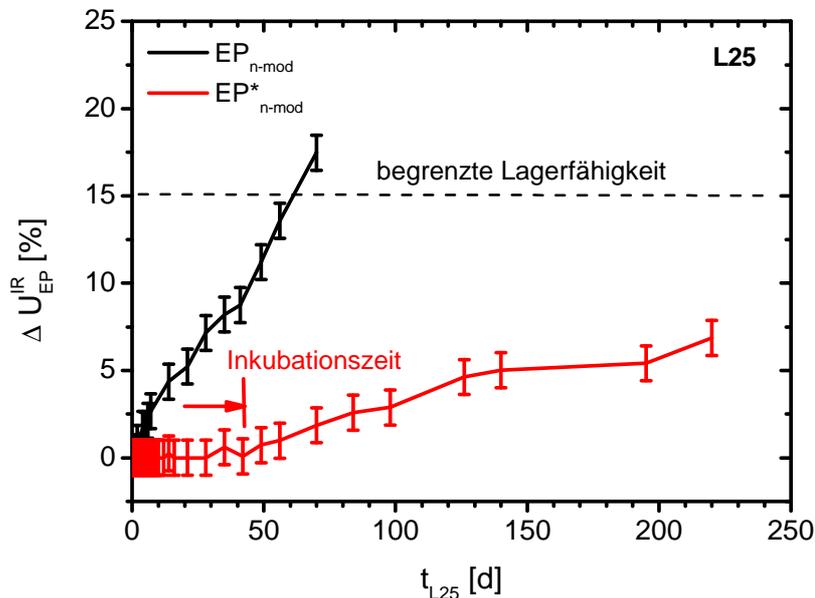


Abb. 5-38. Spektroskopische Oxiransatzdifferenz während der L25-Lagerung von  $EP^*_{n-mod}$  und  $EP_{n-mod}$

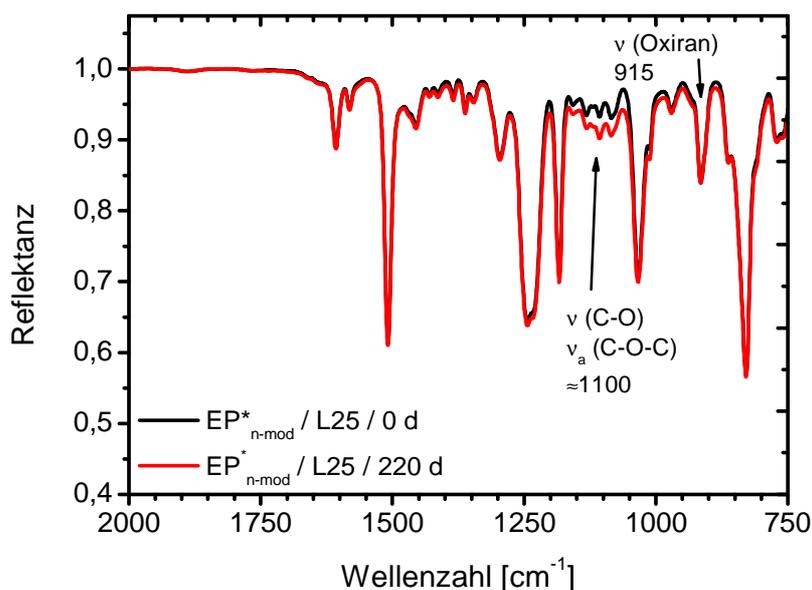


Abb. 5-39. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des  $EP^*_{n-mod}$  vor und nach 220 Tagen L25-Lagerung

(2) **Freigesetztes 1-MI** veranlasst nur ein leichtes Anlösen des DDA im Gegensatz zu freiem 1-MI in  $EP^*_{1-MI}$  (Abschn. 5.3.1), so dass nur wenige gelöste DDA-Moleküle vorliegen. Dies stimmt gut mit der geringen Ausprägung der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-39 und 5-40) und der schwachen Nitrilbande des gelösten Amino-Imino-DDA bei  $2197\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5-41) überein. Die Nitrilbande des gelösten Diamino-DDA bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  wird dagegen von der Nitrilbande des kristallinen DDA bei  $2165\text{ cm}^{-1}$  überdeckt.

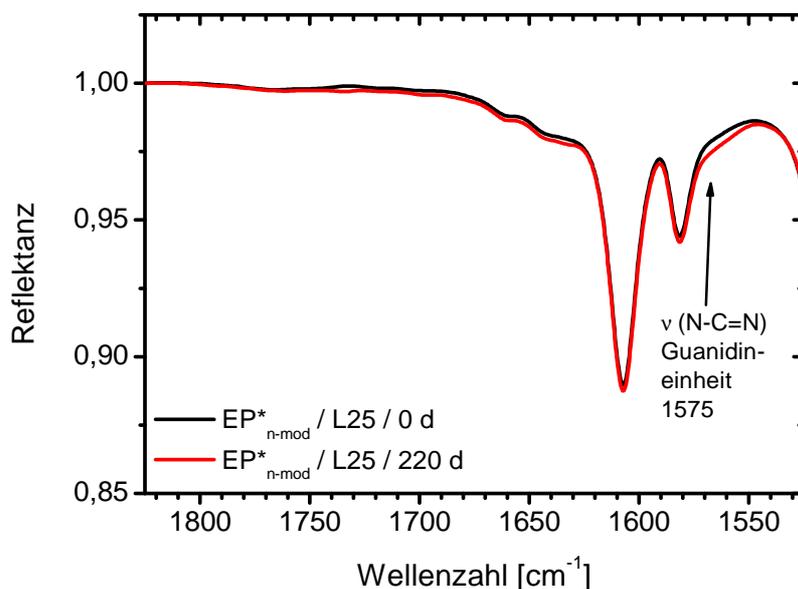


Abb. 5-40. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des  $EP^*_{n-mod}$  nach 0 u. 220 Tagen L25-Lagerung

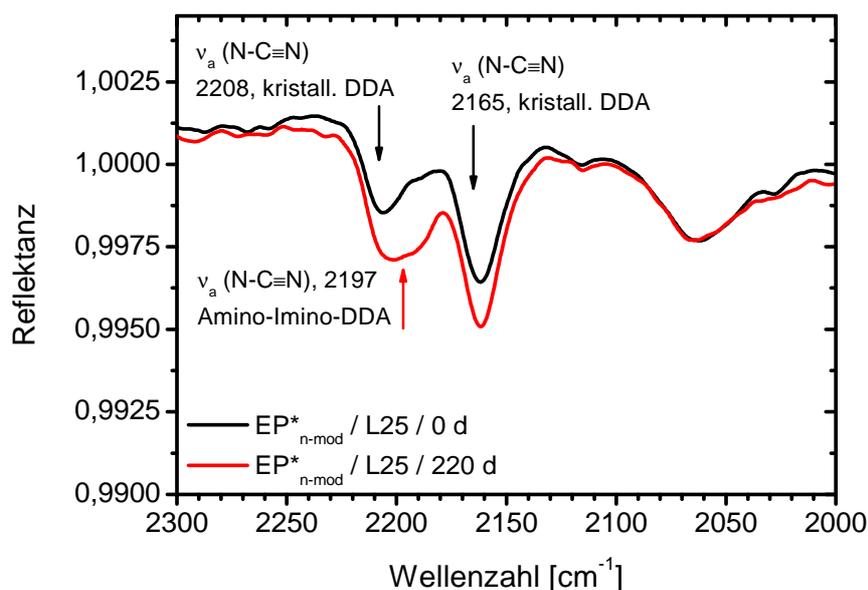


Abb. 5-41. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP\*<sub>n-mod</sub> nach 0 u. 220 Tagen L25-Lagerung

- (3) **DGEBA und die wenigen DDA-Moleküle können, wie im EP\*<sub>1-MI</sub> auch, durch Epoxid-Amin-Reaktionen langsam zu Oligomeren mit Nitrilgruppe reagieren.** Da die Nitrilbande bei  $2180\text{ cm}^{-1}$  nicht auftaucht, ist ihre Konzentration verschwindend gering (Abb. 5-41). Für die markante Intensitätszunahme der Hydroxylbande (Abb. 5-42) muss es also auch eine andere Ursache geben als die Hydroxylgruppen der wenigen DGEBA-DDA-Oligomere. Eine mögliche Erklärung wäre die Hofmann-Eliminierung bei Zwitterionen (Gl. 5-13) und die Zersetzung des freigesetzten 1-MI in sekundäre Amine [36, 37], welche durch Epoxid-Amin-Reaktionen Hydroxylgruppen entstehen lassen. Auf ähnliche Weise könnten während der langen L25-Lagerungszeit Wasser und Zwitterionen zu Hydroxidionen und Oligomeren mit Hydroxylgruppe reagieren und einen entsprechenden Beitrag leisten.

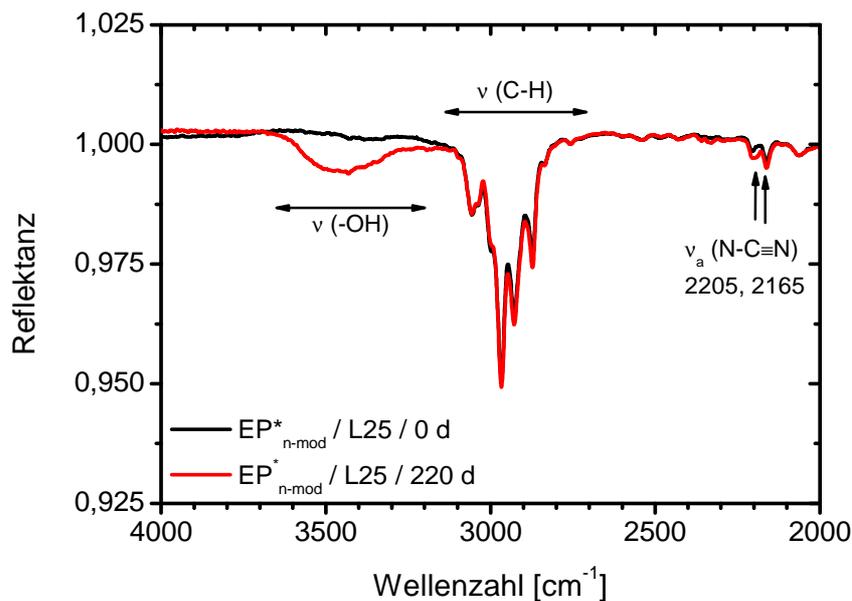
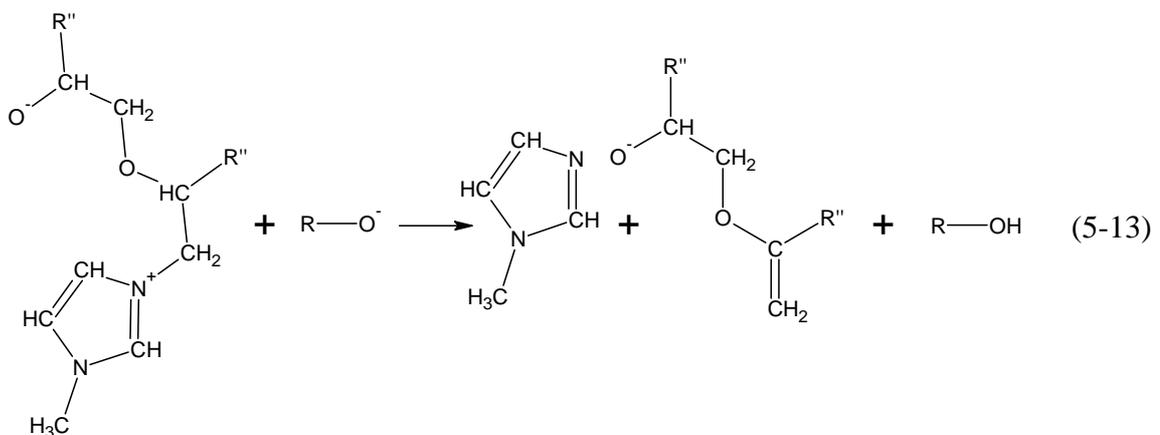


Abb. 5-42. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP\*<sub>n-mod</sub> nach 0 und 220 Tagen L25-Lagerung



**(4) Die 1-MI-katalysierte Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe könnte ablaufen.**

Das Reaktionsprodukt „Imidoester“ lässt sich jedoch nicht nachweisen. Die Banden der unsubstituierten und der substituierten Imidoestergruppe bei 1685 cm<sup>-1</sup> und 1650 cm<sup>-1</sup> fehlen (Abb. 5-40)

Die diffusionskontrollierte 1-MI-Freisetzung aus den Nanomodulen ist hauptsächlich dafür verantwortlich, dass sich 1 : 1-Zwitterionen bilden und durch Epoxid-Alkoholat-Reaktionen (Gl. 5-7) zu viskositätserhöhenden Oligomeren wachsen. Das Auflösen des DDA und die anschließende, langsam ablaufende Epoxid-Amin-Reaktion von DGEBA und DDA sind von geringer Bedeutung.

Vergleicht man noch die Zunahme der spektroskopischen Oxiransatzdifferenz von  $EP^*_{n-mod}$  und  $EP_{n-mod}$ , wird deutlich (Abb. 5-38), wie stark der vorpolymerisierte Zustand der EP-Matrix die L25-Lagerfähigkeit begrenzt. Ohne Vorpolymerisation besitzt der  $EP^*_{n-mod}$  eine **Inkubationszeit von 42 Tagen** und eine **L25-Lagerfähigkeit von mehr als 220 Tagen**, wohingegen der  $EP_{n-mod}$  eine L25-Lagerfähigkeit von 62 Tagen erreicht. **Damit ist der  $EP^*_{n-mod}$  länger lagerungsbeständig als die von der Anwenderseite gewünschten sechs Monate: Er ist lagerungsstabil.**

### 5.3.5 Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge

Aus den mittels RP-HPLC, ESI-MS und IRS erhaltenen Ergebnissen lässt sich für die Lagerung der beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme folgendes **Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge** aufstellen:

**Das vorpolymerisierte EP-Modellsystem  $EP_{1-MI}$** , dessen Matrix aus EP, 1-MI und 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI besteht (Abschn. 4.1), **erzeugt** während der L25-Lagerung **neue 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI (Gl. 5-7)**. **Diese und die bereits vorhandenen Zwitterionen wachsen zu viskositätserhöhenden 2 : 1- und 3 : 1-Zwitterionen**. Zusätzlich reagieren die Hydroxylgruppen der aus der Vorpolymerisation stammenden Oligomere durch **intermolekulare Protonenübertragung** (Gl. 5-12) mit den Zwitterionen. Das Gleichgewicht von Zwitterionenbildung und -zerfall (erste Reaktion in Gl. 5-7) wird gestört, und die im Zuge der Protonenübertragung verbrauchten Zwitterionen müssen durch ständige Neubildung ersetzt werden bis zum fast vollständigen Verbrauch des 1-MI. Die Konzentration der Alkoholatgruppen im  $EP_{1-MI}$  erhöht sich zusehends und übertrifft bereits kurz nach Beginn der L25-Lagerung die an die Lage des ungestörten Gleichgewichtes gekoppelte Konzentration der Alkoholatgruppen im  $EP^*_{1-MI}$ . Mehr Alkoholatgruppen bedeutet aber auch, dass die Reaktion von Oxiranring und Alkoholatgruppe (Folgereaktionen in Gl. 5-7) häufiger stattfindet, was den beschleunigten Oxiransatz und die Verkürzung der begrenzten **L25-Lagerfähigkeit von 29 ( $EP^*_{1-MI}$ ) auf 13 Tage ( $EP_{1-MI}$ )** erklärt.

Vorpolymerisationsbedingter Zustand, Zwitterionenbildung und -wachstum führen im  $EP_{1-MI}$  zu einer für gelöstes DDA unattraktiven Veränderung des chemischen Potentials. Die  $EP_{1-MI}$ -Matrix, in der gelöstes, nicht reagiertes DDA vorpolymerisationsbedingt vorliegt, ist nunmehr an DDA übersättigt, und DDA scheidet sich kristallin aus. Damit bewirkt 1-MI, dass sich DDA den chemischen Reaktionen entzieht. Genau die gegenteilige Wirkung zeigt 1-MI im unvorpolymerisierten  $EP^*_{1-MI}$  (Abschn. 5.3.1), indem es kristallines DDA zum Lösen bringen kann, weil die  $EP^*_{1-MI}$ -Matrix anfangs kein gelöstes DDA enthält.

**In den vorpolymerisierten EP-Modellsystemen  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  treten mit abnehmender Modulgröße die im  $EP_{1-MI}$  beobachteten, 1-MI-bedingten Vorgänge wie Zwitterionenbildung und -wachstum (Gl. 5-7) sowie intermolekulare Protonenübertragung (Gl. 5-12) weniger in Erscheinung**. Ebenso verhält es sich hinsichtlich der Ausscheidung des kristalli-

nen DDA.  $EP_{\mu\text{-mod}}$  ähnelt somit dem  $EP_{1\text{-MI}}$  mit freiem 1-MI (Abschn. 5.3.2) und  $EP_{n\text{-mod}}$  weist mehr Gemeinsamkeiten mit dem unbeschleunigten Basissystem EP (Abschn. 5.2.2) auf. Dies lässt nur einen Schluss zu:

**Die 1-MI-Freisetzungsrates aus Mikromodulen ist größer als die aus Nanomodulen.**

Da diese Freisetzungsrates von dem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des 1-MI und dessen Diffusion abhängt, muss die Konzentration des desorbierten 1-MI im Nanomodul geringer sein als im Mikromodul, wodurch im Nanomodul weniger 1-MI diffundieren kann. Dies zeigt sich auch anhand der unterschiedlichen **L25-Lagerfähigkeit von  $EP_{1\text{-MI}}$ ,  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$** , die von **13 ( $EP_{1\text{-MI}}$ )** über **42 ( $EP_{\mu\text{-mod}}$ )** auf **62 Tage ( $EP_{n\text{-mod}}$ )** ansteigt.

*Schlussfolgerungen für das unvorpolymerisierte EP-Modellsystem  $EP_{n\text{-mod}}^*$*

**$EP_{n\text{-mod}}^*$  verfügt über eine mehr als 220 Tage andauernde L25-Lagerfähigkeit**, weil die unvorpolymerisierte Epoxidmatrix und die vernetzungssteuernden Nanomodule mehrere Barrieren aufbauen, die die viskositätserhöhende Oligomerbildung in ausreichendem Maße verzögern (Inkubationszeit) und verlangsamen, obwohl die Nanomodule aus thermodynamischen Gründen ständig 1-MI freisetzen. Im Folgenden wird die Wirkungsweise dieser Barrieren erläutert:

Zu Beginn der L25-Lagerung liegen in den Nanomodulen adsorbiertes und desorbiertes 1-MI vor. Die Konzentration beider Spezies im Nanomodul wird vom Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht festgelegt. Desorbiertes 1-MI gelangt während der L25-Lagerung durch Diffusion in die Epoxidmatrix. **Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht und Diffusion stellen somit die erste Barriere dar**, indem sie zusammen für die *ausreichend niedrige 1-MI-Freisetzungsrates aus Nanomodulen* sorgen, die für Mikromodule nicht gegeben ist (Abschn. 5.3.3).

Gelangt 1-MI schließlich doch bei RT in die unvorpolymerisierte Epoxidmatrix, bildet es in einer Gleichgewichtsreaktion mit DGEBA 1 : 1-Zwitterionen, deren Konzentration klein bleibt, weil nur wenig 1-MI aus den Nanomodulen austritt, und weil die Lage der Gleichgewichtsreaktion von DGEBA und 1-MI (Gl. 5-7) sich auf Seiten der Ausgangsstoffe befindet. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass DGEBA und 1 : 1-Zwitterionen sich treffen und zu 2 : 1-Zwitterionen reagieren, sehr gering, weshalb es einer Inkubationszeit von 42 Tagen bedarf, ehe ein nachweisbarer spektroskopischer Oxiranumsatz zu verzeichnen ist. Ebenso erklärt sich der sehr flache Anstieg des spektroskopischen Oxiranumsatzes. Damit wirkt das **Gleichgewicht von Zwitterionenbildung und -zerfall als zweite Barriere**. Allerdings können Hydroxylgruppen von Oligomeren diese Barriere überwinden und für ständigen Zwitterionennachschub sorgen, da diese funktionellen Gruppen mit den Zwitterionen durch intermolekulare Protonenübertragung gemäß Gl. 5-12 reagieren und dabei Zwitterionen verbrauchen. Die resultierende, höhere Konzentration der Alkoholatgruppen lässt Epoxid-Alkoholat-Reaktionen ohne vorherige Inkubationszeit ablaufen. Der spektroskopische Oxiranumsatz

setzt sofort mit verhältnismäßig steilem Anstieg ein, und die Lagerfähigkeit verkürzt erheblich, so wie es für die vorpolymerisierten EP-Modellsysteme  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  der Fall ist (Abschn. 5.3.2 und 5.3.3).

Die bei intakter zweiter Barriere geringe Konzentration der 1 : 1-Zwitterionen reicht nicht aus, um das nur in kristalliner Form vorkommende DDA zu lösen. Lediglich ein leichtes Anlösen wird beobachtet, und **der kristalline Zustand des DDA als dritte Barriere** bleibt weitgehend erhalten. Die Anzahl der trotzdem in Lösung gegangenen DDA-Moleküle ist somit äußerst gering. Durchbricht man diese Barriere z.B. durch die Vorpolymerisation, verkürzt sich die Lagerfähigkeit erheblich.

Das gelöste DDA besitzt selbst gegen die viskositätserhöhende Oligomerbildung noch zwei weitere Barrieren. Neben der **Mesomeriestabilisierung des Diamino-DDA als vierter Barriere** ist die **Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe als fünfte Barriere** aufzuführen. Sie läuft bei RT nur unter katalytischem Einwirken des 1-MI ab, das aber in nicht ausreichendem Maße vorliegt. Aus diesem Grunde endet bei RT der Reaktionsweg des reaktiveren Amino-Imino-DDA vor dem *Zahir*-Ringschluss (Gl. 5-8).

Die mehr als 220 Tage andauernde L25-Lagerfähigkeit des  $EP^*_{n-mod}$  gibt allerdings anderen, vorher unbedeutenden Reaktionen die Gelegenheit, auf die Lagerfähigkeit begrenzend einzuwirken. In diesem Zusammenhang ist die Zersetzung des freigesetzten 1-MI in sekundäre Amine zu nennen, die über Epoxid-Amin-Reaktionen viskositätserhöhende Oligomere entstehen lässt. Wegen der geringen 1-MI-Freisetzungsrate aus Nanomodulen ist diese Nebenreaktion als eher unbedeutend einzustufen oder sogar als positiv zu bewerten, weil ein Teil des freigesetzten 1-MI verbraucht wird und für die Zwitterionenbildung nicht zur Verfügung steht.

#### *Übertragung auf technische Epoxid-DDA-Reaktivsysteme*

**Die überragende Lagerungsstabilität des  $EP^*_{n-mod}$  wird von den vernetzungssteuernden Nanomodulen und dem DDA gleichermaßen verursacht.** Damit kann sie auch von der Beschaffenheit des DDA wie z. B. von der Größe der Teilchen und Agglomerate abhängen, was bei der Übertragung auf technische Epoxid-DDA-Reaktivsysteme zu beachten ist. Ebenso verhält es sich hinsichtlich anderer Zusatzstoffe. Diese könnten einige der oben genannten Barrieren überwinden und die Lagerfähigkeit verkürzen, was vorher durch Lagerungstests bei RT untersucht werden sollte.

## 6 Netzwerkbildung und Eigenschaften der ausgehärteten Reaktivsysteme

In diesem Kap. werden die mit REM, IRS, XPS, DSC und DES erhaltenen Befunde zur Netzwerkbildung der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme während der Heißhärtung bei 170 °C vorgestellt. Dabei wird eingegangen auf die **chemische Vernetzung** (Abschn. 6.1) und das **effiziente Aushärten mit Modulen** (Abschn. 6.2). Diese Ergebnisse dienen zusammen mit der Oligomerbildung aus DGEBA und DDA (Abschn. 3.2) und der Beschaffenheit der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme vor der Heißhärtung (Abschn. 3.3 und 3.4 sowie Kap. 4) dem dritten Ziel der Dissertation, *die vom unvernetzten Zustand ausgehende Netzwerkbildung zu beschreiben*. Die angestrebte **Verknüpfung von Struktur und Eigenschaften des ausgehärteten Zustandes** erfolgt in Abschn. 6.3.

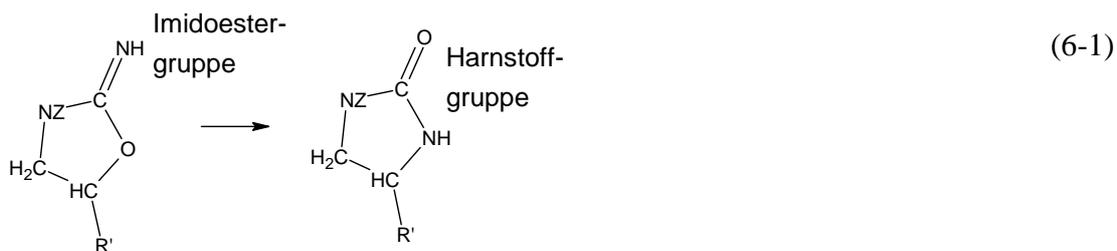
Zunächst wird der **Stand des Wissens zur chemischen Vernetzung** (Abschn. 6.1) erörtert.

### 6.1 Chemische Vernetzung

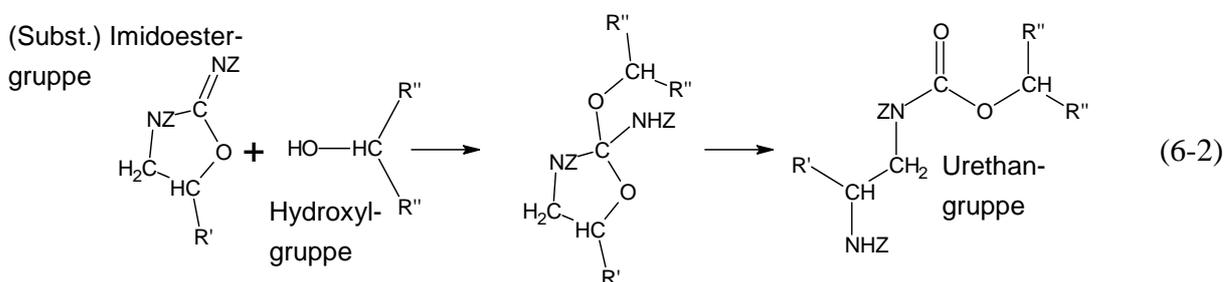
#### 6.1.1 Stand des Wissens

Die betrachteten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme werden bei 170 °C vernetzt. Diese Härtungstemperatur ist um 20 K höher als die Vorpolymerisationstemperatur, was zur Folge hat, dass sich DDA schneller in der Matrix löst, das tautomere Gleichgewicht sich noch stärker zu Gunsten des reaktiveren Amino-Imino-DDA verschiebt, und die Reaktivität beider Tautomere ansteigt. (Abschn. 2.1.1) Dadurch bilden sich nach dem in Abschn. 3.2.4 aufgestellten Reaktionsschema neue Oligomere, deren Konzentration mit fortschreitender Vernetzungszeit derart ansteigt, dass Oligomere schließlich zueinander finden und durch Reaktionen untereinander ein Netzwerk aufbauen.

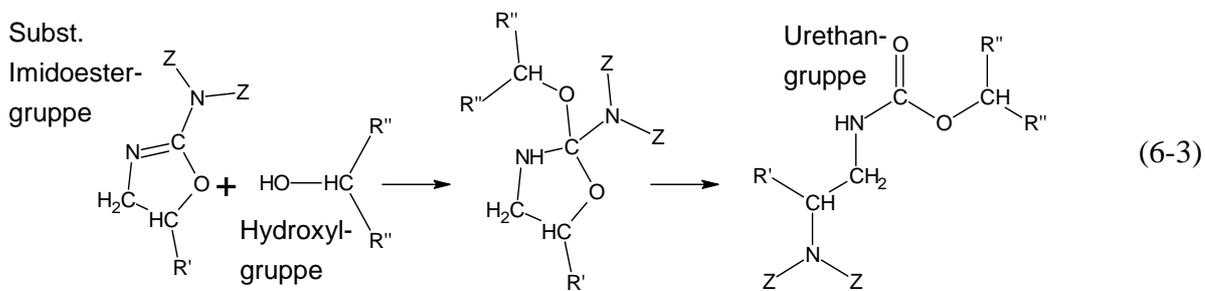
Die sich ereignenden Oligomer-Oligomer-Kontakte können zusammen mit der höheren Temperatur Reaktionen ablaufen lassen, die im Stadium der Oligomerbildung nicht stattfinden [18, 39, 40, 45, 46]. Zu diesen Reaktionen zählen die Harnstoff- und Urethanbildung nach *Zahir* (Gl. 6-1 bis 6-3) sowie die Reaktionen nach *Saunders et al.* (Gl. 6-4 bis 6-6) und *Fata* (Gl. 6-7 und 6-8). Die in Abschn. 3.1 verdeutlichte Beschränkung jedes vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus auf eines der beiden DDA-Tautomere besteht also weiterhin, was eine erhebliche Lücke in der Beschreibung der chemischen Vernetzung darstellt.



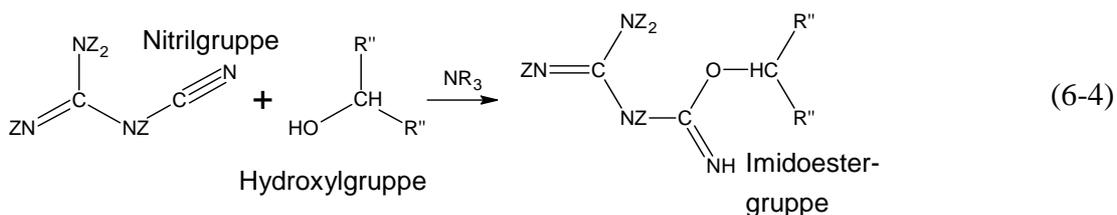
Gl. 6-1. Umlagerung der Imidoestergruppe des 2-Imino-Oxazolidins zur zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppe; Z:= H oder R



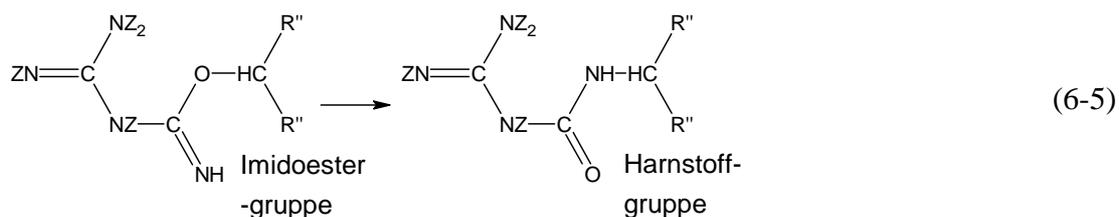
Gl. 6-2. Ringöffnende Reaktion von (substituierter) Imidoester- und Hydroxylgruppe für 2-Imino-Oxazolidin; Z:= H oder R



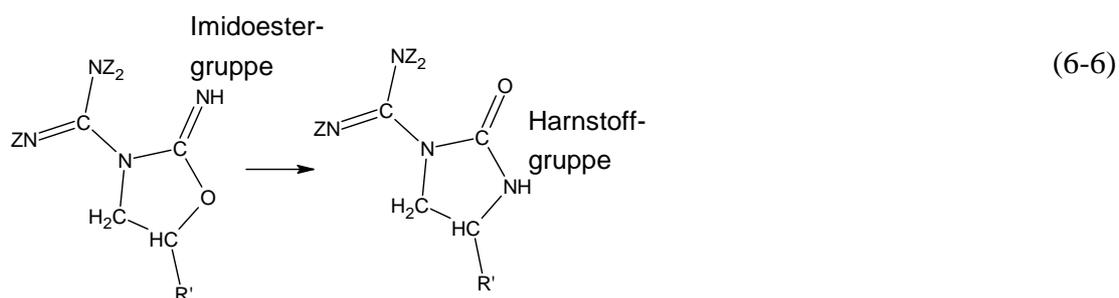
Gl. 6-3. Ringöffnende Reaktion von substituierter Imidoester- und Hydroxylgruppe für 2-Amino-2-Oxazolin; Z:= H oder R



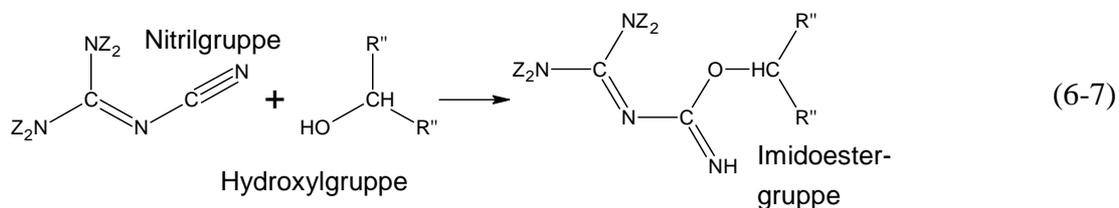
Gl. 6-4. Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R



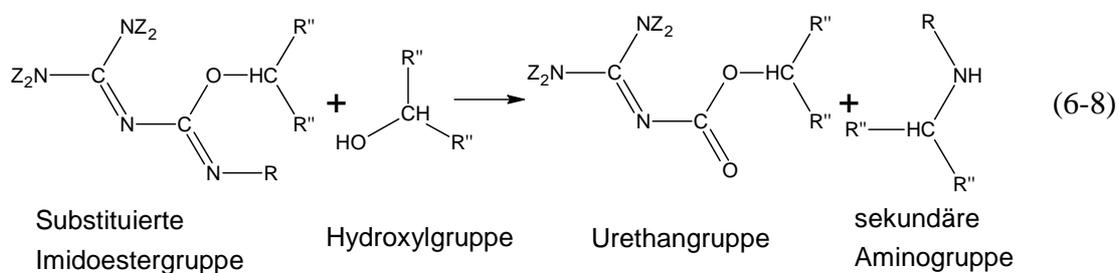
Gl. 6-5. Umlagerung der Imidoestergruppe zur linear eingebundenen Harnstoffgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R



Gl. 6-6. Umlagerung der Imidoestergruppe zur zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppe bei Amino-Imino-DDA; Z:= H oder R



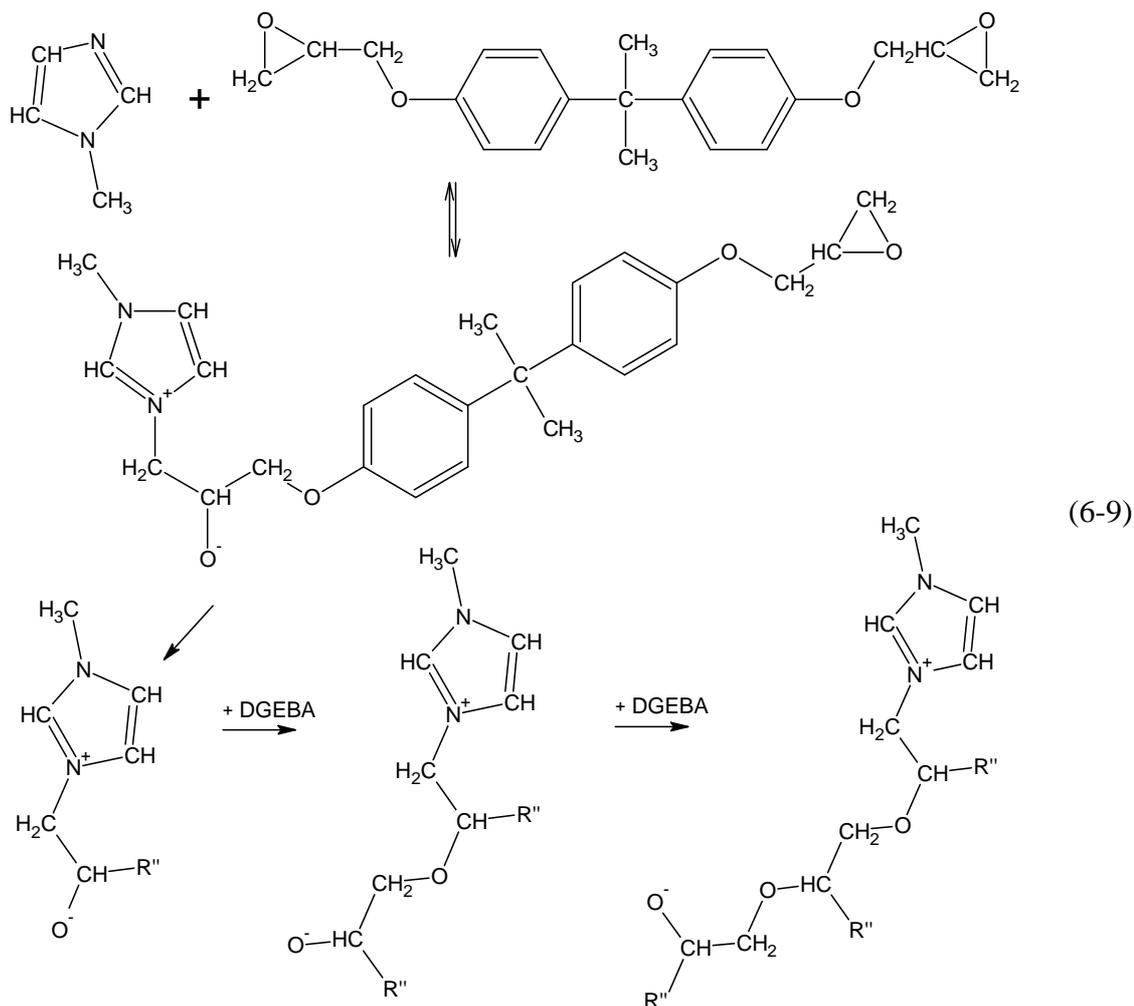
Gl. 6-7. Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe bei Diamino-DDA; Z:= H oder R

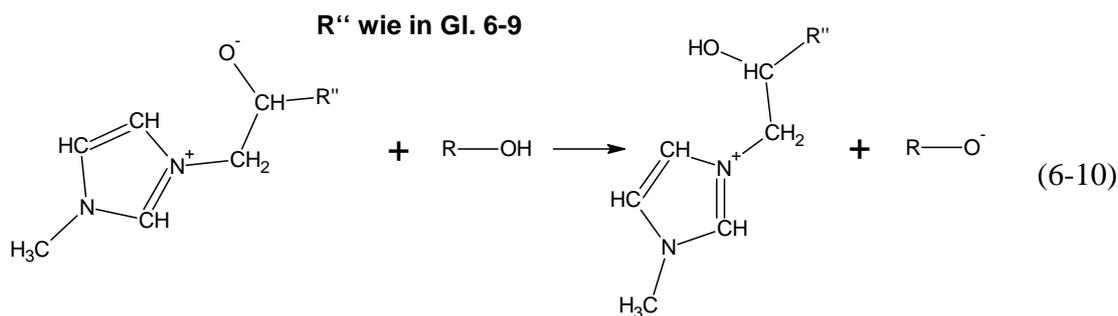


Gl. 6-8. Kondensationsreaktion von substituierter Imidoester- und Hydroxylgruppe bei Diamino-DDA ; Z:= H oder R

Darüber hinaus ist die Veröffentlichung von *G. Z. Xiao et al.* zu beachten. Diese Forschungsgruppe untersucht ein Reaktivsystem aus DGEBA, DDA und einem nicht genannten Beschleuniger (< 1 Masse-%) hinsichtlich der Härtung bei 140 °C mittels IRS und XPS [159]. Dabei findet die XPS in 30 min bei 140 °C gehärteten Proben keine Urethangruppen, denn das entsprechende C1s-Signal bei 289,6 eV fehlt. Die Bildung von Urethangruppen nach *Zahir* (Gl. 6-2 und 6-3) sowie nach *Fata* (Gl. 6-8) liefere demzufolge nicht oder nur in nicht nachweisbarem Maße ab.

Die 1-MI-beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme  $EP_{n-mod}^*$ ,  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  vernetzen anders als die unbeschleunigten Systeme, da Zwitterionenbildung (Gl. 6-9), Epoxid-Alkoholat-Reaktionen (Gl. 6-9) und intermolekulare Protonenübertragung von Hydroxyl- zu Alkoholatgruppe“ (Gl. 6-10) ablaufen. Im  $EP_{n-mod}^*$ , wo Hydroxylgruppen erst durch Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen entstehen müssen, kann diese Protonenübertragung anfänglich nicht stattfinden. Ob sich dieser Unterschied von  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  zu  $EP_{n-mod}^*$  im IR-Spektrum zeigt oder in den kalorischen Eigenschaften niederschlägt, ist zu überprüfen. Hinzu kommt, dass 1-MI und DGEBA-1-MI-Zwitterionen die Löslichkeit des DDA nicht nur während der L25-Lagerung beeinflussen (Abschn. 5.3), sondern dies auch sicherlich während der Heißhärtung tun können.





*Fasst man den Stand des Wissens zusammen, vernachlässigen die vorgeschlagenen Reaktionsschemata immer eines der beiden DDA-Tautomere. Obendrein widersprechen sie sich hinsichtlich der Aussage, ob Urethangruppen gebildet werden.*

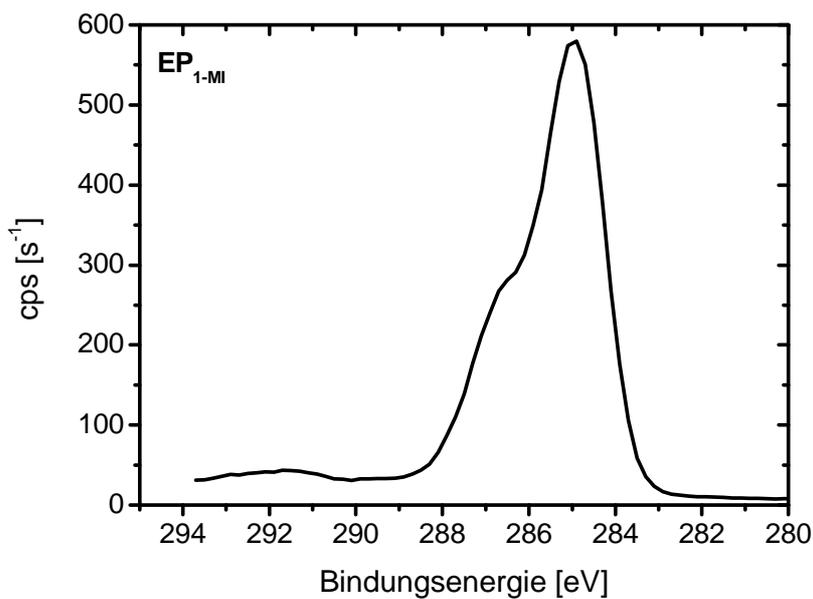
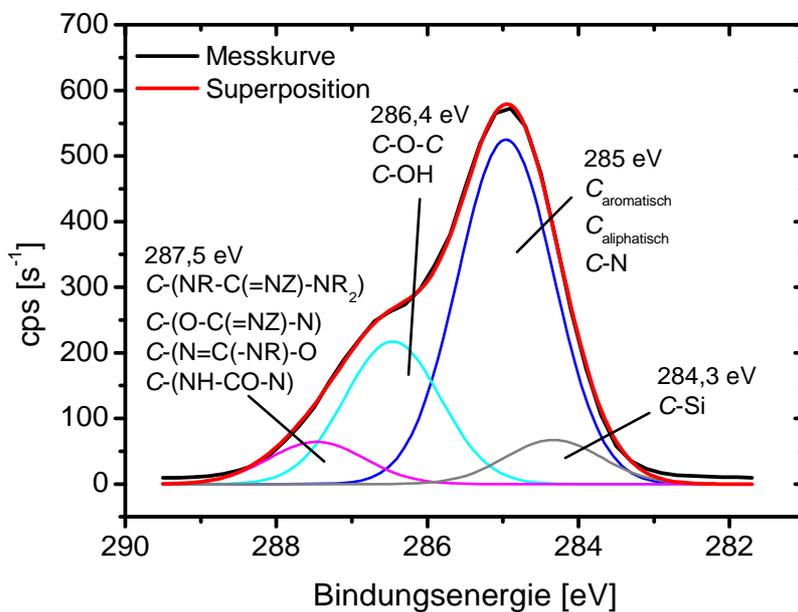
### 6.1.2 Netzwerkbildung der vorpolymerisierten Systeme EP und EP<sub>1-MI</sub>

Zur Aufklärung der Netzwerkbildung von EP und EP<sub>1-MI</sub> wird zuerst die **Röntgenphotoelektronenspektroskopie** (XPS) eingesetzt, um die Frage zu beantworten, welche funktionellen Gruppen nach der Heißhärtung überhaupt vorliegen. Hierzu werden EP und EP<sub>1-MI</sub> nach der Heißhärtung gemäß Abschn. 2.2.6 vorbereitet und untersucht. Die Auswertung nach Abschn. 2.2.6 einschließlich der von dem Programm Origin Pro 8G durchgeführten Zerlegung des C1s-Signals mit Gauß-Kurven (korrigierte Bestimmtheit  $\bar{R}^2$  für EP: 0,99; korrigierte Bestimmtheit  $\bar{R}^2$  für EP<sub>1-MI</sub>: 0,98) liefert folgende Befunde:

Die **chemische Zusammensetzung der Oberfläche** umfasst **Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silizium** (Tab. 6-1). Das Silizium liegt an der Oberfläche als silikonartige Verunreinigung mit C-Si-Bindung vor, wie die C1s-Komponente bei 284,3 eV im EP<sub>1-MI</sub> bestätigt (Abb. 6-1 und 6-2) [162]. Abgesehen davon, erhält man durch die Zerlegung für EP<sub>1-MI</sub> die Bindungsenergien 285 eV, 286,4 eV und 287,5 eV und für EP die Bindungsenergien 284,9 eV, 286,7 eV und 287,1 eV (Abb. 6-3 und 6-4).

Tab. 6-1. Chemische Zusammensetzung von EP und EP<sub>1-MI</sub> (Mittelwert und Größtfehler über zwei Proben) nach vollständiger Vernetzung bei 170 °C

	C	N	O	Si
	[at.-%]	[at.-%]	[at.-%]	[at.-%]
EP	73,7 ± 1,6	4,6 ± 0,1	20,1 ± 0,9	1,6 ± 0,6
EP <sub>1-MI</sub>	66,3 ± 0,9	4,0 ± 0,1	23,3 ± 0,3	6,4 ± 0,5

Abb. 6-1. C1s-Spektrum des EP<sub>1-MI</sub> nach der HeißhärtungAbb. 6-2. C1s-Signal des EP<sub>1-MI</sub> nach der Heißhärtung mit Zerlegung in Komponenten

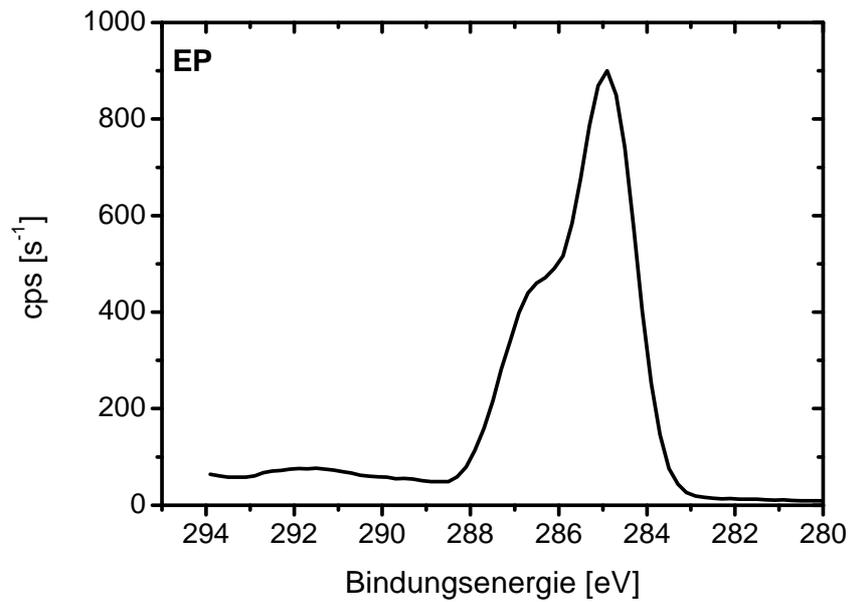


Abb. 6-3. C1s-Spektrum des EP nach der Heißhärtung

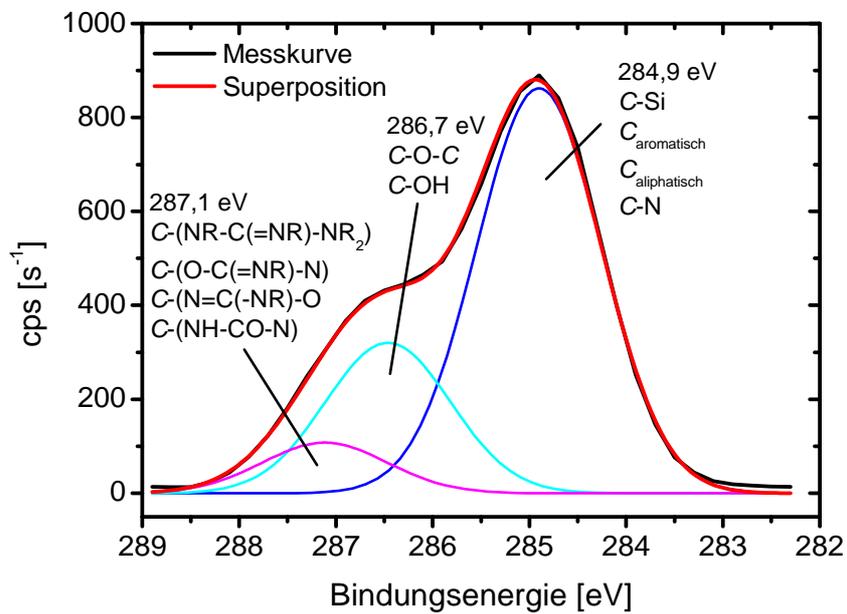


Abb. 6-4. C1s-Signal des EP nach der Heißhärtung mit Zerlegung in Komponenten

Jede der Komponenten des Spektrums lässt sich nicht einem einzelnen Bindungszustand zuordnen, sondern umfasst mehrere ähnliche Bindungszustände mit der in Tab. 6-2 angegebenen, prozentualen Verteilung [159, 162]:

- (1) *Bindungsenergie 284,9 eV bzw. 285 eV für*
- aromatische Kohlenstoffatome in den Phenylringen des DGEBA (284,7 eV)
  - aliphatische Kohlenstoffatome des DGEBA (285 eV)
  - Kohlenstoffatome in C-N-Bindungen (285,9 eV)
- (2) *Bindungsenergie 286,7 eV bzw. 286,4 eV für*
- Kohlenstoffatome in Ethergruppen (286,5 eV)
  - Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe (286,6 eV)
- (3) *Bindungsenergie 287,1 eV bzw. 287,5 eV für*
- Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zu funktionellen Gruppen, deren zentrales Kohlenstoffatom von drei Stickstoffatomen oder zwei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom umgeben ist wie bei C-(NR-C(=NR)-NR<sub>2</sub>), C-(O-C(=NR)-N), C-(N=C(-NR)-O) und C-(NH-CO-N) (286,5 eV – 287,2 eV)
  - Kohlenstoffatome in den funktionellen Gruppen nach Punkt 3a (287,8 eV - 288,4 eV)

Tab. 6-2. Flächenanteil der Gaußkurven zur Zerlegung des C1s-Signals von EP und EP<sub>1-MI</sub> (Mittelwert und Größtfehler über zwei Proben)

	284,3 eV	284,9 eV bzw. 285 eV	286,7 eV bzw. 286,4 eV	287,1 eV bzw. 287,5 eV
	[%]	[%]	[%]	[%]
EP	0	66,8 ± 1,0	24,8 ± 0,9	8,4 ± 0,8
EP <sub>1-MI</sub>	7,7	60,1 ± 0,8	24,9 ± 0,8	7,4 ± 0,7

Auffällig ist, dass weder im EP noch im EP<sub>1-MI</sub> Urethangruppen vorkommen, weil zwischen 289,2 eV und 289,6 eV kein Signal erscheint. Den gleichen Befund machten *Xiao et al.* [159] (Abschn. 6.1.1 vorgestellt (S. 185)). Damit bestätigt sich die Aussage:

**Die Bildung von Urethangruppen nach *Zahir* (Gl. 6-2 und 6-3) sowie nach *Fata* (Gl. 6-8) läuft nicht in nachweisbarem Maße ab.**

Die im IR-Spektrum des ausgehärteten EP erscheinende Carbonylbande bei 1745 cm<sup>-1</sup> (Abb. 6-5 und 6-6) wird damit ausschließlich von Harnstoffgruppen (Bindungsenergie zwischen 287,1 eV und 287,5 eV, Tab. 6-2) verursacht, die in Epoxid-DDA-Systemen nur aus der Umlagerung unsubstituierter Imidoestergruppen hervorgehen können (Gl. 6-11 als allgemeingültige Darstellung der Gl. 6-1, 6-5 und 6-6) [18, 39]. Im EP läuft diese Umlagerung vollständig ab, da bei 1685 cm<sup>-1</sup> die (C=NH)-Bande der unsubstituierten Imidoestergruppen fehlt. Bei ausgehärtetem EP<sub>1-MI</sub> beobachtet man Gegenteiliges: Die Carbonylbande bei 1745 cm<sup>-1</sup> ist kaum ausgeprägt, und die (C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> erscheint dafür mit verhältnismäßig hoher Intensität im Spektrum.

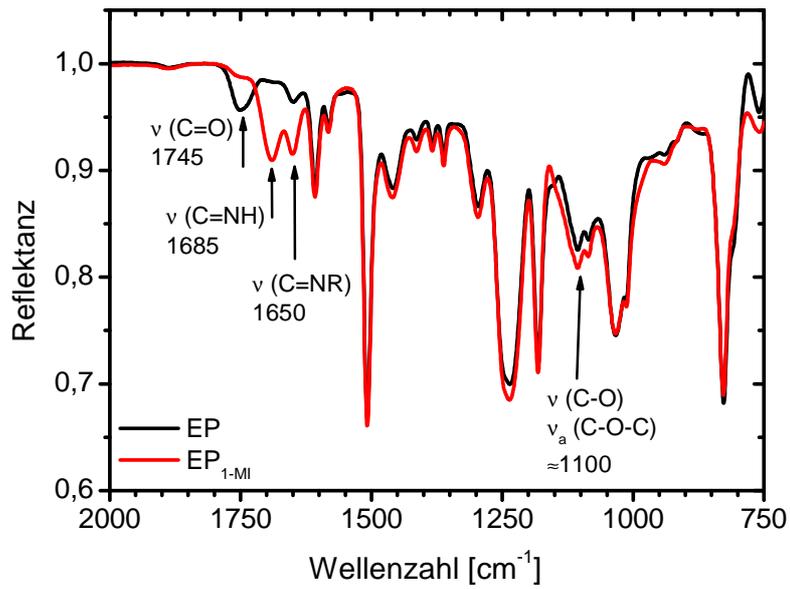


Abb. 6-5. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP u. EP<sub>1-MI</sub> in ausgehärtetem Zustand

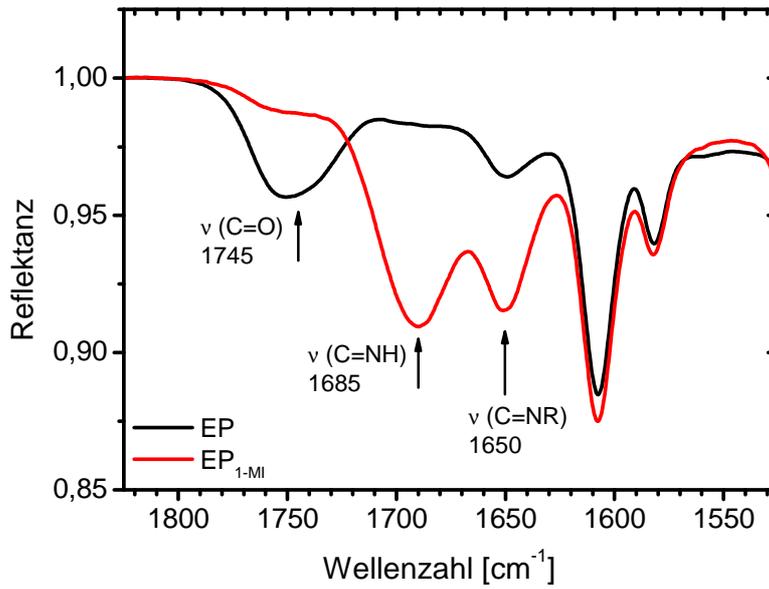
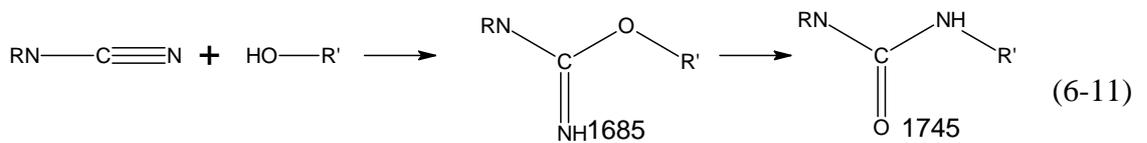


Abb. 6-6. Ausschnitt des IR-ATR-Spektrums von EP u. EP<sub>1-MI</sub> in ausgehärtetem Zustand



Umlagerungen von substituierten Imidoester- zu Harnstoffgruppen werden bereits von *Saunders et al.* und *Zahir* beschrieben (Gl. 6-1, 6-5 und 6-6), aber nur für unsubstituierte Imidoestergruppen in Oligomeren und Netzwerkbausteinen diskutiert, die von Amino-Imino-DDA abstammen [18, 39]. Beweise, die diese Beschränkung auf Amino-Imino-DDA rechtfertigen, werden nicht geliefert. Dies führt zu dem Schluss:

**Alle unsubstituierten Imidoestergruppen können zu Harnstoffgruppen umlagern, egal ob sie von Diamino- oder von Amino-Imino-DDA abstammen.**

Weiterhin ist die Tatsache interessant, dass die Umlagerung im beschleunigten, vernetzenden EP-Modellsystem EP<sub>1-MI</sub> nicht stattfindet, während sie sowohl im unbeschleunigten, vernetzenden Basissystem EP als auch im beschleunigten, nicht vernetzenden PGE-DDA-System (*Saunders et al.* [18], *Zahir* [39]) beobachtet wird. **Das Ablaufen der Umlagerung von unsubstituierten Imidoester- zu Harnstoffgruppen hängt also von der Anwesenheit eines Beschleunigers und der Fähigkeit des Systems zur Netzwerkbildung ab.**

Von großer Bedeutung ist ebenfalls, dass die IRS anhand der Nitrilbande der asymmetrischen (N-C≡N)-Streckschwingungen bei 2208 cm<sup>-1</sup> **kristallines DDA im ausgehärteten EP und im ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub>** nachweist (Abb. 6-7). Dieses DDA liegt entweder in Form von Agglomeraten oder von flüssigphasengesinterten, homogenen Aggregaten vor (Durchmesser: 10 bis 100 µm; Abb. 6-8 bis 6-11), die während der chemischen Vernetzung durch teilweise Agglomeration und Aggregation des ursprünglich gleichmäßig verteilten DDA (Abb. 3-12, S. 76; Abb. 4-7, S. 100) entstehen. Dabei verhindert die Ausbildung einer DDA-undurchlässigen *DGEBA-DDA-Interphase* das vollständige Auflösen dieser DDA-Agglomerate und -Aggregate, wie weiterführende Untersuchungen zeigen [181].

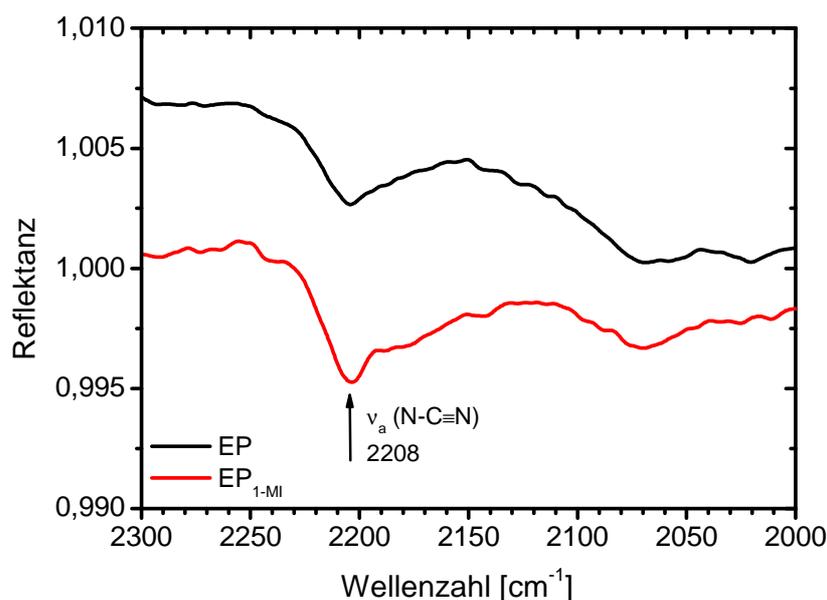


Abb. 6-7. Ausschnitt des IR-ATR-Spektrums von EP u. EP<sub>1-MI</sub> in ausgehärtetem Zustand

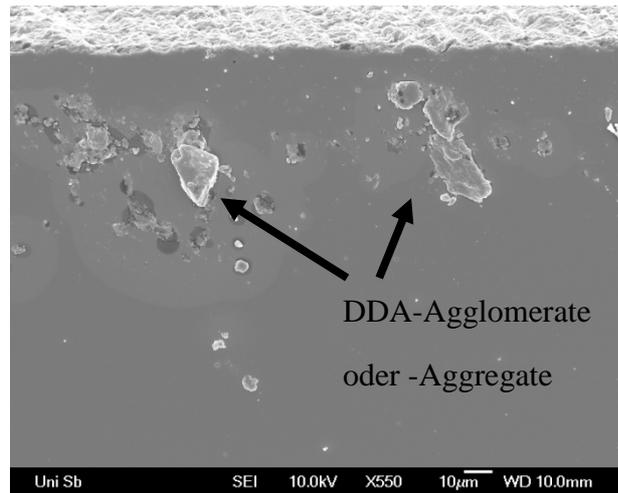


Abb. 6-8. REM-Aufnahme von EP in 550-facher Vergrößerung

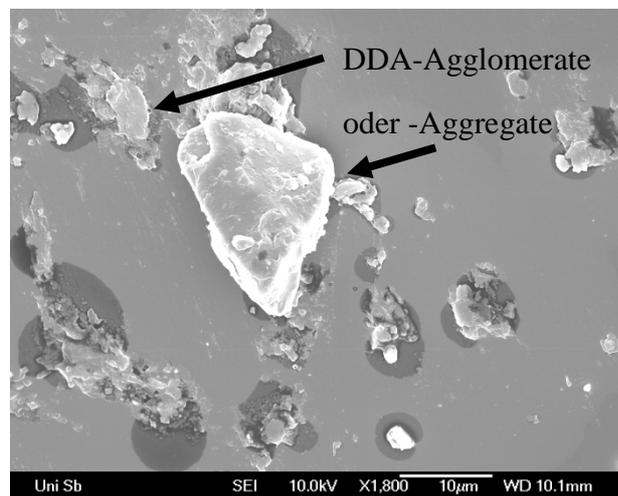


Abb. 6-9. REM-Aufnahme von EP in 1800-facher Vergrößerung

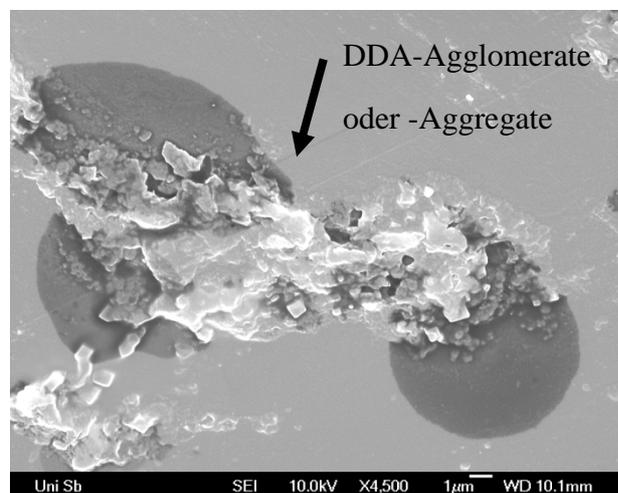


Abb. 6-10. REM-Aufnahme von EP in 4500-facher Vergrößerung

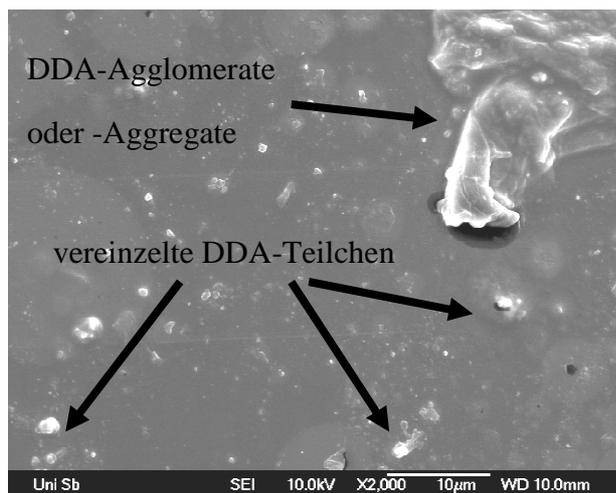
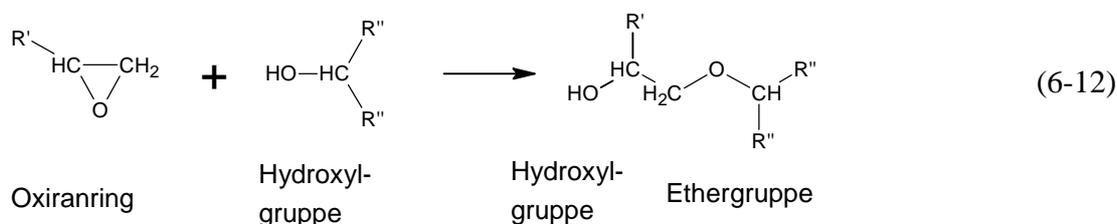


Abb. 6-11. REM-Aufnahme B von EP<sub>1-MI</sub> in 2000-facher Vergrößerung

Das teilweise Nicht-Lösen des DDA bedeutet aber, dass sich das zwischen 0,69 und 0,82 liegende [a]-[e]-Verhältnis (berechnet auf Grundlage des in Abschn. 3.2.4 aufgestellten Reaktionsschemas) verkleinert. Der Überschuss an Oxiranringen verschärft sich. Um dennoch vollständigen Oxiranumsatz zu erreichen, müssen während der chemischen Vernetzung bei 170 °C mehr Epoxid-OH-Reaktionen (Gl. 6-12) ablaufen, als das [a]-[e]-Verhältnis erwarten lässt. **Die Epoxid-OH-Reaktion (Etherbildung) ist folglich keine Nebenreaktion, sondern eine wichtige Vernetzungsreaktion, insbesondere in an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-Reaktivsystemen.**



Ergänzend sei noch erwähnt, dass die Ausbildung der *DGEBA-DDA-Interphase* um DDA-Agglomerate und –Aggregate einen heterogenen Aufbau des Netzwerkes bedingt und ortsabhängige Eigenschaften zur Folge hat, da *C. Dufloux* mittels Rasterkraftmikroskopie in der harten EP- bzw. EP<sub>1-MI</sub>-Matrix einen weichen Saum um DDA-Agglomerate und –Aggregate findet [168].

Zusammenfassend konnten in diesem Abschn. bisher folgende Aussagen getroffen werden:

- (I) Die Bildung von Urethangruppen nach *Zahir* (Gl. 6-2 und 6-3) sowie nach *Fata* (Gl. 6-8) läuft nicht oder nicht in nachweisbarem Maße ab.
- (II) Alle unsubstituierten Imidoestergruppen können zu Harnstoffgruppen umlagern, egal ob sie von Diamino- oder von Amino-Imino-DDA abstammen.

- (III) Das Ablufen der Umlagerung von unsubstituierten Imidoester- zu Harnstoffgruppen im vernetzenden EP<sub>1-MI</sub> wird von der Anwesenheit des Beschleunigers 1-MI verhindert.
- (IV) DDA löst sich während der chemischen Vernetzung wegen der Ausbildung einer *DGEBA-DDA-Interphase* nicht vollständig auf und liegt als kristalliner Bestandteil in der Matrix des ausgehärteten EP und des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> vor.
- (V) Die Epoxid-OH-Reaktion (Etherbildung) ist eine wichtige Vernetzungsreaktion in an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-Reaktivsystemen.

Damit ist die Beschreibung der Netzwerkbildung anhand der Entwicklung der IR-Spektren möglich. Hierzu werden entsprechend Abschn. 2.2.1 Proben aus EP und EP<sub>1-MI</sub> hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht.

Aus den IR-Spektren des EP nach Härtingszeiten zwischen 0 min und 240 min bei 170 °C leitet sich für EP folgender Befund ab:

- (1) **Die Temperaturerhöhung auf 170 °C und das anschließende Halten veranlassen das teilweise Auflösen des DDA in der ersten Phase der chemischen Vernetzung.** Dies zeigt sich im IR-Spektrum anhand der Schulter der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> (Abb. 6-12 und 6-13, quantitative Auswertung in Abb. 6-14) und durch die Intensitätszunahme der δ(NH<sub>2</sub>)-Schwingungsanteile bei 1638 cm<sup>-1</sup> (Abb. 6-12 und 6-13). Ebenso verhalten sich die Nitrilbanden (Abb. 6-15, quantitative Auswertung in Abb. 6-16), die anzeigen, dass die Konzentration der beiden gelösten DDA-Tautomere ansteigt. **DDA löst sich in der ersten Phase der chemischen Vernetzung also stärker, als es verbraucht wird.**

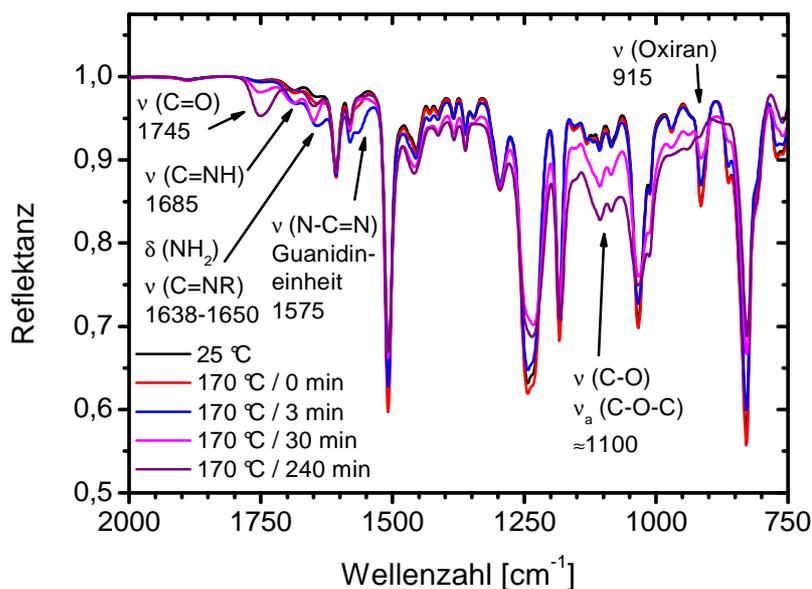


Abb. 6-12. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP nach ausgewählten Härtingszeiten bei 170 °C im Vergleich zum unvernetzten EP

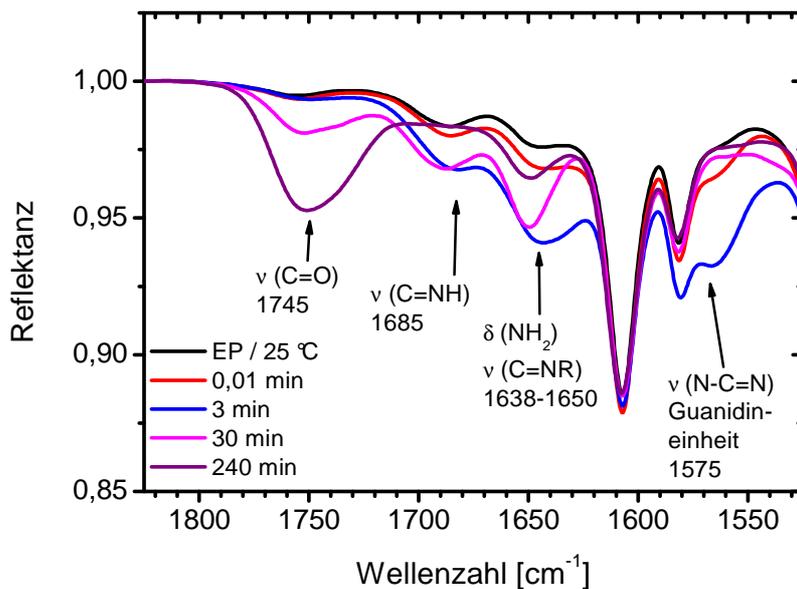


Abb. 6-13. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP nach ausgewählten Härtingzeiten bei 170 °C im Vergleich zum unvernetzten EP

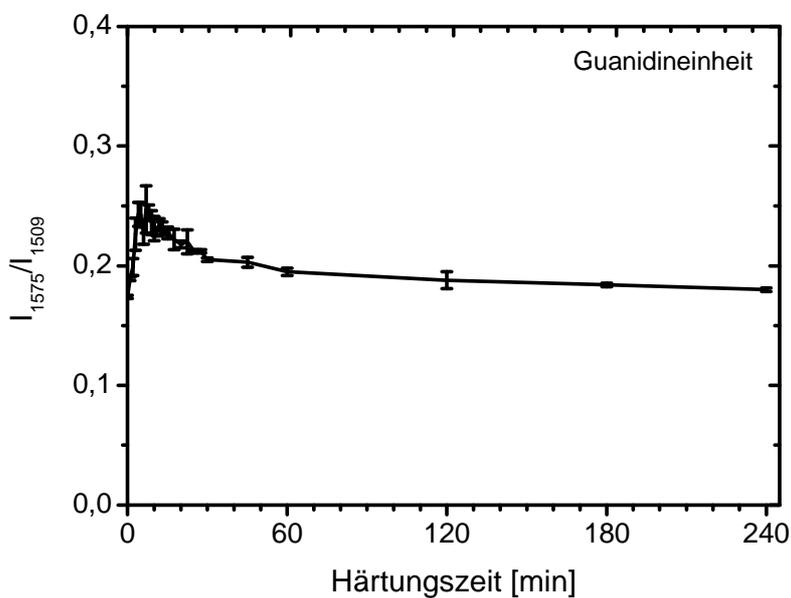


Abb. 6-14. Quantitative Auswertung der Spektren des EP während der chemischen Vernetzung: Normierte Intensität der Bande der Guanidineinheit bei 1575  $\text{cm}^{-1}$

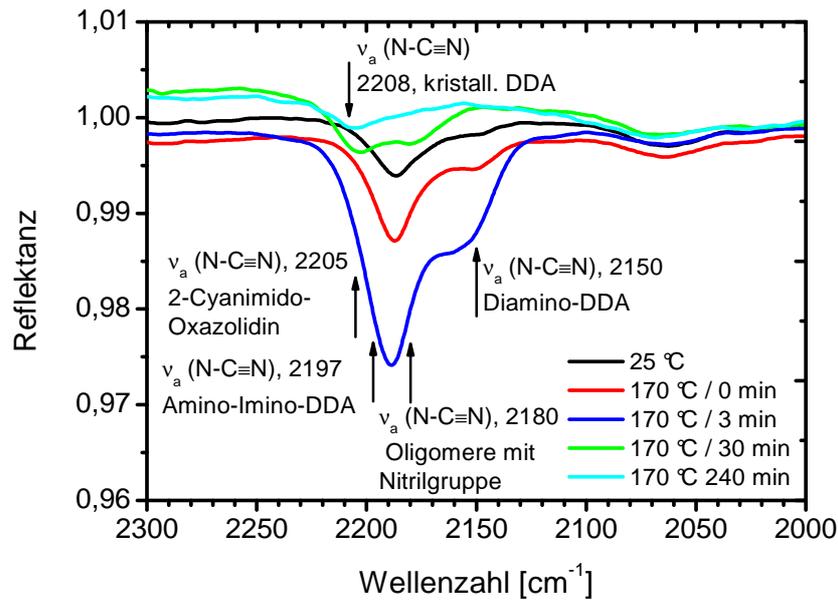


Abb. 6-15. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP nach ausgewählten Härtingszeiten bei 170 °C im Vergleich zum unvernetzten EP

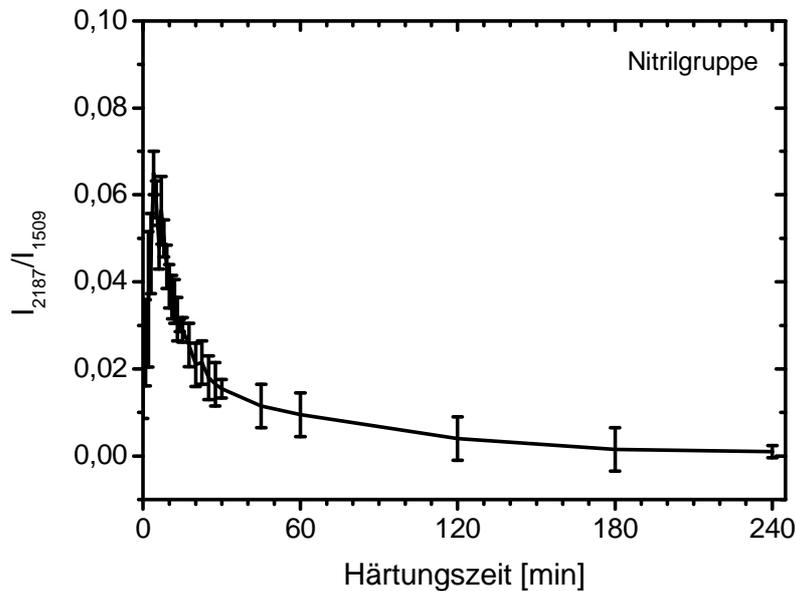


Abb. 6-16. Quantitative Auswertung der Spektren des EP während der chemischen Vernetzung: Normierte Intensität der Bande der Nitrilbande bei 2187 cm<sup>-1</sup>

(2) **DGEBA und gelöstes DDA reagieren durch Epoxid-Amin-Reaktionen zu Oligomeren, die eine unreaktierte Nitrilgruppe besitzen.** Dies verdeutlicht das IR-Spektrum anhand der Schulter der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> (Abb. 6-13 quantitative Auswertung in Abb. 6-14) und anhand der Lage der Nitrilbanden (Abb. 6-15,

quantitative Auswertung in Abb. 6-16). Diese Epoxid-Amin-Reaktionen führen zu einem nachweisbaren Oxiranumsatz (Abb. 6-17).

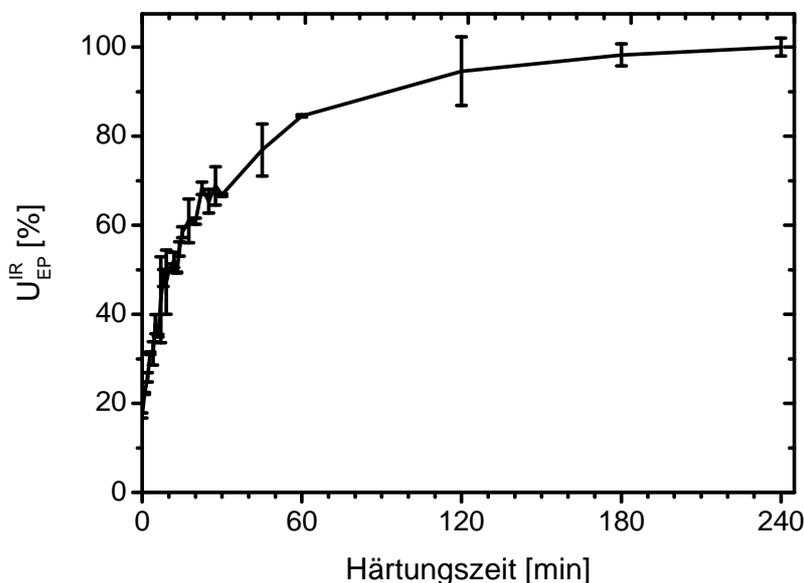


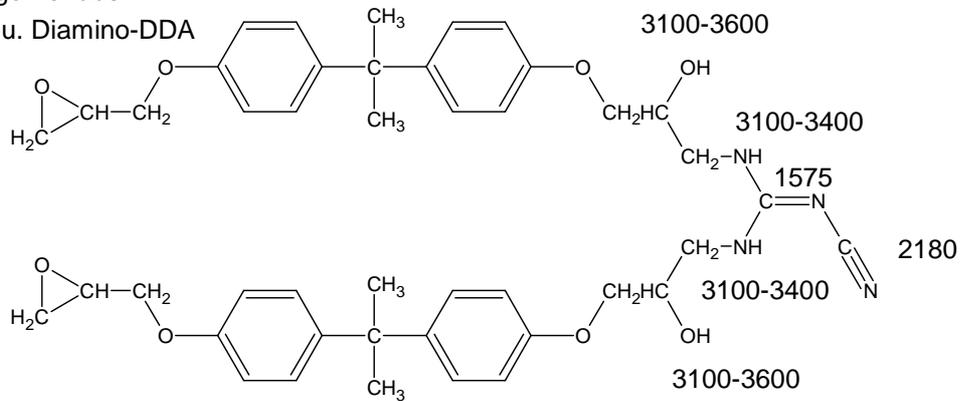
Abb. 6-17. Spektroskopischer Oxiranumsatz während der chemischen Vernetzung des EP

(3) **Das Verhältnis von DDA-Lösen und -Verbrauch dreht sich in der zweiten Phase der chemischen Vernetzung um, weil das Lösen durch die Bildung der netzwerkartigen DGEBA-DDA-Interphase [181] zunehmend unterbunden wird.** Dies passt gut dazu, dass sich die Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  zurückbildet (Abb. 6-12 und 6-13, quantitative Auswertung in Abb. 6-14) und die  $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingungsanteile bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  verschwinden (Abb. 6-12 und 6-13). Die Abnahme der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  erklärt sich anfangs nur über den *Gilbert-* und den *Zahir-Ringschluss* (Gl. 6-13 und 6-14). Im weiteren Verlaufe der chemischen Vernetzung steigt die Oligomerkonzentration so an, dass **Oligomer-Oligomer-Reaktionen** ablaufen. Gemäß den Gl. 6-4 und 6-7 reagiert dabei die der Guanidineinheit benachbarte Nitrilgruppe eines Oligomers mit der Hydroxylgruppe eines anderen Oligomers (= Produkt der Epoxid-Amin-Reaktion, Abb. 6-18). Dadurch entsteht in Nachbarschaft zur Guanidineinheit eine unsubstituierte Imidoestergruppe, die die (N-C=N)-Bande der Guanidineinheit zu höheren Wellenzahlen verschiebt und die Intensität bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  verstärkt (Abb. 6-19). Eine solche Vereinigung von Oligomeren geht grundsätzlich auch von Nitrilgruppen an 2-Cyanimido-Oxazolidinen aus (Gl. 6-15), was die Literatur bisher nicht berücksichtigt. Da diese intermolekularen Reaktionen und der *Zahir-Ringschluss* Nitril- und Hydroxylgruppen zu unsubstituierten Imidoestergruppen umsetzen (1. Schritt der Gl. 6-11), nimmt die In-

intensität der Nitrilbanden ab (Abb. 6-15, quantitative Auswertung in Abb. 6-16), und die Intensität der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  steigt an (Abb. 6-13, quantitative Auswertung in Abb. 6-20).

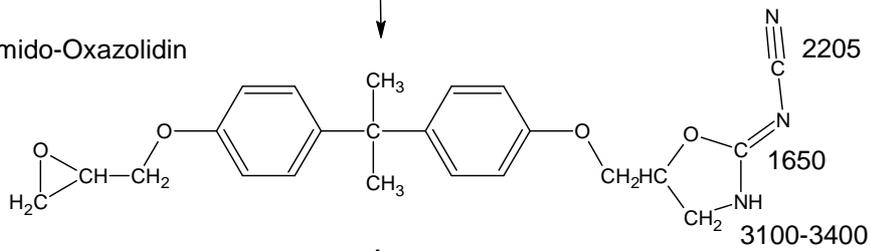
2 : 1-Oligomer aus

DGEBA u. Diamino-DDA

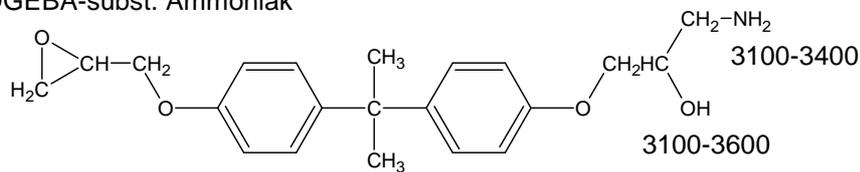


(6-13)

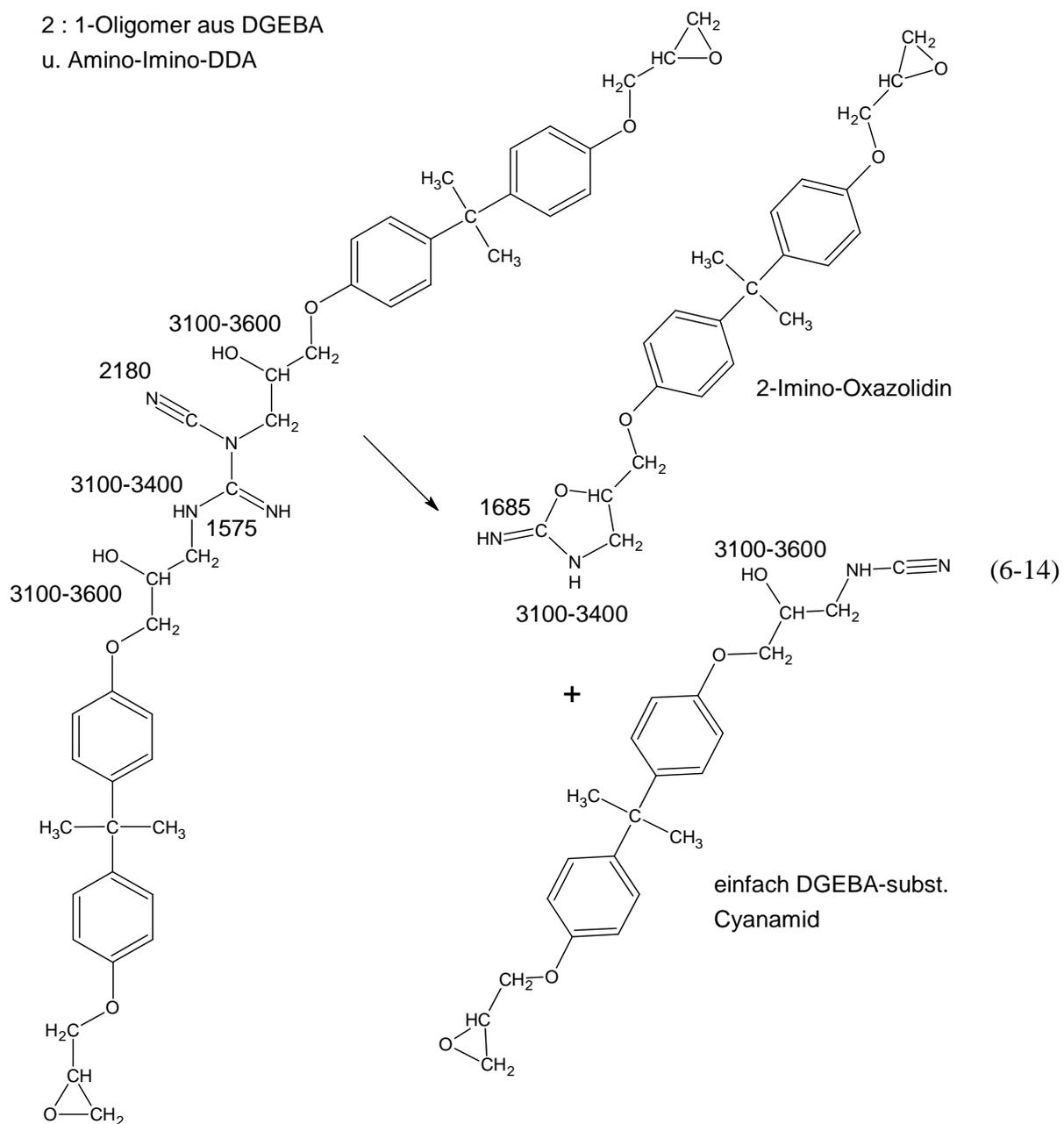
2-Cyanimido-Oxazolidin



einfach DGEBA-subst. Ammoniak



2 : 1-Oligomer aus DGEBA  
u. Amino-Imino-DDA



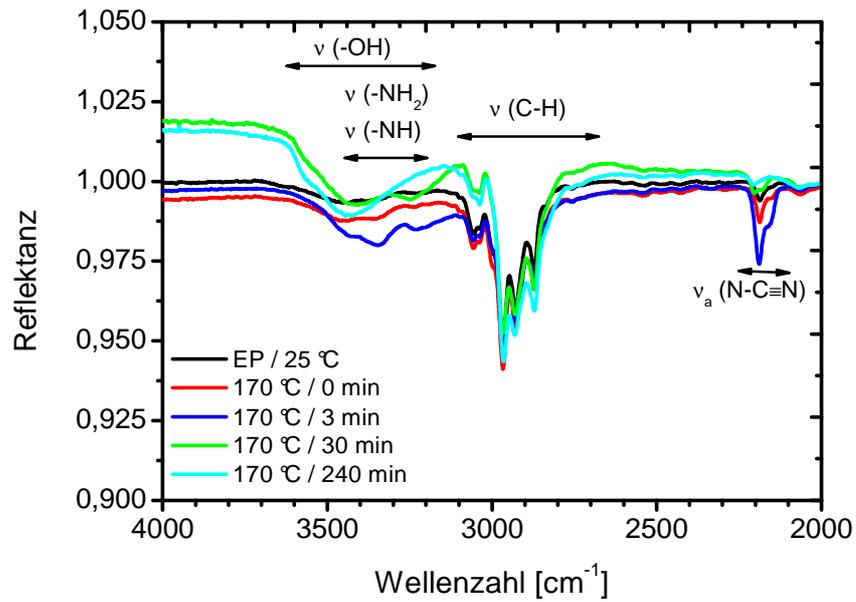


Abb. 6-18. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP nach ausgewählten Härtingszeiten bei 170 °C im Vergleich zum unvernetzten EP

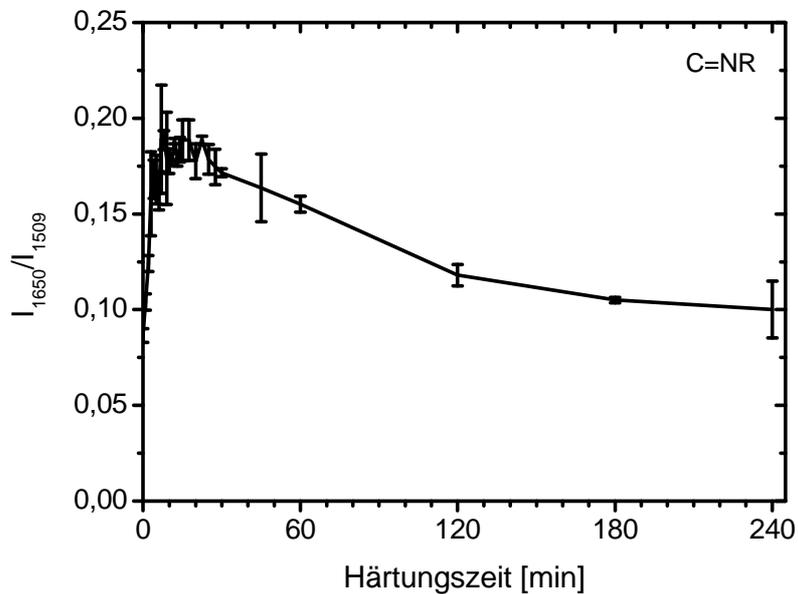


Abb. 6-19. Quantitative Auswertung der Spektren des EP während der chemischen Vernetzung: Normierte Intensität der Bande substituierten Imidoestergruppen bei 1650 cm<sup>-1</sup> (enthält (N-C=NR)-Schwingungsanteile der Guanidineinheiten mit reagierter Nitrilgruppe)

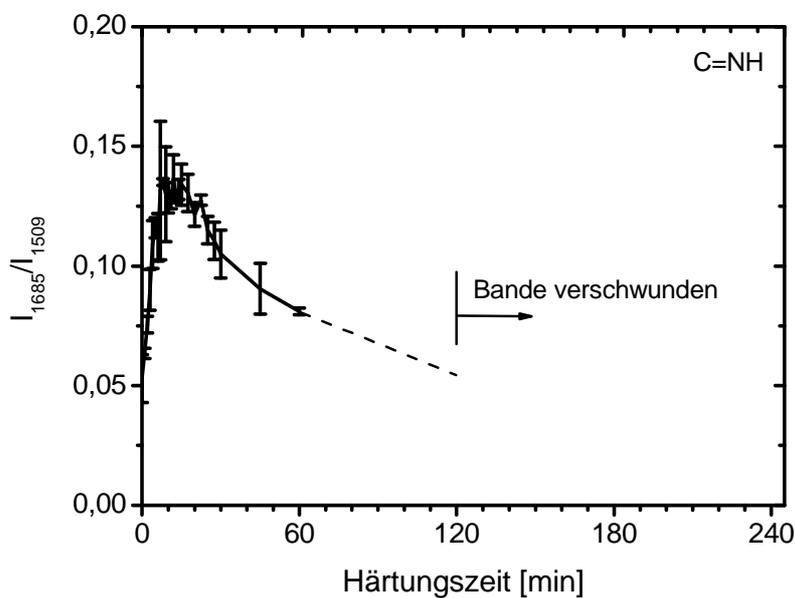
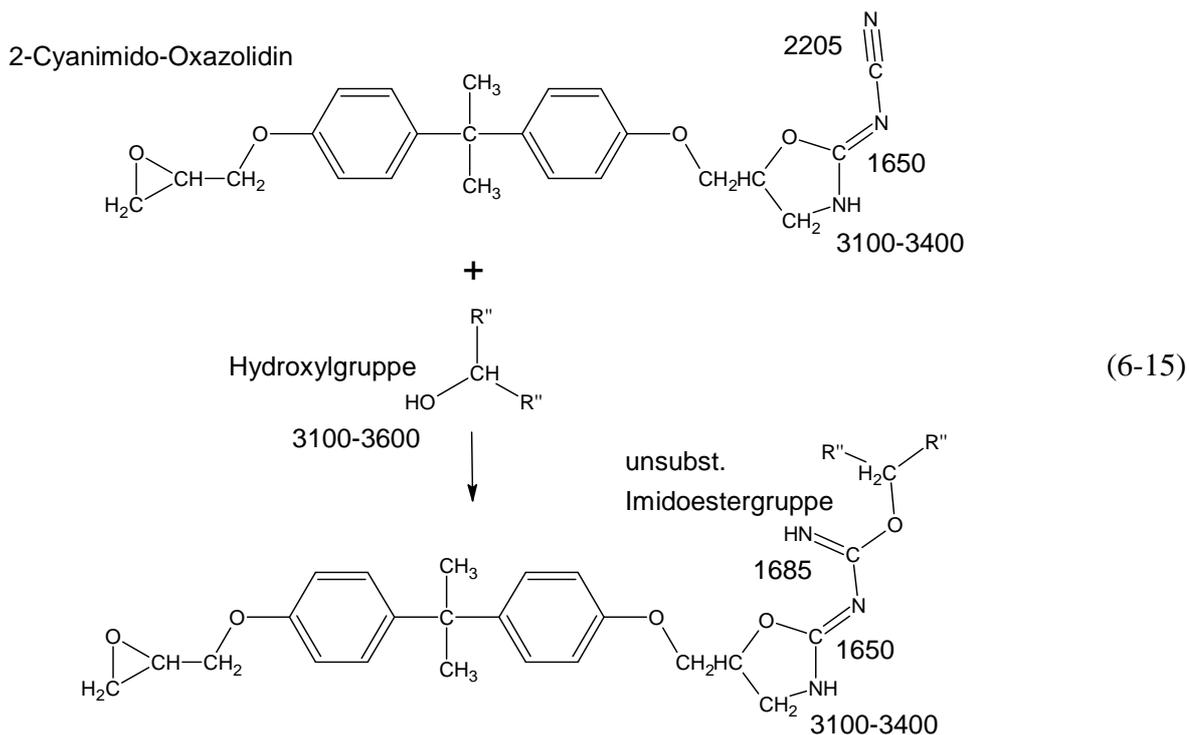


Abb. 6-20. Quantitative Auswertung der Spektren des EP während der chemischen Vernetzung: Normierte Intensität der Bande der unsubstituierten Imidoestergruppen bei  $1685\text{ cm}^{-1}$

**(4) Epoxid-Amin-Reaktionen überführen noch nicht reagierte, primäre und sekundäre Aminogruppen zu tertiären.** Der spektroskopische Oxiransatz erhöht sich weiter (Abb. 6-17). Bei einer ausreichend hohen Oligomerkonzentration, die nach ei-

ner gewissen Härtingszeit erreicht ist, bauen **Oligomer-Oligomer-Reaktionen** schließlich ein Netzwerk auf.

- (5) **Ein Teil der in Nr. 3 (S. 197) gebildeten, unsubstituierten Imidoestergruppen lagert zu Harnstoffgruppen um (allgemeine Darstellung in Gl. 6-11).** Demzufolge laufen während der Vernetzung die Gl. 6-1 und 6-5 nach *Zahir und Saunders et. al.* ab. Die (C=NH)-Bande der unsubstituierten Imidoestergruppen bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  bildet sich zurück (Abb. 6-13 und 6-20), und die Carbonylbande der Harnstoffgruppen bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  prägt sich aus (Abb. 6-21).

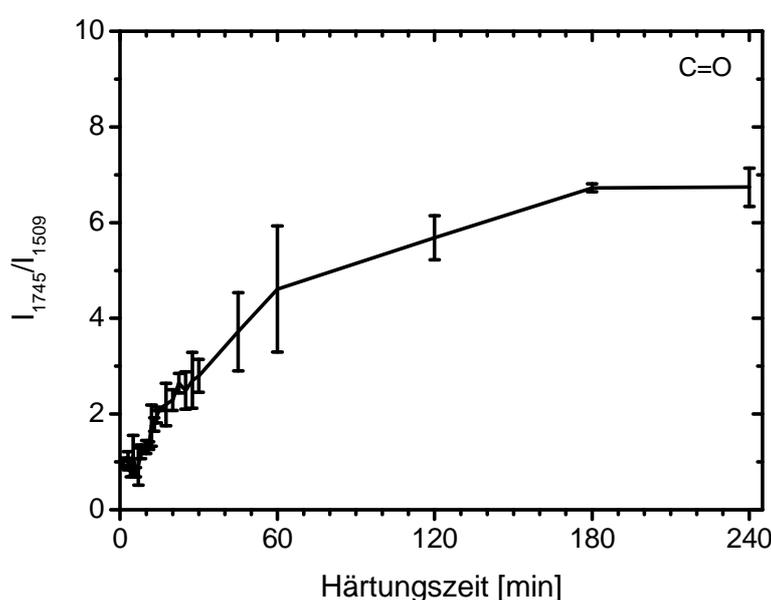
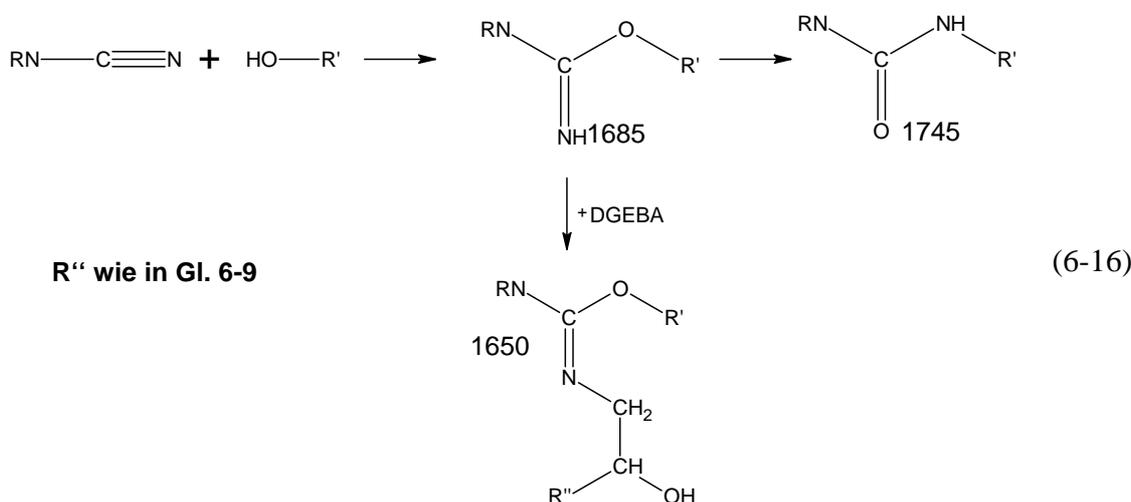


Abb. 6-21. Quantitative Auswertung der Spektren des EP während der chemischen Vernetzung: Normierte Intensität der Carbonylbande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$

- (6) **Der andere Teil der in Nr. 3 (S. 197) gebildeten, unsubstituierten Imidoestergruppen wird durch Epoxid-Imin-Reaktionen mit Oxiranringen zu substituierten Imidoestergruppen umgesetzt.** Da die Bildung unsubstituierter Imidoestergruppen infolge der Entstehung der netzwerkartigen *DGEBA-DDA-Interphase* langsamer wird und schließlich unterbleibt, nimmt die (C=NH)-Bande der unsubstituierten Imidoestergruppen bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  ab (Abb. 6-20). Die zu erwartende Zunahme der (C=NR)-Bande der substituierten Imidoestergruppen bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  wird nicht beobachtet, weil diese Bande mit der abnehmenden (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  überlappt. Außerdem ließe die Reaktion von substituierten Imidoester- und Hydroxylgruppen Urethangruppen entstehen (Gl. 6-2, 6-3 und 6-8), die mit XPS aber nicht nachgewiesen werden (S. 186 ff.).

Fasst man Nr. 5 und Nr. 6 zusammen, so sind diese beiden Punkte verantwortlich für den vollständigen Umsatz unsubstituierter Imidoestergruppen und das Verschwinden der charakteristischen (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-13 und 6-20). Es gibt also zwei Möglichkeiten, wie unsubstituierte Imidoestergruppen verbraucht werden, einerseits durch Umlagerung, andererseits durch eine Epoxid-Imin-Reaktion (Gl. 3-3, S. 42). Gl. 6-11 muss zu Gl. 6-16 erweitert werden. Diese neue Gl. beschreibt den Verbrauch von Nitrilgruppen, ohne genau auf die jeweilige chemische Umgebung der Nitrilgruppe einzugehen, d.h. Gl. 6-16 ist tautomerunabhängig und berücksichtigt sogar die Erweiterung des *Gilbert*-Mechanismus (Gl. 6-15) und die intermolekulare Nitril-OH-Reaktion des *Zahir*-Ringschlusses (Gl. 6-14). **Auf diese Weise werden binnen 120 min alle Nitrilgruppen des gelösten DDA verbraucht**, weil die Nitrilbanden, abgesehen von der Nitrilbande des kristallinen DDA, verschwinden (Abb. 6-16).



**Die Oxiranringe sind nach 180 min faktisch verbraucht (Abb. 6-17).** Dafür sorgen Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen sowie die systemtypische, basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion, die alle bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (Vorpolymerisation, Abschn. 3.2) und bei RT (L25-Lagerung, Abschn. 5.2.2) ablaufen. In welchem Maße Epoxid-OH-Reaktion (Etherbildung) Oxiranringe umsetzt, wird in Abschn. 6.1.4 diskutiert.

#### *EP-Modellsystem EP<sub>1-MI</sub>*

Die IR-Spektren des EP<sub>1-MI</sub> vor dem Erreichen der Aushärtungstemperatur von  $170\text{ }^\circ\text{C}$  und nach verschiedenen Härtingszeiten zwischen 0 min und 45 min bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen folgenden Befund:

- (1) **Die chemische Vernetzung beginnt ab  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , also weit vor dem Erreichen der Aushärtungstemperatur von  $170\text{ }^\circ\text{C}$ .** Das 1-MI fördert das Lösen des DDA, so dass sehr schnell viel gelöstes DDA zur Verfügung steht. Dies zeigt sich im IR-Spektrum anhand der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-22 und 6-23, quantitative Auswertung in Abb. 6-24).

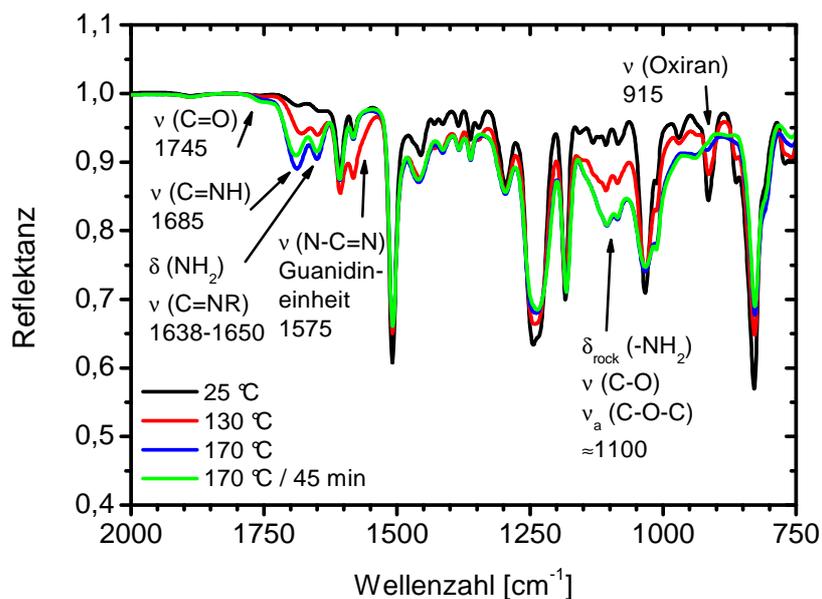


Abb. 6-22. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> vor Erreichen der Aushärtungstemperatur von 170 °C und nach 45 min Aushärtungszeit bei 170 °C

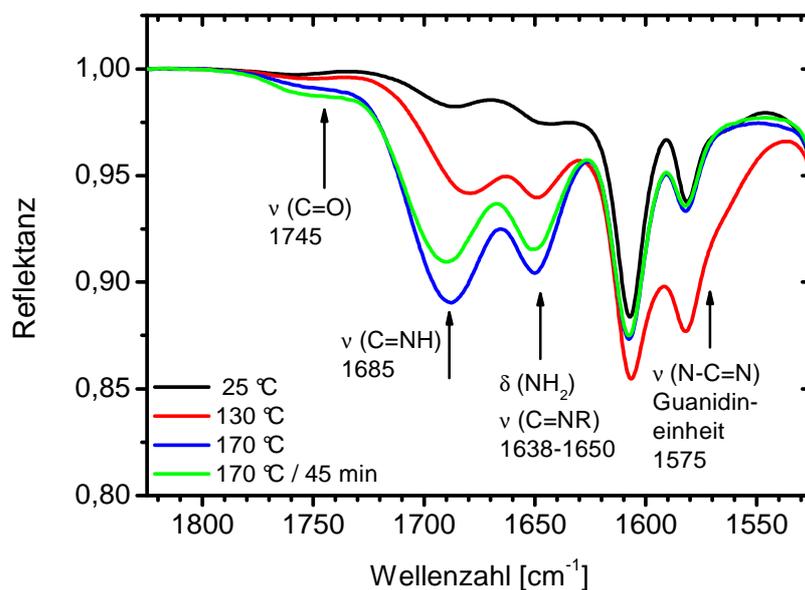


Abb. 6-23. Ausschnitt A des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> vor Erreichen der Aushärtungstemperatur von 170 °C und nach 45 min Aushärtungszeit bei 170 °C

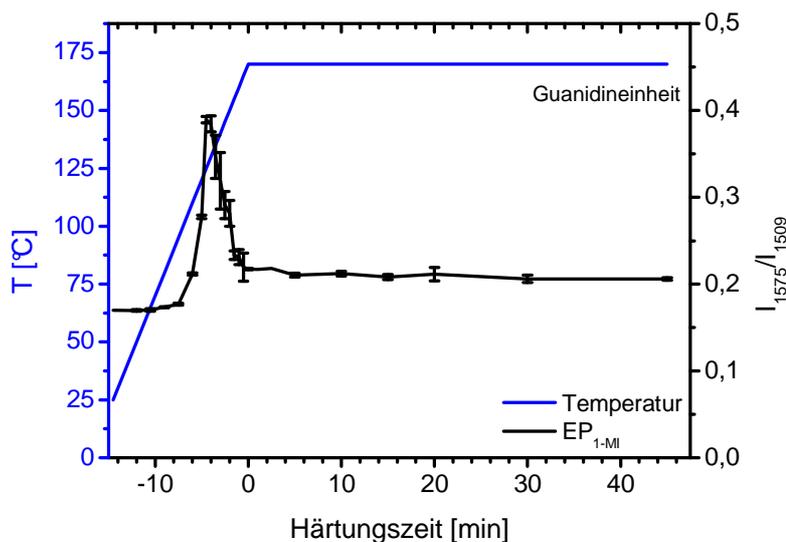


Abb. 6-24. Quantitative Auswertung der Spektren des EP<sub>1-MI</sub>: Normierte Intensität der Bande der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> (negative Härtingszeit = Zeit bis zum Erreichen der Aushärtungstemperatur mit einer Heizrate von 10 K / min)

**(2) Epoxid-Amin-Reaktion von DGEBA und gelöstem DDA erzeugt schnell viele Oligomere, so dass der spektroskopische Oxiransatz steil ansteigt (Abb. 6-25).**

Der 1-MI-Einfluss bewirkt dabei, dass das reaktionsfreudigere Amino-Imino-DDA diese Reaktionen unmittelbar nach dem Lösevorgang vollzieht. Die Nitrilbanden weisen nämlich nur die Nitrilgruppe des gelösten, nicht reagierten Diamino-DDA bei 2150 cm<sup>-1</sup> und die Nitrilgruppe von Oligomeren bei 2180 cm<sup>-1</sup> nach (Abb. 6-26, quantitative Auswertung in Abb. 6-27).

**(3) Das DDA-Lösen wird durch die Bildung der netzwerkartigen DGEBA-DDA-Interphase [181] zunehmend unterbunden, während der vom 1-MI beschleunigte Verbrauch der Amino- und Nitrilgruppen unvermindert anhält.** Dies passt gut dazu, dass sich die Schulter der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> zügig zurückbildet (Abb. 6-22 bis 6-24) Wegen des raschen Anstiegs der Oligomerkonzentration erklärt sich die Abnahme der Schulter der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> von Beginn an nicht nur über den *Gilbert*- und den *Zahir*-Ringschluss (Gl. 6-13 und 6-14), sondern auch über EP-analoge **Oligomer-Oligomer-Reaktionen** (Gl. 6-4, 6-7 und 6-15). Dadurch entsteht in Nachbarschaft zur Guanidineinheit eine unsubstituierte Imidoestergruppe, die die (N-C=N)-Bande der Guanidineinheit zu höheren Wellenzahlen verschiebt und die Intensität bei 1650 cm<sup>-1</sup> verstärkt (Abb. 6-28). Da diese intermolekularen Reaktionen und der *Zahir*-Ringschluss Nitril- und Hydroxylgruppen mit hoher Rate zu unsubstituierten Imidoestergruppen umsetzen (1. Schritt der Gl. 6-16), bricht die Intensität der Nitrilbanden ein (Abb. 6-26 und 6-27), und die Intensität der (C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> steigt steil an (Abb. 6-23, quantitative Auswertung in Abb. 6-29).

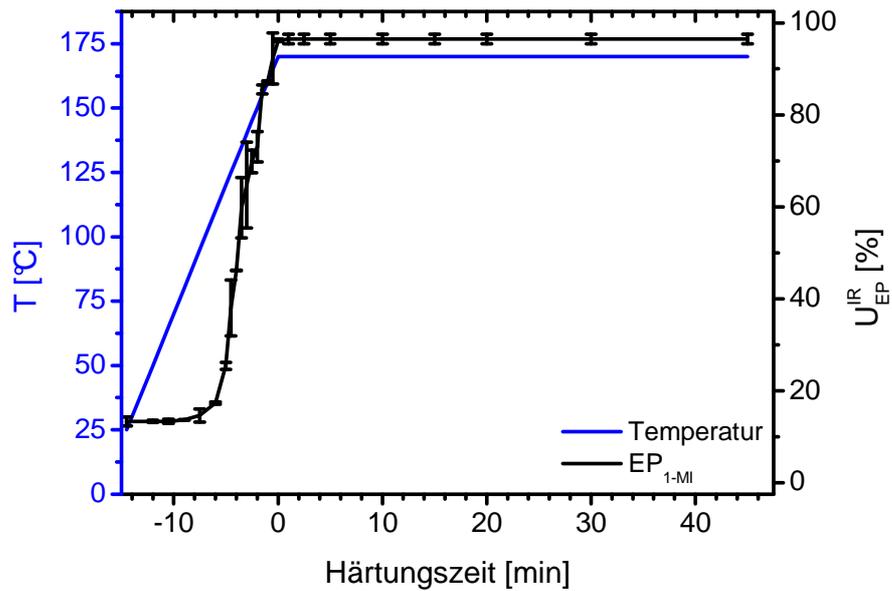


Abb. 6-25. Quantitative Auswertung der Spektren des EP<sub>1-MI</sub>: Spektroskopischer Oxiransatz (negative Härtingszeit = Zeit bis zum Erreichen der Aushärtungstemperatur mit einer Heizrate von 10 K / min)

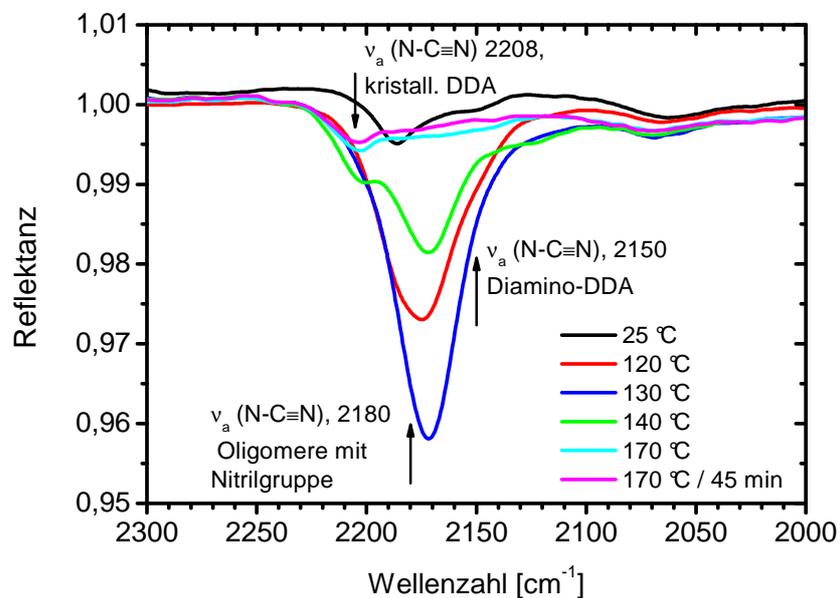


Abb. 6-26. Ausschnitt B des IR-ATR-Spektrums des EP<sub>1-MI</sub> vor Erreichen der Aushärtungstemperatur von 170 °C und nach 45 min Aushärtungszeit bei 170 °C

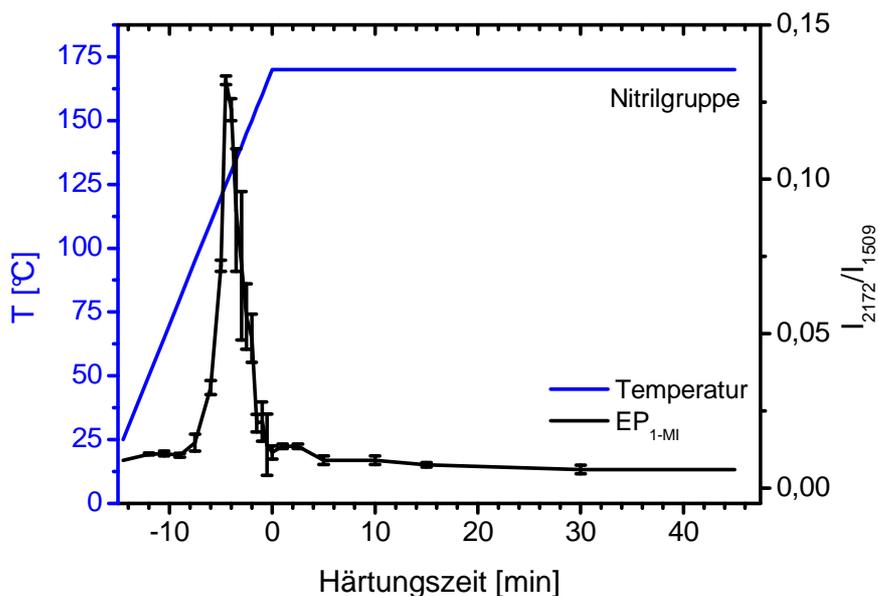


Abb. 6-27. Quantitative Auswertung der Spektren des EP<sub>1-MI</sub>: Normierte Intensität der Nitrilbande bei 2172 cm<sup>-1</sup> (unten); (negative Härtingszeit = Zeit bis zum Erreichen der Aushärtungstemperatur mit einer Heizrate von 10 K / min)

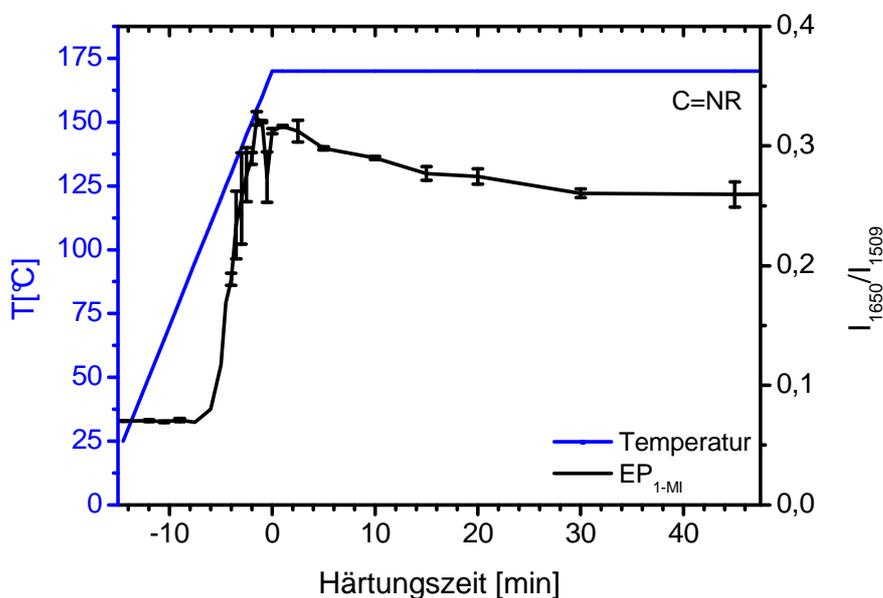


Abb. 6-28. Quantitative Auswertung der Spektren des EP<sub>1-MI</sub>: Normierte Intensität der (C=NR)-Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> (enthält (N-C=NR)-Schwingungsanteile der Guanidineinheiten mit reagierter Nitrilgruppe; negative Härtingszeit = Zeit bis zum Erreichen der Aushärtungstemperatur mit einer Heizrate von 10 K / min)

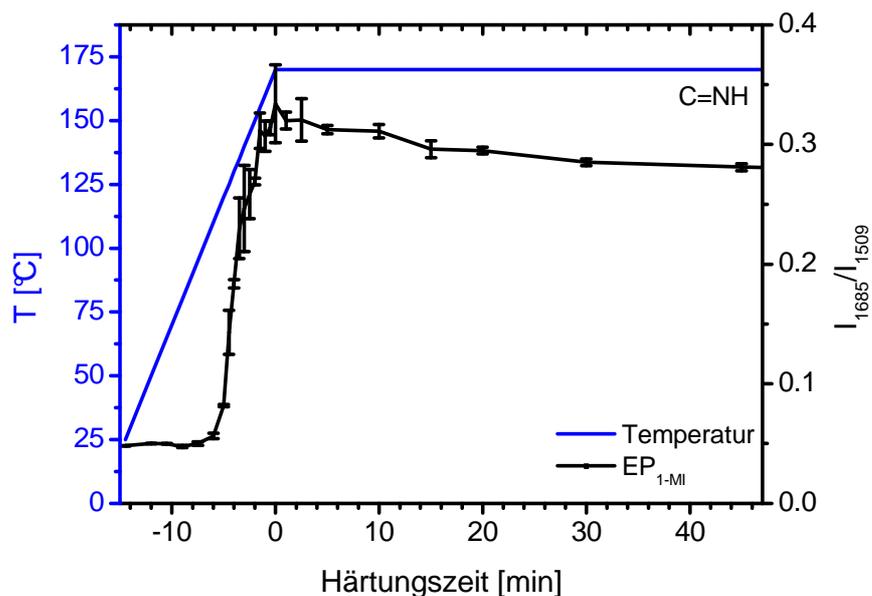


Abb. 6-29. Quantitative Auswertung der Spektren des EP<sub>1-MI</sub>: Normierte Intensität der  $\nu$  (C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> (negative Härtingszeit = Zeit bis zum Erreichen der Aushärtungstemperatur mit einer Heizrate von 10 K / min)

- (4) **Die von 1-MI beschleunigten Epoxid-Amin-Reaktion überführt noch nicht reagierte, primäre und sekundäre Aminogruppen zu tertiären.** Der spektroskopische Oxiranumsatz erhöht sich weiter (Abb. 6-25). Bei einer ausreichend hohen Oligomerkonzentration, die noch während des Aufheizens erreicht wird, bauen **Oligomer-Oligomer-Reaktionen** schließlich ein Netzwerk auf.
- (5) **Nur ein sehr geringer Teil der in Nr. 3 (S. 205) gebildeten, unsubstituierten Imidoestergruppen lagert zu Harnstoffgruppen um (allgemeine Darstellung in Gl. 6-11).** Demzufolge behindert das 1-MI diese Umlagerung (Gl. 6-1 und 6-5). Die (C=NH)-Bande der unsubstituierten Imidoestergruppen bei 1685 cm<sup>-1</sup> nimmt nur schwach ab (Abb. 6-23 und 6-29), und die Carbonylbande der Harnstoffgruppen bei 1745 cm<sup>-1</sup> steigt auch nur unscheinbar an (Abb. 6-30).
- (6) **Ein Teil der in Nr. 3 gebildeten, unsubstituierten Imidoestergruppen (Nr. 3, S. 205) wird durch Epoxid-Imin-Reaktionen mit Oxiranringen zu substituierten Imidoestergruppen umgesetzt.** Da die Bildung unsubstituierter Imidoestergruppen infolge der Entstehung der netzwerkartigen *DGEBA-DDA-Interphase* langsamer wird und schließlich unterbleibt, nimmt die (C=NH)-Bande der unsubstituierten Imidoestergruppen bei 1685 cm<sup>-1</sup> ab (Abb. 6-20). Die zu erwartende Zunahme der (C=NR)-Bande der substituierten Imidoestergruppen bei 1650 cm<sup>-1</sup> wird nicht beobachtet, weil diese Bande mit der abnehmenden (C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> überlappt. Außerdem ließe die Reaktion von substituierten Imidoester- und Hydroxylgruppen Urethangruppen entstehen (Gl. 6-2, 6-3 und 6-8), die mit XPS aber nicht nachgewiesen werden (S. 186 ff.).

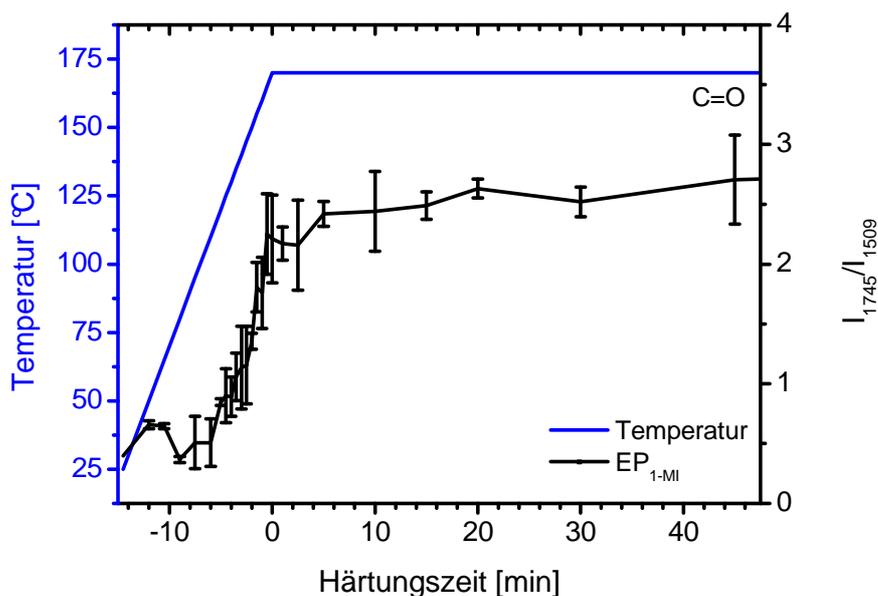
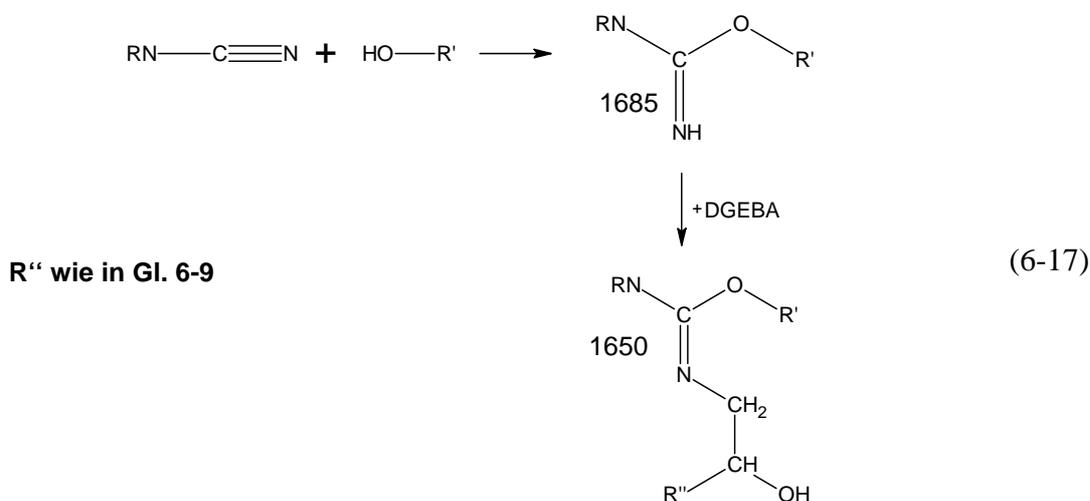


Abb. 6-30. Quantitative Auswertung der Spektren des EP<sub>1-MI</sub>: Normierte Intensität der (C=O)-Bande bei 1745 cm<sup>-1</sup>, (negative Härtingszeit = Zeit bis zum Erreichen der Aushärtungstemperatur mit einer Heizrate von 10 K / min)

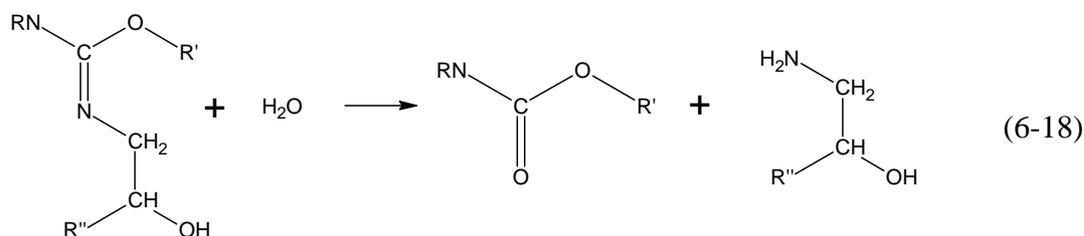
Fasst man Nr. 5 und Nr. 6 zusammen, findet also kein vollständiger Umsatz unsubstituierter Imidoestergruppen statt, wie man anhand der noch stark ausgeprägten (C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> erkennen kann (Abb. 6-23 und 6-29). Durch die 1-MI-bedingte Behinderung der Umlagerung dieser unsubstituierten Imidoestergruppen zu Harnstoffgruppen können unsubstituierte Imidoestergruppen im EP<sub>1-MI</sub> praktisch nur durch eine Epoxid-Imin-Reaktion verbraucht werden (Gl. 3-3, S. 42). Gl. 6-16 vereinfacht sich somit zu Gl. 6-17, die den Verbrauch von Nitrilgruppen tautomerunabhängig beschreibt.



**Die Oxiranringe sind schon bei Erreichen der Aushärtungstemperatur vollständig verbraucht (Abb. 6-17).** Dafür sorgen Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen sowie die systemtypische, basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion, die alle bei 150 °C (Vorpolymerisation, Abschn. 3.2) und bei RT (L25-Lagerung, Abschn. 5.2.2) ablaufen. In welchem Maße Epoxid-OH-Reaktionen (Etherbildung) Oxiranringe umsetzen, wird in Abschn. 6.1.4 diskutiert. Diese Betrachtung schließt die 1-MI bedingten Reaktionen (Gl. 6-9) wie „Zwitterionenbildung“ und „Epoxid-Alkoholat-Reaktionen“ ein.

Abschließend wird noch auf die Auffälligkeit eingegangen, dass im Gegensatz zu EP die Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> nicht verschwindet, sondern nach 30 min einen verhältnismäßig hohen Endwert erreicht. Lagert man aber das ausgehärtete EP<sub>1-MI</sub> bei 60 °C in destilliertem Wasser, dringt es in Epoxid-DDA-Reaktivsysteme wie EP<sub>1-MI</sub> rasch ein [163, 164] und sorgt binnen vier Wochen für die vollständige Umlagerung [165]. Diese alterungsbedingte Veränderung beruht einzig auf der Wirkung des Wassers als Weichmacher, da das EP<sub>1-MI</sub>, wie das EP auch, keine Hydrolyse erleidet [164, 166]. Diese Ergebnisse zur hydrothermischen Alterung, die die Befunde von *Xiao et al.* [160] bestätigen und erstmals vollständig erklären, stellen wesentliche Fortschritte zu [47, 167] dar. Sie widerlegen den in [45, 46] vorgeschlagenen Alterungsmechanismus, der die Hydrolyse substituierter Imidoestergruppen zu Urethan- und primären Aminogruppen enthält (Gl. 6-18). Einzelheiten finden sich in [163-166].

R'' wie in Gl. 6-9



### 6.1.3 Reaktionsschema der chemischen Vernetzung des EP und des EP<sub>1-MI</sub>

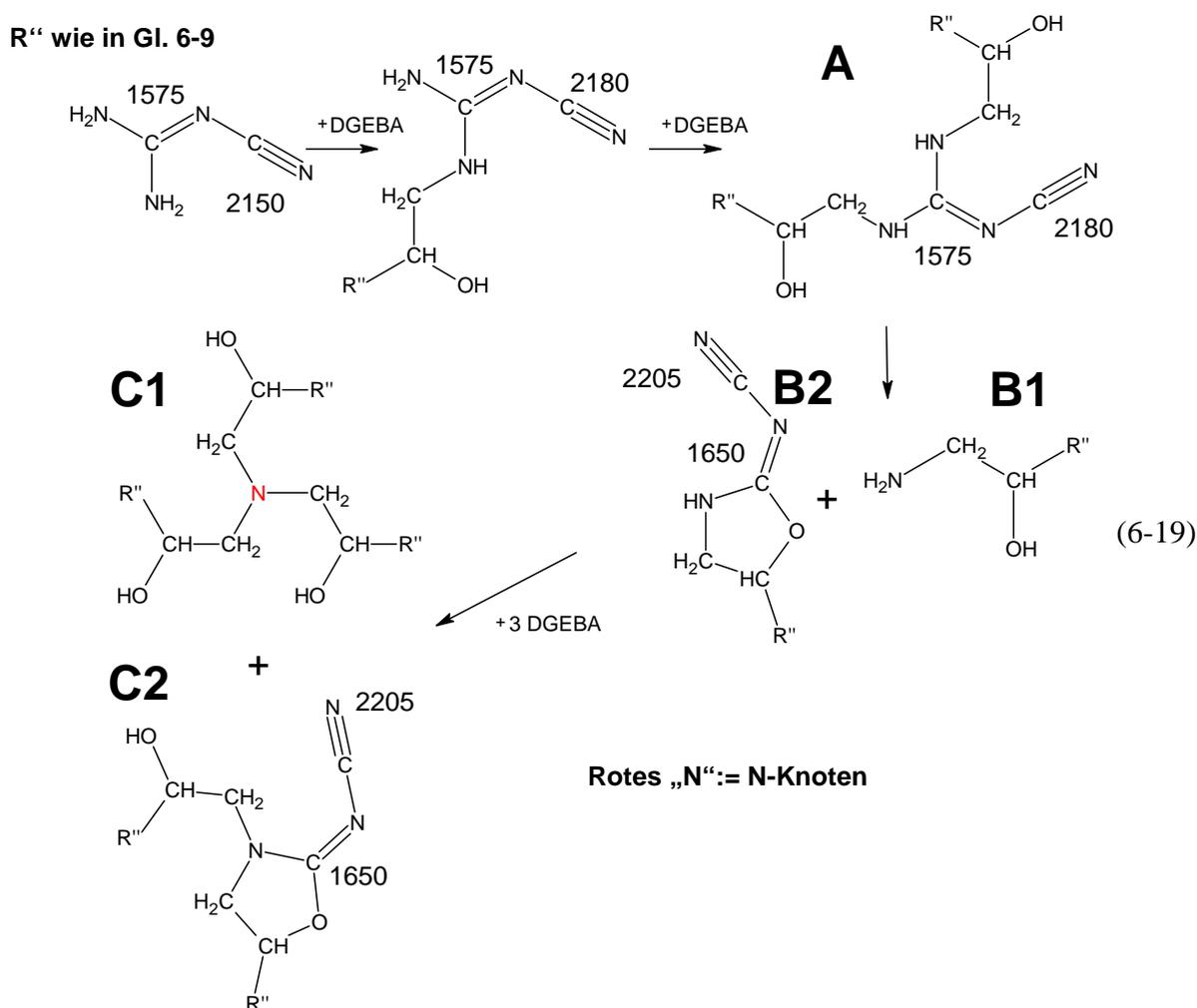
Das aus den IRS-, REM- und XPS-Ergebnissen (Abschn. 6.1.2) hergeleitete Reaktionsschema baut auf dem Reaktionsschema der Oligomerbildung (Abschn. 3.2.4) auf und erweitert dieses um Reaktionen, die sich bei 170 °C und höherer Oligomerkonzentration ereignen:

*Für das EP gilt folgendes Reaktionsschema:*

Die Aushärtungstemperatur von 170 °C bewirkt, dass sich mehr DDA im DGEBA löst und als Diamino- und als Amino-Imino-DDA vorliegt, entsprechend dem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht. Dieses in bisherigen Veröffentlichungen nicht beachtete Lösen schafft somit erst die Voraussetzung für die anschließende Netzbildung, weil es kristallines DDA in den Zustand überführt, in dem es für DGEBA zugänglich ist. Allerdings läuft es

nicht vollständig ab: **Kristalline DDA-Agglomerate bzw. –Aggregate bleiben in der vernetzten Matrix zurück.** Grund ist die Ausbildung einer DDA-undurchlässigen *DGEBA-DDA-Interphase* während der chemischen Vernetzung.

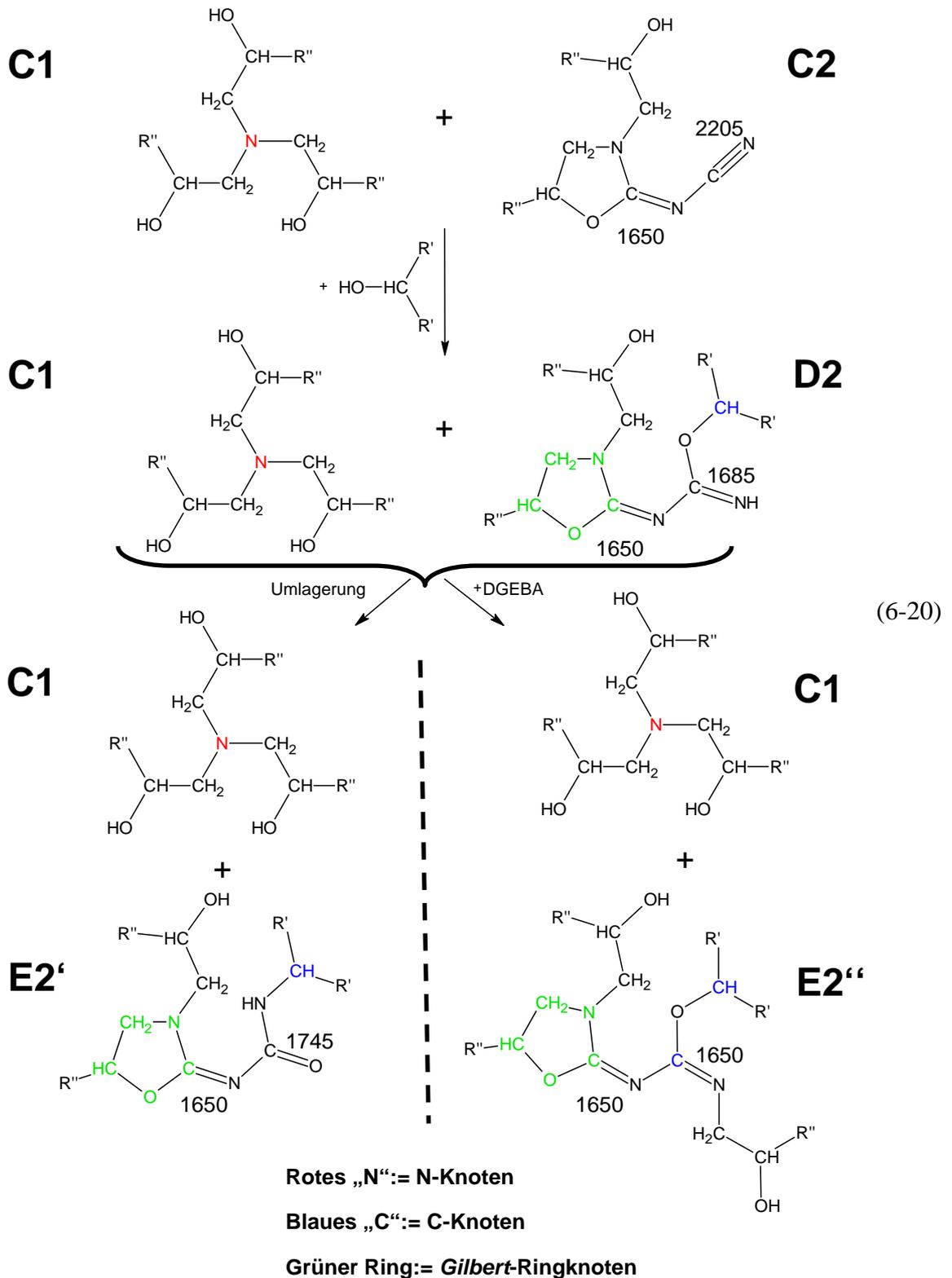
Das gelöste Diamino-DDA reagiert über seine primären Aminogruppen mit zwei DGEBA, so dass 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA entstehen (**A** in Gl. 6-19). Danach bilden sich durch den *Gilbert-Ringschluss* DGEBA-substituiertes Ammoniak (**B1** in Gl. 6-19) und 2-Cyanimido-Oxazolidin (**B2** in Gl. 6-19). Die anschließenden Epoxid-Amin-Reaktionen erzeugen dreifach DGEBA-substituiertes Ammoniak (**C1** in Gl. 6-19) mit einem N-Knoten und ein 1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Cyanimido-Oxazolidin (**C2** in Gl. 6-19). Die Abnahme der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  wird somit erklärt (Abb. 6-12 und 6-13, quantitative Auswertung in Abb. 6-14).



Danach reagieren die endständige Nitrilgruppe des C2-Oligomers und die Hydroxylgruppe eines anderen Oligomers zu einer unsubstituierten Imidoestergruppe (**D2** in Gl. 6-20). Das C2-Oligomer vergrößert sich oder wird Teil eines größeren Oligomers. Das Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Hydroxylgruppe wird dabei zu einem C-Knoten, und der *Gilbert-Ring* als Ausgangspunkt dreier Segmente wird zu einem *Gilbert-Ringknoten*. Die

unsubstituierte Imidoestergruppe des D2-Oligomers lagert entweder zu einer Harnstoffgruppe (**E2'**) um oder reagiert mit einem Oxiranring (**E2''**). Durch die letztere Reaktion wird das Kohlenstoffatom der nunmehr substituierten Imidoestergruppe zu einem C-Knoten.

R'' wie in Gl. 6-9

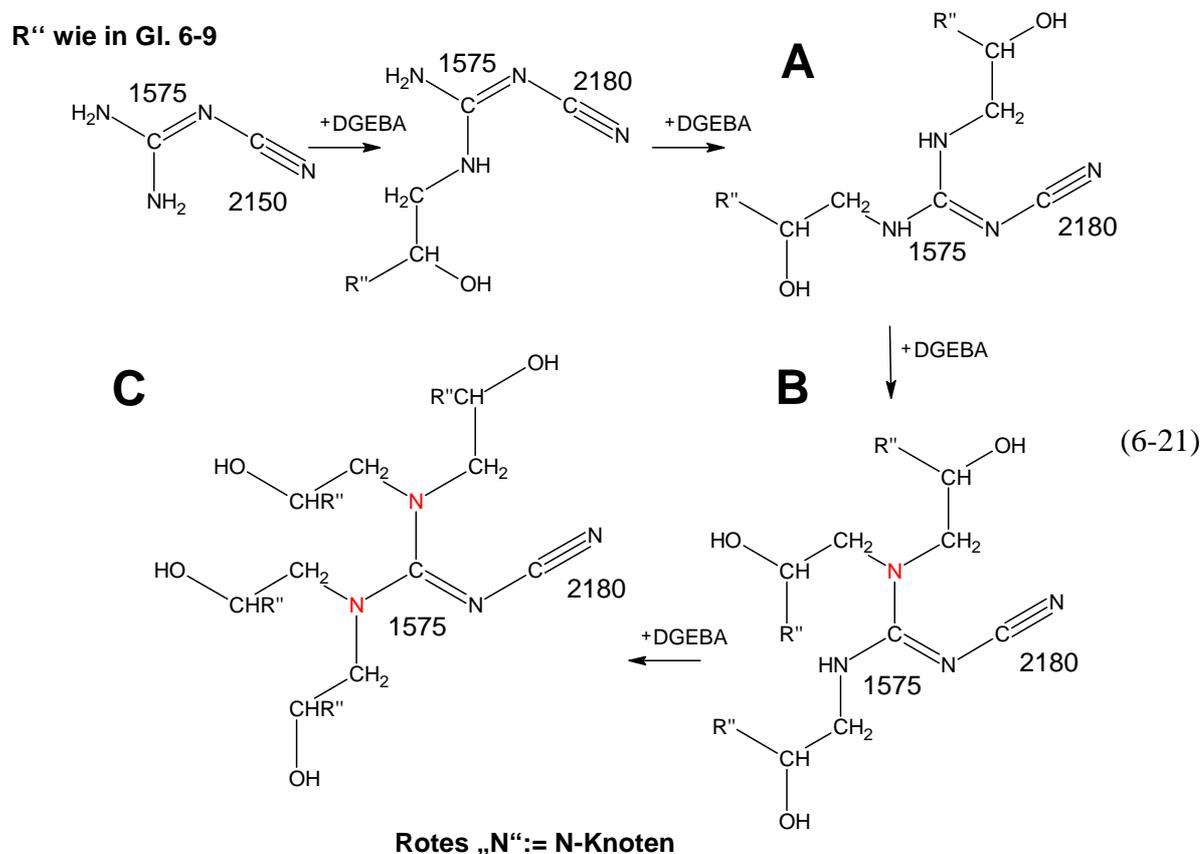


Diese Reaktionen (Gl. 6-20) erklären die Intensitätsabnahme der Nitrilbanden (Abb. 6-15, quantitative Auswertung in Abb. 6-16) und das Verhalten der (C=NR)-Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ , der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  und der (C=O)-Bande  $1745\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-13, 6-19 bis 6-21).

Da die sekundäre Aminogruppe des E2'-Oligomers (Gl. 6-20) mesomeriebedingt reaktions-träge ist und sterisch abgeschirmt wird, können die Oligomere E2' und E2'' (Gl. 6-20) nur über ihre in den Resten R' und R'' vorhandenen Oxiranringe weiterreagieren.

Auf diesem Reaktionsweg des Diamino-DDA (Gl. 6-19 und 6-20), der den *Gilbert*-Ringschluss enthält, verbraucht ein DDA-Molekül nicht nur vier, sondern sechs Oxiranringe. Die Reaktionen führen dabei zur Bildung eines N- und eines *Gilbert*-Ringknotens. Es entstehen auch ein bis zwei C-Knoten. Die Segmente zwischen den Knoten in den Oligomeren E2' und E2'' sind kurz und verfügen stellenweise über eine (C=N)-Doppelbindung (Gl. 6-20), Beides zusammen behindert die Beweglichkeit dieser Segmente stark.

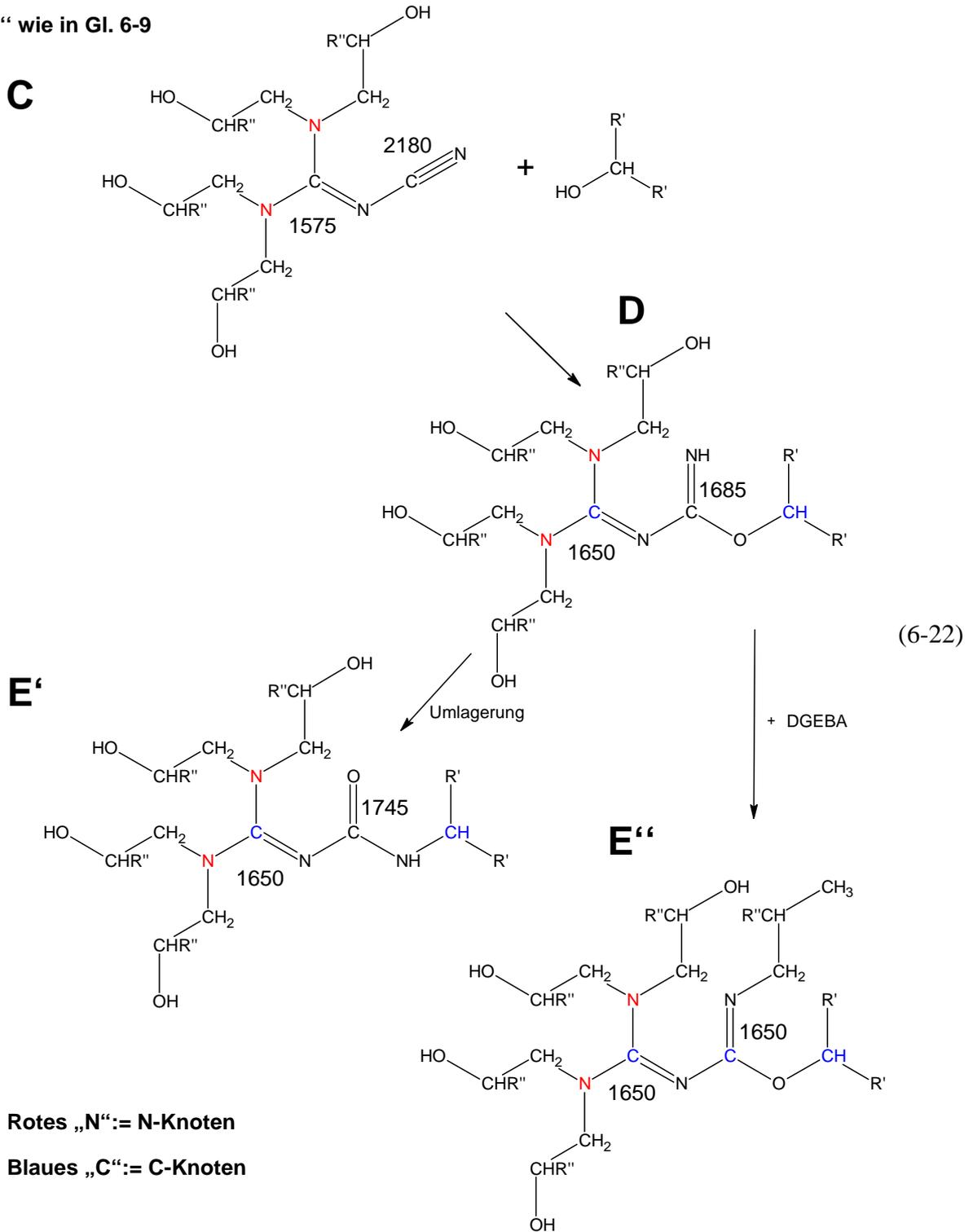
Anders als während der Vorpolymerisation, kann das Diamino-DDA während der chemischen Vernetzung auch einen Reaktionsweg ohne *Gilbert*-Ringschluss beschreiten. Dabei reagiert das 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und Diamino-DDA (A in Gl. 6-21) mit zwei DGEBA zu einem 4 : 1-Oligomer (C in Gl. 6-21) mit zwei N-Knoten.



Danach reagieren die endständige Nitrilgruppe des C-Oligomers und die Hydroxylgruppe eines anderen Oligomers zu einer unsubstituierten Imidoestergruppe (D in Gl. 6-22). Das

Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Hydroxylgruppe und das Kohlenstoffatom zwischen den beiden N-Knoten werden dabei zu C-Knoten. Die entstandene Imidoestergruppe lagert entweder zu einer Harnstoffgruppe um oder reagiert mit einem Oxiranring. Durch die letztere Reaktion vergrößert sich das D-Oligomer oder wird Teil eines größeren Oligomers. Dabei wird das Kohlenstoffatom der nunmehr substituierten Imidoestergruppe zu einem C-Knoten.

R'' wie in Gl. 6-9



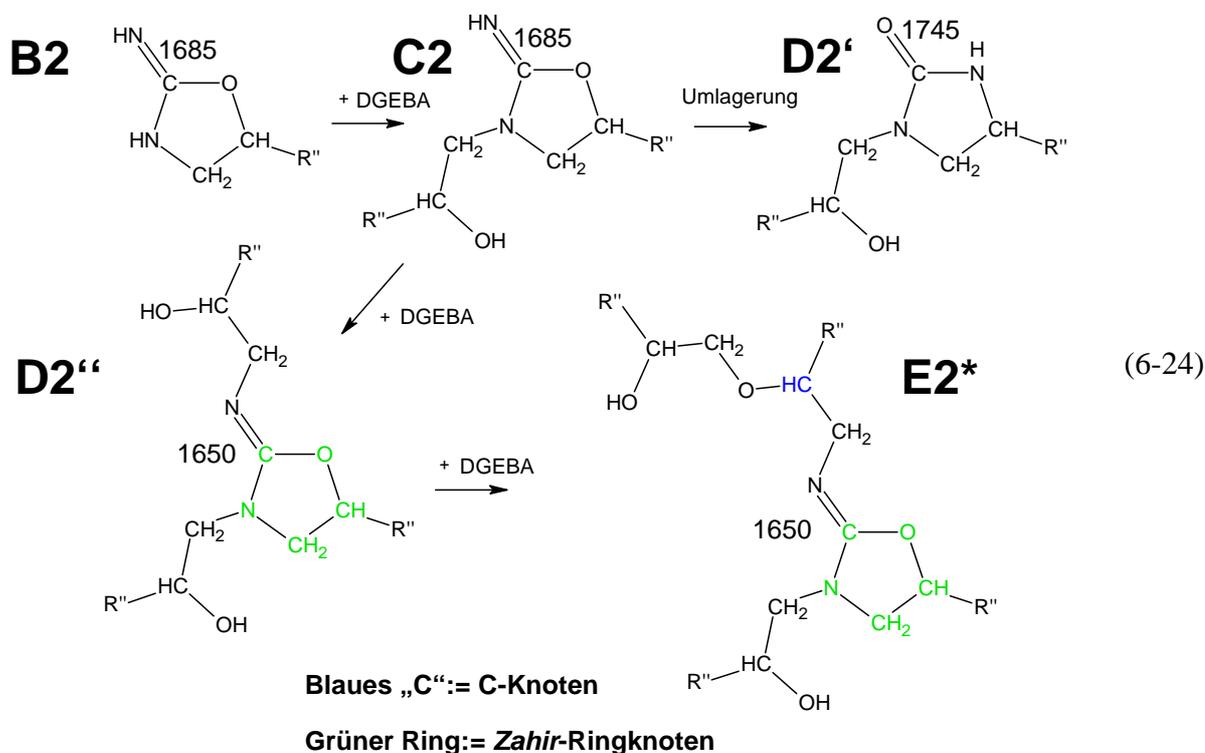


Diese Reaktionsabfolge (Gl. 6-23) erklärt die Abnahme der Schulter der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-12 bis 6-14), die Intensitätsabnahme der Nitrilbanden (Abb. 6-15 und 6-16), die Zunahme der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-20) und die Zunahme der (C=NR)-Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-19) in den frühen Phasen der chemischen Vernetzung.

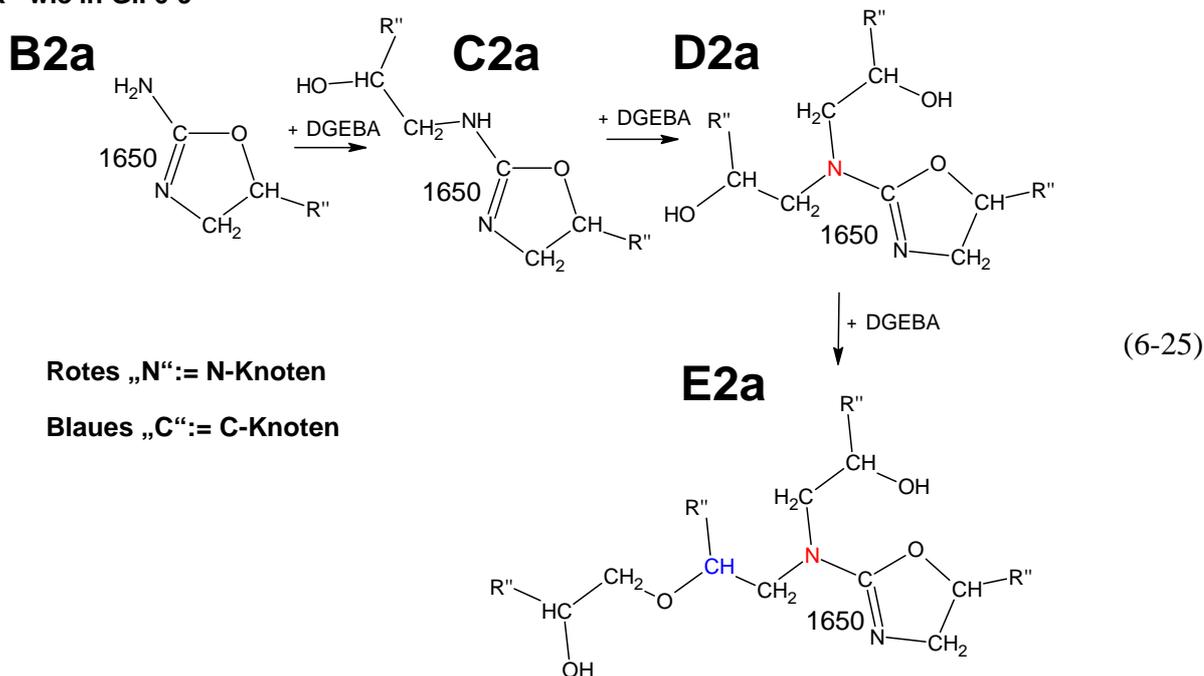
Die anschließenden Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen erzeugen 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin (**D2''** in Gl. 6-24) mit einem *Zahir*-Ringknoten und 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und 2-Amino-2-Oxazolin mit einem N-Knoten (**D2a** in Gl. 6-25). Die basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion sorgt für das weitere Wachstum dieser Oligomere zu größeren Oligomeren (**E2\*** in Gl. 6-24, **E2a** in Gl. 6-25) mit einem zusätzlichen C-Knoten. Neben der Reaktion mit Oxiranringen besteht für das 1 : 1-Oligomer aus DGEBA und 2-Imino-Oxazolidin auch Möglichkeit, zu einem zyklischen Harnstoff zu umlagern (**D2'** in Gl. 6-24). Diese Reaktionsabfolge erklärt die Abnahme der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-20) und die Zunahme der (C=O)-Bande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-21) in den späteren Phasen der chemischen Vernetzung.

Die Oligomere **E2\*** und **E2a** (Gl. 6-24 und 6-25) können nur über ihre in den R''-Resten verborgenen Oxiranringe weiterreagieren. Gleiches gilt auch für das D2'-Oligomer (Gl. 6-24), dessen sekundäre Aminogruppe mesomeriebedingt reaktionsträge ist.

R'' wie in Gl. 6-9

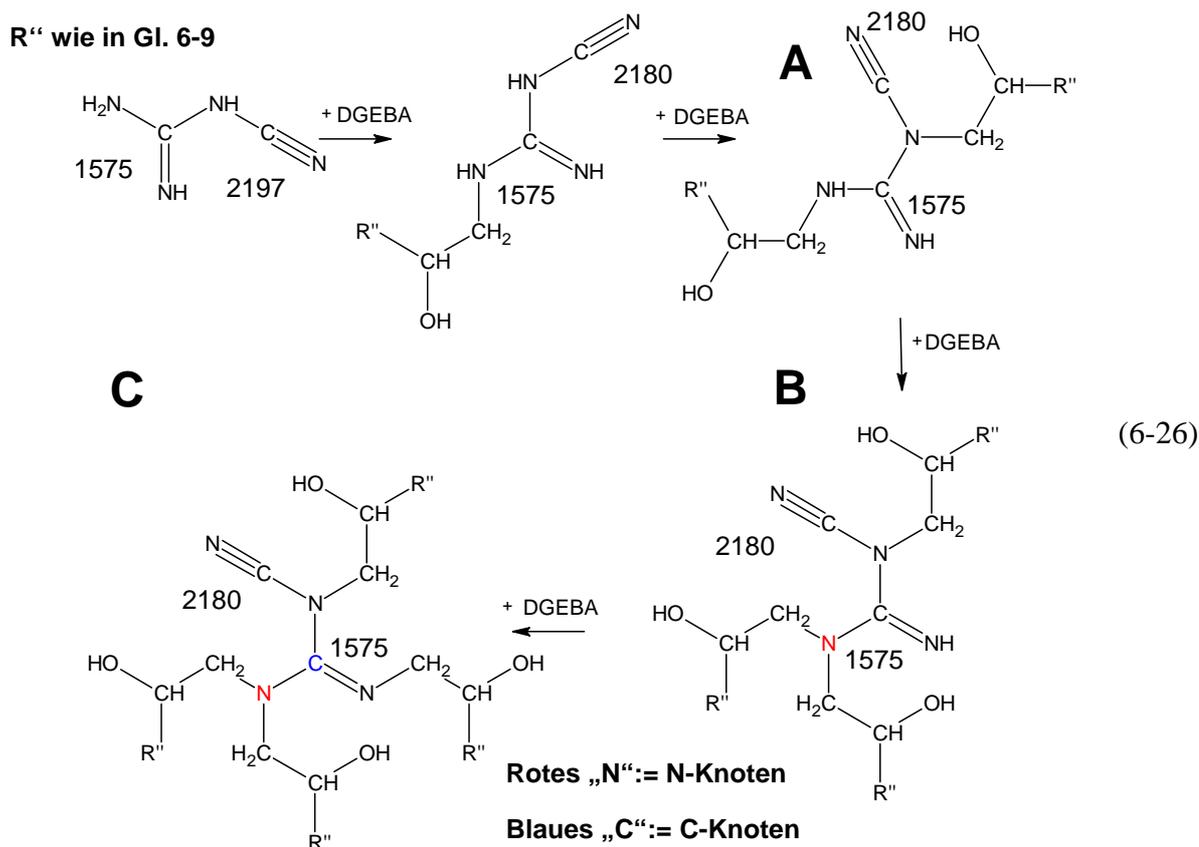


R'' wie in Gl. 6-9



Auf diesem Reaktionsweg des Amino-Imino-DDA (Gl. 6-24 und 6-25) verbraucht ein DDA-Molekül durch Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen vier bis sechs Oxiranringe, wenn man berücksichtigt, dass der Verbrauch von Oxiranringen in den Gl. 6-24 bzw. 6-25 wegen der Entstehung zweier Oligomere in Gl. 6-23 doppelt zu werten ist. Durch die basenkatalysierte Epoxid-OH-Reaktion können pro DDA-Molekül maximal zwei Oxiranringe umgesetzt werden. Strukturell gesehen, sind die Reaktionsprodukte sehr unterschiedlich: **E2\*** besitzt einen C- und einen *Zahir*-Ringknoten, und **E2a** verfügt über einen N- und einen C-Knoten. **D2'** ist ein Oligomer ohne Knoten, das über die Oxiranringe in R'' ins Netzwerk eingebaut wird als ein Segment, dessen Ring die Beweglichkeit einschränkt.

Anders als in der Vorpolymerisation, kann das Amino-Imino-DDA während der Vernetzung auch einen Reaktionsweg ohne *Zahir*-Ringschluss beschreiten. Dabei reagiert das 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und Amino-Imino-DDA (A in Gl. 6-26) mit zwei DGEBA zu einem 4 : 1-Oligomer (C in Gl. 6-26) mit einem N- und einem C-Knoten.

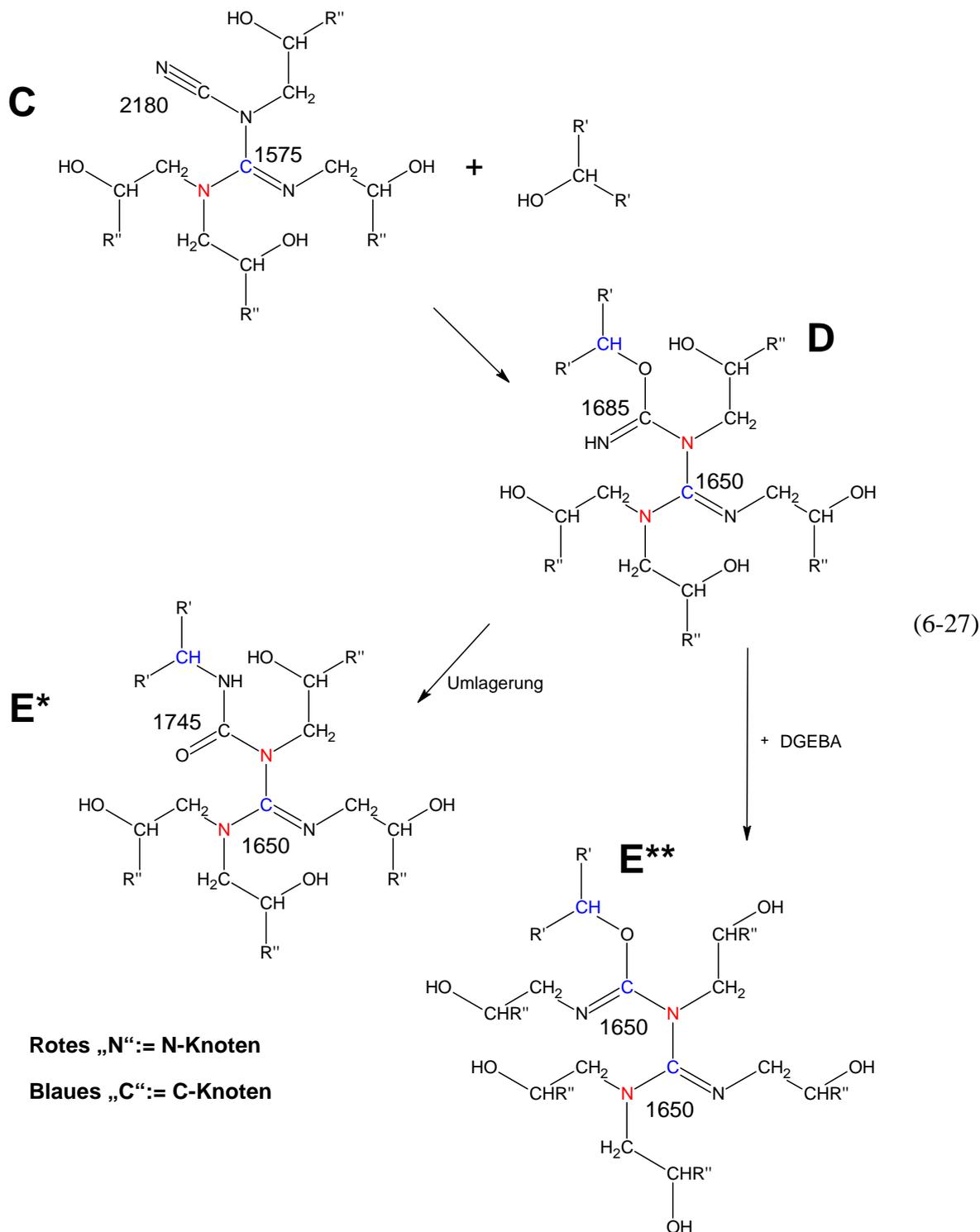


Danach entsteht aus der endständigen Nitrilgruppe des C-Oligomers und einer Hydroxylgruppe eines anderen Oligomers eine unsubstituierte Imidoestergruppe (**D** in Gl. 6-27). Das Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Hydroxylgruppe und das Kohlenstoffatom zwischen den beiden N-Knoten werden dabei zu C-Knoten. Die entstandene Imidoestergruppe lagert entweder zu einer Harnstoffgruppe um, oder sie reagiert mit einem Oxiranring (Gl. 6-27). Durch letztere Reaktion vergrößert sich das **D**-Oligomer oder wird Teil eines größeren Oligomers. Dabei wird das Kohlenstoffatom der nunmehr substituierten Imidoestergruppe zu einem C-Knoten. Diese Reaktionen erklären die Intensitätsabnahme der Nitrilbanden (Abb. 6-15, quantitative Auswertung in Abb. 6-16) und das Verhalten der (C=NR)-Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ , der (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  und der (C=O)-Bande  $1745\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6-13, 6-19 bis 6-21).

Da die sekundäre Aminogruppe des **E\*-Oligomers** (Gl. 6-27) mesomeriebedingt reaktions-träge ist und sterisch abgeschirmt wird, können die Oligomere **E\*** und **E\*\*** (Gl. 6-27) nur über ihre in den Resten R' und R'' verborgenen Oxiranringe weiterreagieren.

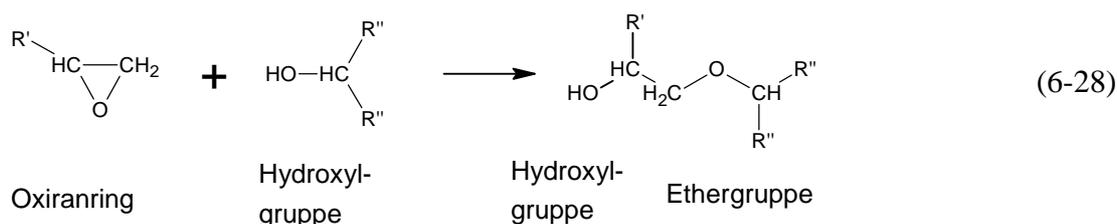
Auf diesem Reaktionsweg des Amino-Imino-DDA (Gl. 6-26 und 6-27) verbraucht ein DDA-Molekül vier bis fünf Oxiranringe. Die Reaktionen führen dabei zur Bildung zweier N-Knoten und zur Entstehung zweier bis dreier C-Knoten. Alle Knoten liegen in den Oligomeren **E\*** und **E\*\*** nebeneinander (Gl. 6-27).

R'' wie in Gl. 6-9



Bisher erzeugen diese vier Reaktionswege Oligomer-Oligomer-Verknüpfungen nur durch intermolekulare Nitril-OH-Reaktionen mit Bildung von maximal zwei „reaktiven“ Wasserstoffatomen. Dadurch reicht ein DDA-Molekül aus, um über Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen (Gl. 3-1 bis 3-3) vier bis sechs Oxiranringe zu verbrauchen. Mit fortschreitender Vernetzung setzen auch intermolekulare Epoxid-Amin- und Epoxid-Imin-Reaktionen Oxiranringe um. Das Netzwerk baut sich auf.

Die Entstehung von maximal zwei „reaktiven“ Wasserstoffatomen wirkt sich auf das Verhältnis von aminisch-iminischen Wasserstoffatomen und Oxiranringen ([a]-[e]-Verhältnis) aus. Unter der Voraussetzung, das DDA würde sich vollständig auflösen, nähme das [a]-[e]-Verhältnis einen Wert zwischen 0,55 und 0,82 an. Das teilweise Nicht-Lösen des DDA bedeutet aber, dass dieser Wert kleiner ist. Der Überschuss an Oxiranringen verschärft sich, so dass zum Erreichen vollständigen Oxiranumsatzes (Abb. 6-17) mehr Epoxid-OH-Reaktionen (Gl. 6-28) ablaufen, als das [a]-[e]-Verhältnis erwarten lässt. **Die Epoxid-OH-Reaktion (Etherbildung) ist eine notwendige Vernetzungsreaktion, um in einem an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-System wie EP vollständigen Umsatz zu erreichen.**



Im fertigen Netzwerk des EP findet man die Grundbausteine C1, E2' und E2'' aus Gl. 6-20, E' und E'' aus Gl. 6-22, D2'' und E2'' aus Gl. 6-24, D2a und E2a aus Gl. 6-25 und E' und E'' aus Gl. 6-27. Diese Bausteine, die zum Teil durch Etherbindungen verknüpft sind, besitzen eine hohe Knotendichte sowie drehbehinderte Doppelbindungen und Ringe.

Für das EP<sub>1-MI</sub> gilt folgendes Reaktionsschema:

**Der Temperaturanstieg und die Anwesenheit des 1-MI bewirken, dass sich sehr schnell viel DDA im DGEBA löst.** Allerdings ist das Lösen im EP<sub>1-MI</sub> nicht vollständig: Kristalline DDA-Agglomerate bzw. -Aggregate bleiben in der vernetzten Matrix zurück. Grund ist die Ausbildung einer DDA-undurchlässigen *DGEBA-DDA-Interphase* während der chemischen Vernetzung.

Die plötzlich hohe Konzentration des monomeren DDA in der Matrix und die beschleunigende Wirkung des 1-MI auf Epoxid-Amin- und Nitril-OH-Reaktionen führen zum raschen Verbrauch funktioneller Gruppen durch Reaktionen von DGEBA, DDA und den aus ihnen gebildeten Oligomeren. Das Netzwerk baut sich viel schneller auf als das des EP. Chemisch gesehen, sind dabei DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 6-9) von geringer Bedeutung, da die 1-MI-Konzentration (0,006 mol pro 100 g EP<sub>1-MI</sub>) um zwei Größenordnungen kleiner ist als die Konzentration der durch DDA eingebrachten, „reaktiven“ Wasserstoffatome (0,299 mol pro 100 g EP<sub>1-MI</sub> bei vollständigem DDA-Lösen). Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit von DGEBA-DDA-Reaktionen deutlich höher. Die wenigen entstehenden 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI reagieren durch Epoxid-Alkoholat-Reaktionen mit DGEBA weiter (Gl. 6-9), vergrößern sich aber kaum. Es bilden sich kleine DGEBA-Sequenzen, die wegen ihrer durch restliche Oxiranringe gegebenen Multifunktionalität dreidimensional ins Netzwerk eingefügt werden. Im Vergleich zu den aus DGEBA und DDA gebildeten Grundbausteinen

führt das Fehlen des Härter DDA in diesen DGEBA-Aneinanderreihungen zu geringerer Knotendichte.

Sieht man von diesen DGEBA-1-MI-Reaktionen ab, gleicht das Reaktionsschema der chemischen Vernetzung des EP<sub>1-MI</sub> weitgehend dem Reaktionsschema für EP (Gl. 6-19 bis 6-27), außer dass die Umlagerung unsubstituierter Imidoestergruppen zu Harnstoffgruppen vom 1-MI behindert wird.

Im fertigen Netzwerk des EP<sub>1-MI</sub> findet man daher die Grundbausteine **C1**, **D2** und **E2**“ aus Gl. 6-20, **D** und **E**“ aus Gl. 6-22, **C2**, **D2**“ und **E2\*** aus Gl. 6-24, **D2a** und **E2a** aus Gl. 6-25 sowie **D** und **E\*\*** aus Gl. 6-27. Diese Bausteine, die durch eine hohe Knotendichte sowie Doppelbindungen und Ringe das Netzwerk versteifen, sind zum Teil durch Etherbindungen verknüpft, da auch hier die Epoxid-OH-Reaktion (Etherbildung) zum Erreichen vollständigen Oxiransatzes beiträgt. In geringer Häufigkeit gibt es auch DGEBA-Sequenzen.

## 6.2 Effizientes Aushärten

Dieser Abschn. widmet sich der **vernetzungssteuernden Eigenschaft der Module zum effizienten Aushärten** in Form einer deutlichen Verkürzung der für unbeschleunigte Epoxid-DDA-Reaktivsysteme notwendigen Aushärtungszeit bei 170 °C. Hierzu wird die chemische Vernetzung von EP\*<sub>n-mod</sub>, EP<sub>μ-zeo</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> mittels IRS, DSC und DES verfolgt, um den Einfluss der Module und zusätzlich auch den der Zeolithe zu erfassen (Abschn. 6.2.2 bis 6.2.4).

Die Diskussion, ob das effiziente Aushärten in Form einer Verringerung der Aushärtungstemperatur möglich und hinsichtlich der anwendungsrelevanten Eigenschaften sinnvoll ist, wird im Zuge der Schlussfolgerungen und des Ausblicks in Kap. 7 geführt.

Vorab wird der **Stand des Wissens zum Einfluss von Zeolithen** auf das Aushärten vorgestellt (Abschn. 6.2.1).

### 6.2.1 Einfluss von Zeolithen – Stand des Wissens

*J.-Y. Lee et al.* betrachten ein Reaktivsystem aus DGEBA, 4,4'-Methyldianilin (MDA, NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, CAS – Nr. 101-77-9), Dicyanomethan (Trivialname: Malonsäuredinitril, CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, CAS - Nr. 109-77-3) und dehydriertem Klinoptilolit (natürlicher Zeolith) aus Südkorea [12]. Die Härtung des Reaktivsystems wird untersucht durch isotherme DSC-Messungen bei 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C und durch DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20 K / min. Im Vergleich zu dem ungefüllten Reaktivsystem beginnt die reaktionsbedingte Wärmefreisetzung schon bei 74 °C (Heizrate: 20 K / min) anstatt bei 104 °C. Zudem zeigt sie bei 142 °C und 177 °C zwei Maxima statt nur eines bei 188 °C. Beide Effekte deuten auf eine von Zeolithen mit niedrigem SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Molverhältnis ausgehende **Beschleunigung der chemischen Vernetzung** hin. Diese Wirkung üben die natürlichen Zeolithe auch in einem Reaktivsystem ohne Dicyanomethan aus, wie *Mi-Ja Shim und S.-W. Kim* mittels DSC durch dynamische Messungen mit Heizraten von 5 K / min, 10 K / min und 20 K / min bestätigen [13].

*B. C. Erdoğan et al.* benutzen ein Reaktivsystem aus DGEBA, Phthalsäureanhydrid (PSA, CAS – Nr. 85-44-9) und dehydrierten natürlichen Zeolithen aus der in der Aegean-Region gelegenen, türkischen Provinz Mansia [16]. Diese natürlichen Zeolithe bestehen zu 65 % aus Klinoptilolit. Die Härtung des Reaktivsystems wird untersucht durch isotherme DSC-Messungen bei 70 °C, 90 °C, 110 °C und 130 °C und durch dynamische DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20 K / min. Im Vergleich zum ungefüllten Reaktivsystem stellen *Erdoğan et al.* eine Beschleunigung der Vernetzung fest, allerdings aber viel geringer als in [12, 13]. Dafür spielen die unterschiedlichen Härter sicherlich eine Rolle.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass natürliche Zeolithe, die ein niedriges  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis aufweisen, die Vernetzung katalysieren. Die Stärke der Beschleunigung hängt vom verwendeten Härter ab.

Über den Einfluss der Mikro- und Nanozeolithe auf Epoxid-DDA-Reaktivsysteme können keine Aussagen abgeleitet werden, da ihr viel höheres  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis (360 : 1) und der Härter DDA nicht mit den Zeolithen und Härtern in [12, 13, 16] zu vergleichen sind.

## 6.2.2 Unbeschleunigte Reaktivsysteme EP, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

### EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> versus EP

Die vergleichende Untersuchung der chemischen Vernetzung des EP und des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> (beide aus Charge A mit  $U_{EP} = 15\%$ ) beantwortet folgende Frage:

*Welchen Einfluss nehmen Mikrozeolithe auf die chemische Vernetzung?*

Die Vernetzung wird im zweiten Heizlauf des Temperatur-Zeit-Programms der DSC erfasst (Abschn. 2.3.2). Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven der Charge A, und des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> (Charge A) sind in der Abb. 6-31 dargestellt und ergeben folgenden Befund:

**Mikrozeolithe beeinflussen die chemische Vernetzung des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> nur geringfügig**, indem sie die Anfangstemperatur  $T_A$  der Vernetzungswärmefreisetzung ( $T_A = 127 \pm 5$ ) im Vergleich zur passenden Charge ( $T_A = 138 \pm 5$ ) leicht senken.

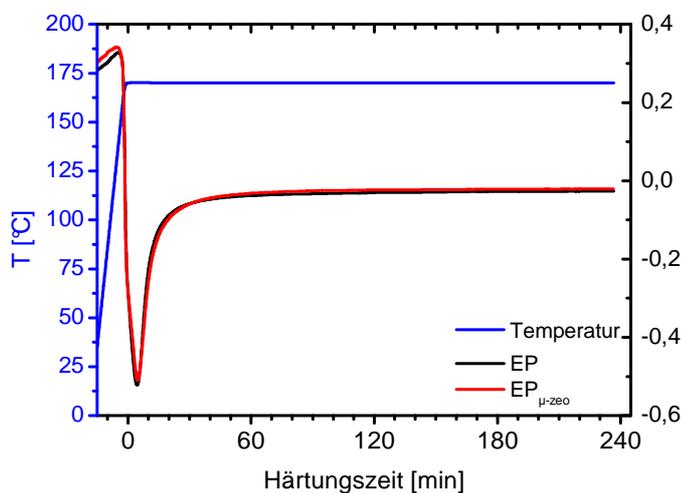


Abb. 6-31.  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven des 2. Heizlaufes der Charge A ( $U_{EP} = 15\%$ ) und des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> ( $U_{EP} = 15\%$ ) aus Charge A

Die reaktionskinetische Verfolgung mit IRS bestätigt ebenfalls, dass die Mikrozeolithe keinen wesentlichen Einfluss nehmen auf den Verlauf der chemischen Vernetzung (Abb. 6-32 und 6-33), außer dass Oxiranringe in EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> schneller umgesetzt werden.

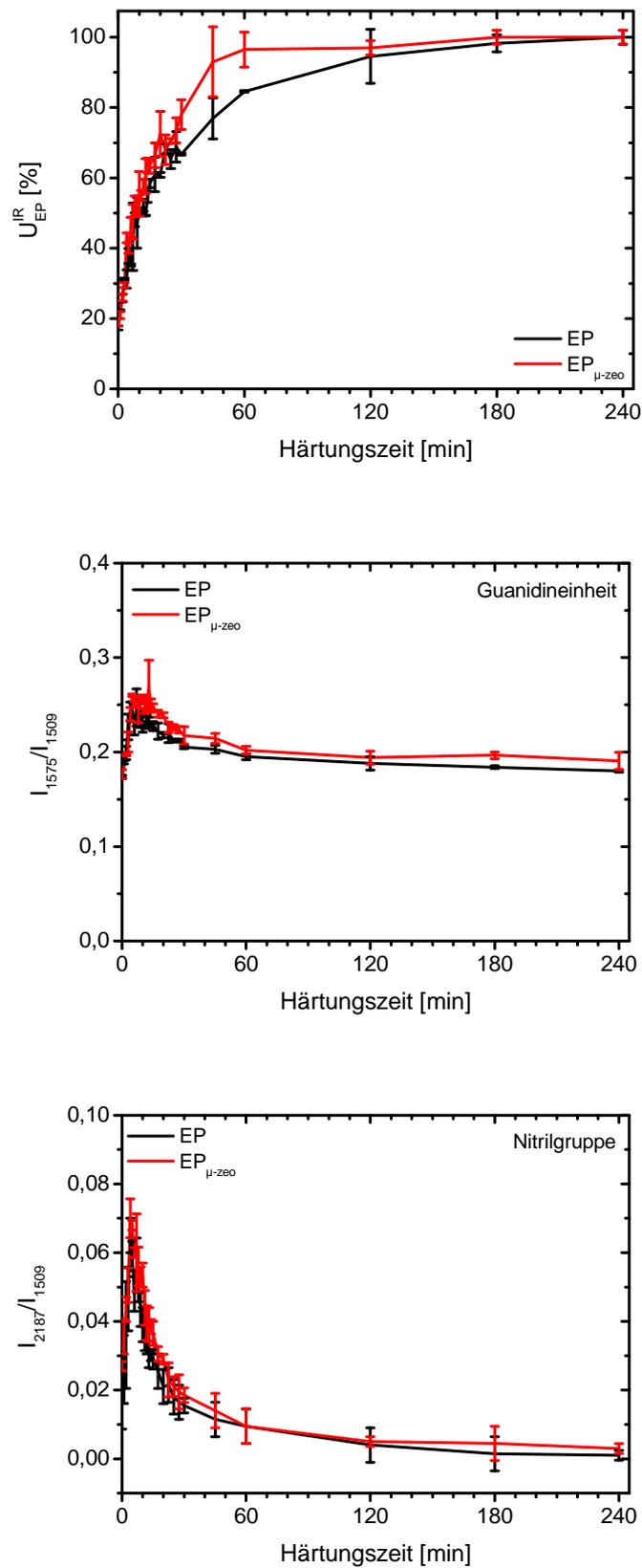


Abb. 6-32. Quantitative Auswertung der Spektren des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> (beide aus Charge A mit  $U_{EP} = 15\%$ ) während der Vernetzung: Spektroskopischer Oxiranumsatz (oben), normierte Intensität der Bande der Guanidineinheit bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Mitte) und normierte Intensität der Nitrilbande bei  $2187\text{ cm}^{-1}$  (unten)

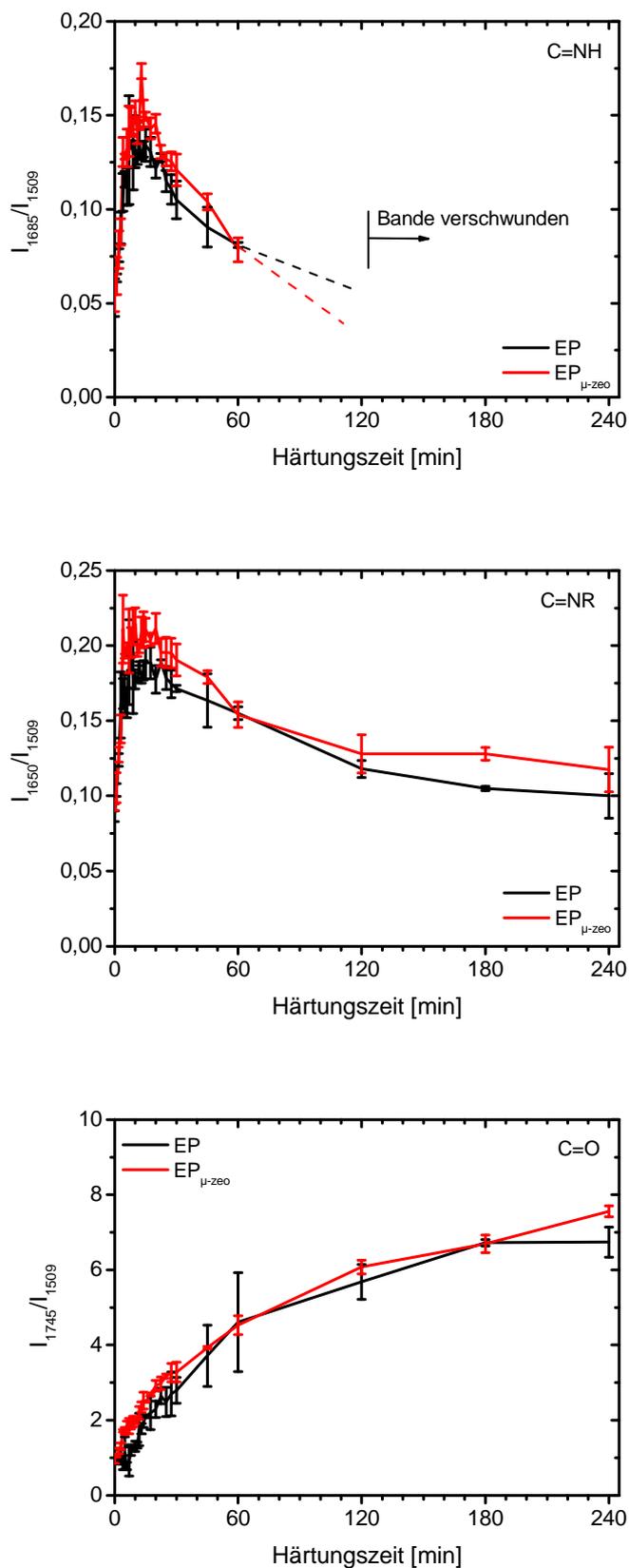


Abb. 6-33. Quantitative Auswertung der Spektren des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> (beide aus Charge A mit  $U_{EP} = 15\%$ ) während der Vernetzung: Normierte Intensität der  $\nu$  (C=NH)-Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  (oben), der (C=NR)-Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (Mitte) und der Carbonylbande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  (unten)

Die Mikrozeolithe üben keinen Einfluss auf den ausgehärteten Zustand aus, weil die IR-Spektren des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> in ausgehärtetem Zustand gleich sind (Abb. 3-34), abgesehen von der zeolithverursachten Bande der (Si-O)-Streckschwingung von 1060 cm<sup>-1</sup> bis 1140 cm<sup>-1</sup>.

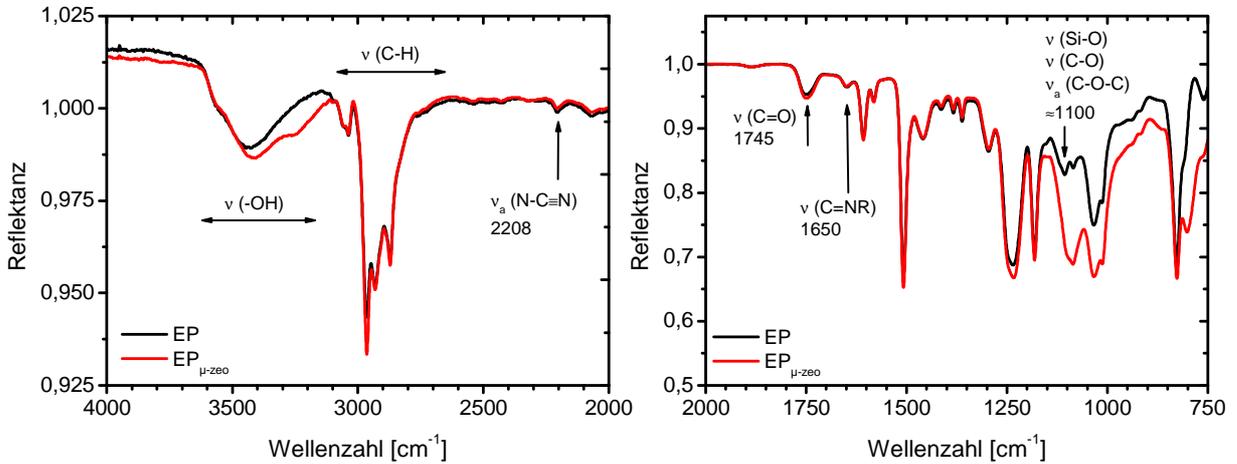


Abb. 6-34. IR-ATR-Spektrum des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> (beide aus Charge A mit  $U_{EP} = 15\%$ ) in vernetztem Zustand

#### EP<sub>n-zeo</sub> versus EP

Die vergleichende Untersuchung der chemischen Vernetzung des EP und des EP<sub>n-zeo</sub> (beide aus Charge D mit  $U_{EP} = 12\%$ ) beantwortet folgende Frage:

*Welchen Einfluss nehmen Nanozeolithe auf die chemische Vernetzung?*

Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven des zweiten Heizlaufes der Charge A und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge E sind in der Abb. 6-35 dargestellt.

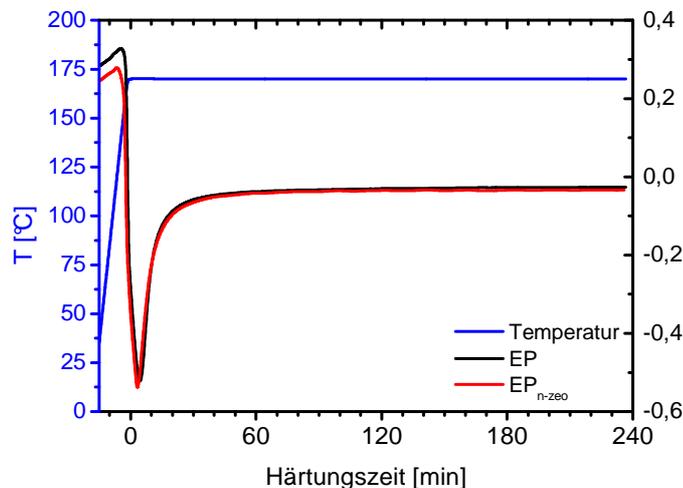


Abb. 6-35.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven des 2. Heizlaufes der Charge A ( $U_{EP} = 15\%$ ) und des EP<sub>n-zeo</sub> ( $U_{EP} = 14\%$ ) aus Charge E

Es ergibt sich folgender Befund:

**Nanozeolithe beeinflussen die chemische Vernetzung des EP<sub>μ-zeo</sub> und des EP<sub>n-zeo</sub> nur geringfügig**, indem sie die Anfangstemperatur  $T_A$  der Vernetzungswärmefreisetzung ( $T_A = 131 \pm 2$ ) im Vergleich zur passenden Charge ( $T_A = 124 \pm 2$ ) leicht senken.

Die reaktionskinetische Verfolgung mit IRS bestätigt ebenfalls, dass die Nanozeolithe keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der chemischen Vernetzung (Abb. 6-36 und 6-37) nehmen. Ein schnellerer Oxiranumsatz wie bei EP<sub>μ-zeo</sub> wird bei EP<sub>n-zeo</sub> nicht beobachtet. Das Nichtverschwinden der Bande bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$  ist dagegen chargenbedingt, da es bei EP und EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D auftritt (Abb. 6-38), jedoch nicht bei Charge A (Abb. 6-13). Deshalb sind ausgehärtete EP und EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D nicht mit anderen Chargen vergleichbar.

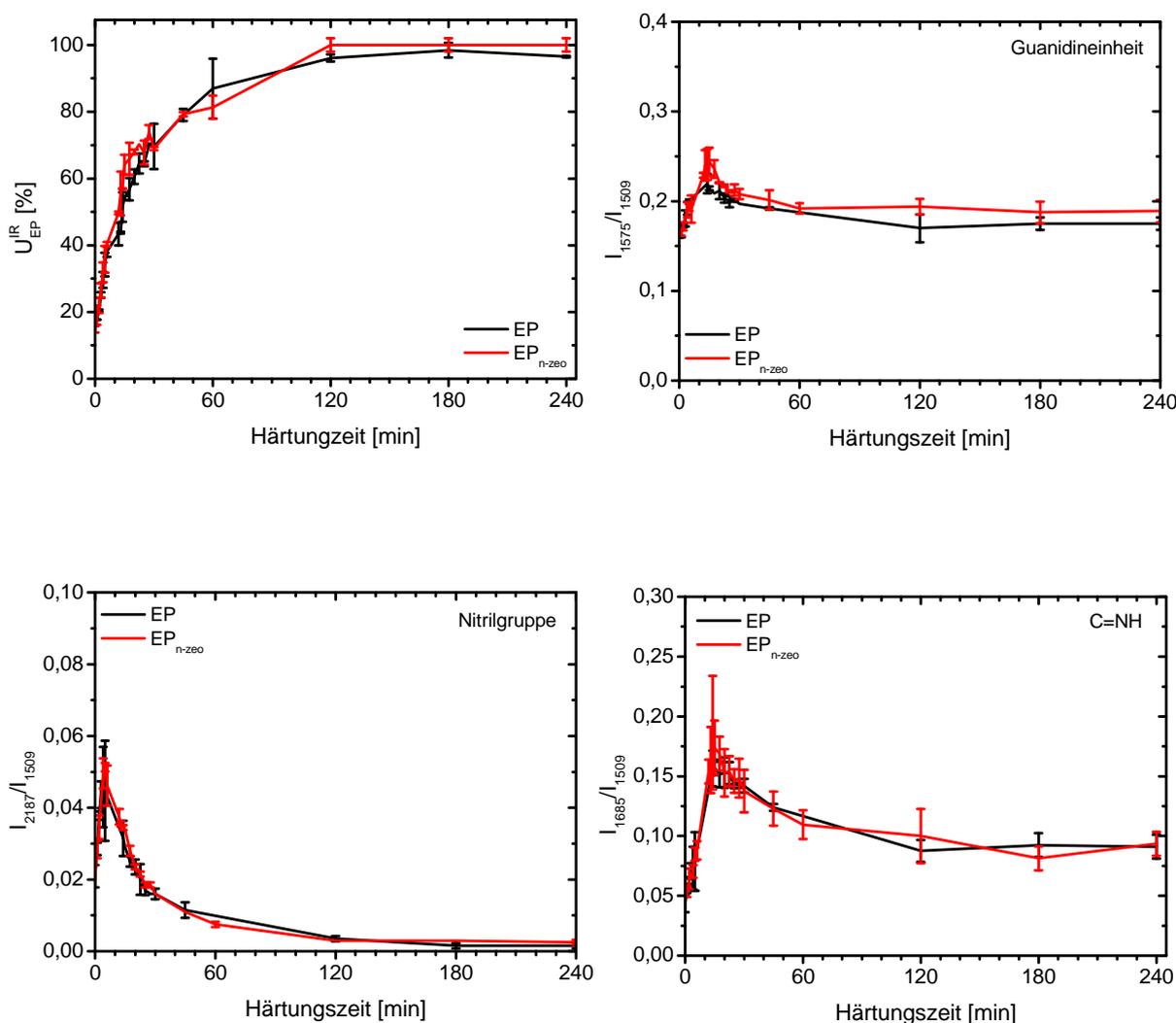


Abb. 6-36. Quantitative Auswertung der Spektren des EP und des EP<sub>n-zeo</sub> (beide aus Charge D mit  $U_{EP} = 12 \%$ ) während der Vernetzung: Spektroskopischer Oxiranumsatz (oben links), normierte Intensität der Bande der Guanidineinheit bei  $1575 \text{ cm}^{-1}$  (oben rechts), normierte Intensität der Nitrilbande bei  $2187 \text{ cm}^{-1}$  (unten links) und der  $\nu(\text{C}=\text{NH})$ -Bande bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$  (unten rechts)

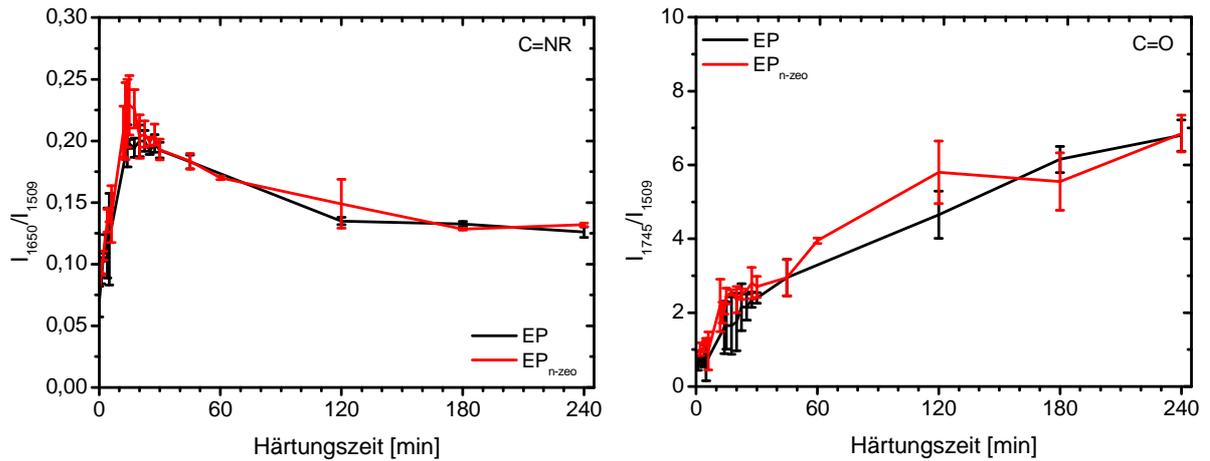


Abb. 6-37. Quantitative Auswertung der Spektren des EP und des EP<sub>n-zeo</sub> (beide aus Charge D mit  $U_{EP} = 12\%$ ) während der Vernetzung: Normierte Intensität der (C=NR)-Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (links) und der Carbonylbände bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  (rechts)

**Die Nanozeolithe üben auch keinen Einfluss auf den ausgehärteten Zustand aus**, weil die IR-Spektren des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> in ausgehärtetem Zustand gleich sind (Abb. 3-38), abgesehen von der zeolithverursachten Bande der (Si-O)-Streckschwingung von  $1060\text{ cm}^{-1}$  bis  $1140\text{ cm}^{-1}$ .

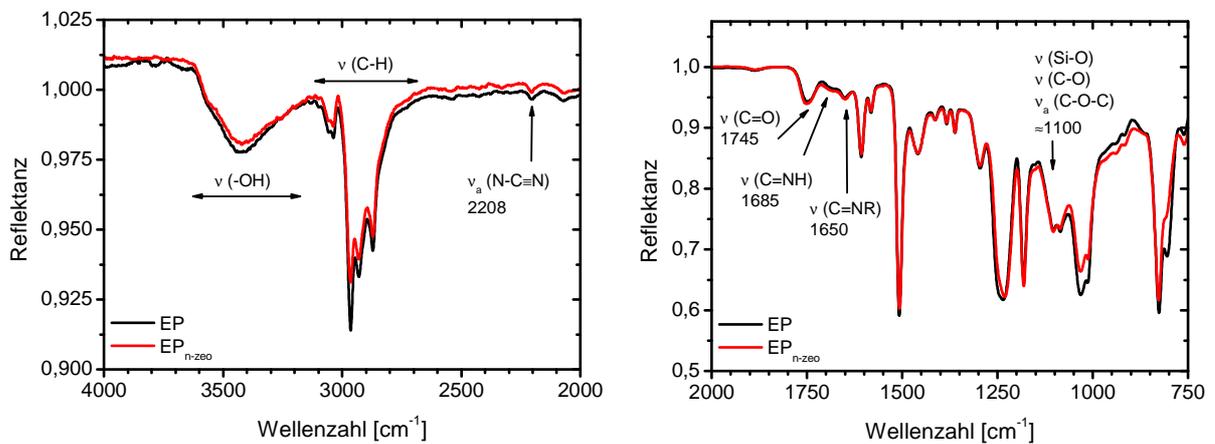


Abb. 6-38. IR-ATR-Spektrum des EP und des EP<sub>n-zeo</sub> (beide aus Charge D mit  $U_{EP} = 12\%$ ) in vernetztem Zustand

### 6.2.3 Beschleunigte EP-Modellsysteme $EP_{1-MI}$ , $EP_{\mu-mod}$ , $EP_{n-mod}$ und $EP^*_{n-mod}$

$EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-mod}$  und  $EP^*_{n-mod}$  versus  $EP_{1-MI}$

Die vergleichende Untersuchung der chemischen Vernetzung von  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-mod}$  beantwortet folgende Fragen:

- (1) Welchen Einfluss nehmen Mikromodule und Nanomodule auf die chemische Vernetzung? (Beantwortung durch Vergleich von  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-mod}$ )
- (2) Welchen Einfluss übt die Vorpolymerisation auf die chemische Vernetzung aus? (Beantwortung durch Vergleich von  $EP_{n-mod}$  und  $EP^*_{n-mod}$ )

Repräsentative  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven des zweiten Heizlaufes des  $EP_{1-MI}$  aus Charge C, des  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C, des  $EP_{n-mod}$  aus Charge D und des  $EP^*_{n-mod}$  sind in der Abb. 6-39 dargestellt.

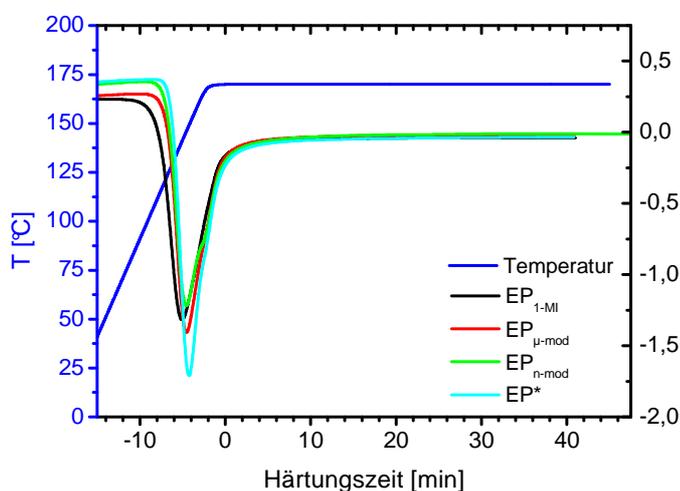


Abb. 6-39.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven des 2. Heizlaufes des  $EP_{1-MI}$  ( $U_{EP} = 12\%$ ) aus Charge C, des  $EP_{\mu-mod}$  ( $U_{EP} = 11\%$ ) aus Charge C, des  $EP_{n-mod}$  ( $U_{EP} = 12\%$ ) aus Charge D und des  $EP^*_{n-mod}$

Zusammen mit Tab. 6-3 ergeben sich folgende Befunde:

- (1) **Freies 1-MI beschleunigt die chemische Vernetzung des  $EP_{1-MI}$  in hohem Maße**, indem es die Anfangstemperatur  $T_A$  und die Temperatur  $T_{max}$  der vernetzungsbedingten Wärmefreisetzung erheblich senkt im Vergleich zu EP.
- (2) **Aus Mikro- und Nanomodulen freigesetztes 1-MI beschleunigt die chemische Vernetzung von  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-mod}$  und  $EP^*_{n-mod}$  nicht ganz so stark wie freies 1-MI**, denn die Temperatur  $T_{max}$  der vernetzungsbedingten Wärmefreisetzung liegt geringfügig höher als bei  $EP_{1-MI}$ . Also verzögert die erst bei mäßig hohen Temperaturen stattfindende 1-MI-Freisetzung den Start der chemischen Vernetzung, so dass die Härtung des  $EP_{\mu-mod}$  bzw. des  $EP_{n-mod}$  und des  $EP^*_{n-mod}$  bei  $83\text{ °C}$  bzw. bei  $100\text{ °C}$  und  $104\text{ °C}$  (= 1-MI-Freisetzungstemperaturen gemäß DSC) beginnt, während die entsprechende Temperatur des  $EP_{1-MI}$  bei  $64\text{ °C}$  liegt. Diese Temperaturen verdeutlichen, dass

die Nanomodule 1-MI weniger gerne abgeben als die Mikromodule. Ähnliches stellte sich schon für die 1-MI-Freisetzungsrates aus den Modulen während der L25-Lagerung von  $EP_{\mu\text{-mod}}$ ,  $EP_{n\text{-mod}}$  und  $EP^*_{n\text{-mod}}$  heraus (Abschn. 5.3.3)

- (3)  $EP^*_{n\text{-mod}}$  besitzt eine ähnliche Wärmestromkurve wie  $EP_{n\text{-mod}}$ , außer dass die gesamte Vernetzungswärme wegen nicht durchgeführter Vorpolymerisation größer ist als die des  $EP_{n\text{-mod}}$ .

Tab. 6-3.  $T_A$  und  $t_{max}$  im 2. Heizlauf der beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}^{IR}$ [%]	$T_A$ [°C]	$T_{max}$ [°C]
$EP_{1\text{-MI}}$ aus Charge C	12	$64 \pm 10$	$141 \pm 1$
$EP_{\mu\text{-mod}}$ aus Charge C	11	$83 \pm 5$	$146 \pm 2$
$EP_{n\text{-mod}}$ aus Charge D	12	$100 \pm 3$	$149 \pm 1$
$EP^*_{n\text{-mod}}$	0	$104 \pm 6$	$150 \pm 1$

Die Abb. 6-40 und 6-41 zeigen die IR-Spektren von  $EP_{1\text{-MI}}$ ,  $EP_{\mu\text{-mod}}$ ,  $EP_{n\text{-mod}}$  und  $EP^*_{n\text{-mod}}$  in ausgehärtetem Zustand mit folgendem Befund:

**Die Mikro- und Nanomodule, die Vorpolymerisation und die Charge nehmen keinen qualitativen Einfluss auf den ausgehärteten Zustand,** weil die Spektren qualitativ gleich sind, abgesehen von der modulverursachten Bande der (Si-O)-Streckschwingung von  $1060\text{ cm}^{-1}$  bis  $1140\text{ cm}^{-1}$ .

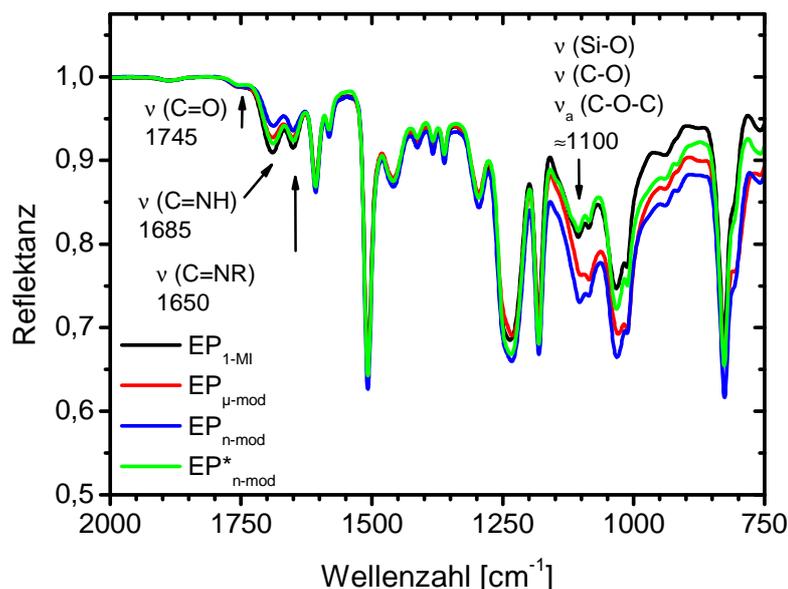


Abb. 6-40. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums von  $EP_{1\text{-MI}}$ ,  $EP_{\mu\text{-mod}}$ ,  $EP_{n\text{-mod}}$  und  $EP^*_{n\text{-mod}}$

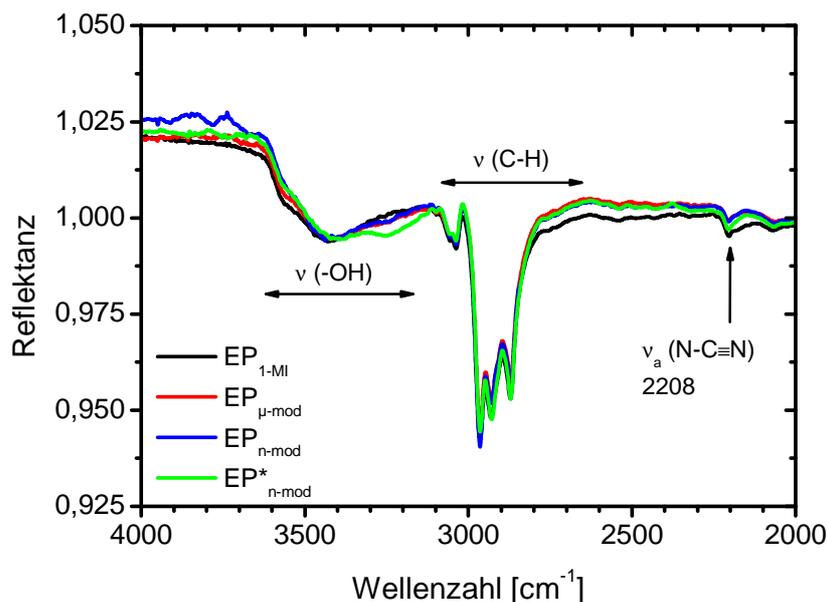


Abb. 6-41. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP<sup>\*</sup><sub>n-mod</sub>

Quantitativ gesehen, weisen die Banden von EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP<sup>\*</sup><sub>n-mod</sub> bei 1650 cm<sup>-1</sup>, 1685 cm<sup>-1</sup> und 1745 cm<sup>-1</sup> keine Intensitätsunterschiede auf (Abb. 6-42). **Folglich beeinflussen weder die Mikro- und Nanomodule noch die Charge oder die Vorpolymerisation die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen im ausgehärteten Zustand.** Jedoch besteht ein Unterschied zu EP<sub>1-MI</sub>, wo die betreffenden Banden stärker ausgeprägt sind. Dies bedeutet aber, dass während der chemischen Vernetzung mehr nitrilgruppenbeteiligte Reaktionen (Abschn. 6.1.4) im EP<sub>1-MI</sub> ablaufen, was nur möglich ist, wenn mehr DDA gelöst wird. Schaut man sich dazu den Verlauf der Bande der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> und der Nitrilbande 2172 cm<sup>-1</sup> an (Abb. 6-43), bestätigt sich diese Schlussfolgerung, weil das Intensitätsmaximum der beiden Banden für EP<sub>1-MI</sub> größer ausfällt als für EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP<sup>\*</sup><sub>n-mod</sub>. Verantwortlich dafür ist die von Anfang an größere Menge des freien 1-MI im EP<sub>1-MI</sub>, die für ein rascheres Auflösen des DDA und damit für ein häufigeres Ablaufen von Epoxid-Amin-, Epoxid-Imin- und Nitril-OH-Reaktionen sorgt als die niedrigere Menge des 1-MI, welches in EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP<sup>\*</sup><sub>n-mod</sub> stetig aus den Modulen freigesetzt wird. Als Maß für die Beschleunigung der Vernetzung des EP<sub>1-MI</sub> gegenüber der Vernetzung von EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP<sup>\*</sup><sub>n-mod</sub> dienen die Zeitpunkte des vollständigen Verbrauchs funktioneller Gruppen in Tab. 6-4. Es besteht kein Unterschied zwischen EP<sub>n-mod</sub> und EP<sup>\*</sup><sub>n-mod</sub>, so dass die Vorpolymerisation aus Sicht der IRS keinen Einfluss auf die chemische Vernetzung ausübt.

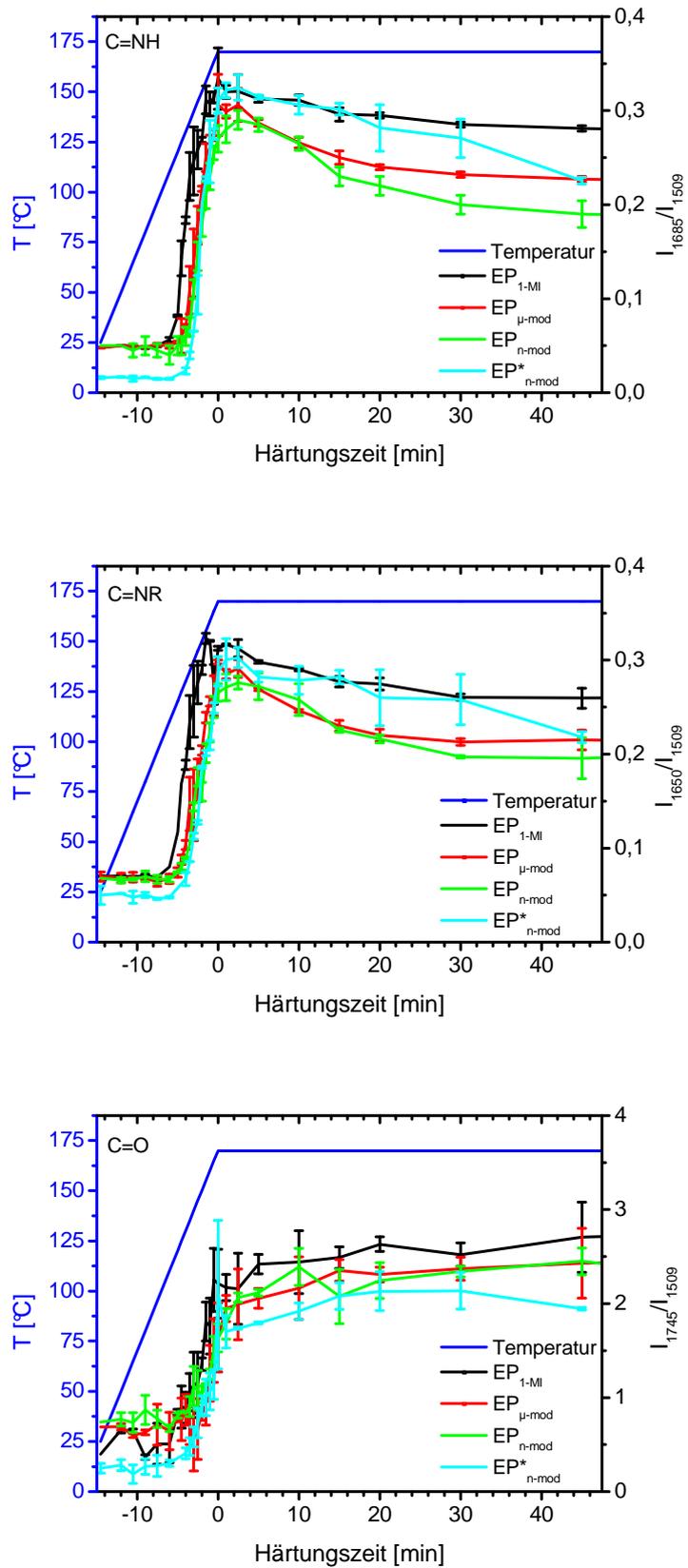


Abb. 6-42. Quantitative Auswertung der Spektren von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> während der Vernetzung: Normierte Intensität der ν(C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> (oben), der (C=NR)-Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> (Mitte) und der Carbonylbande bei 1745 cm<sup>-1</sup> (unten)

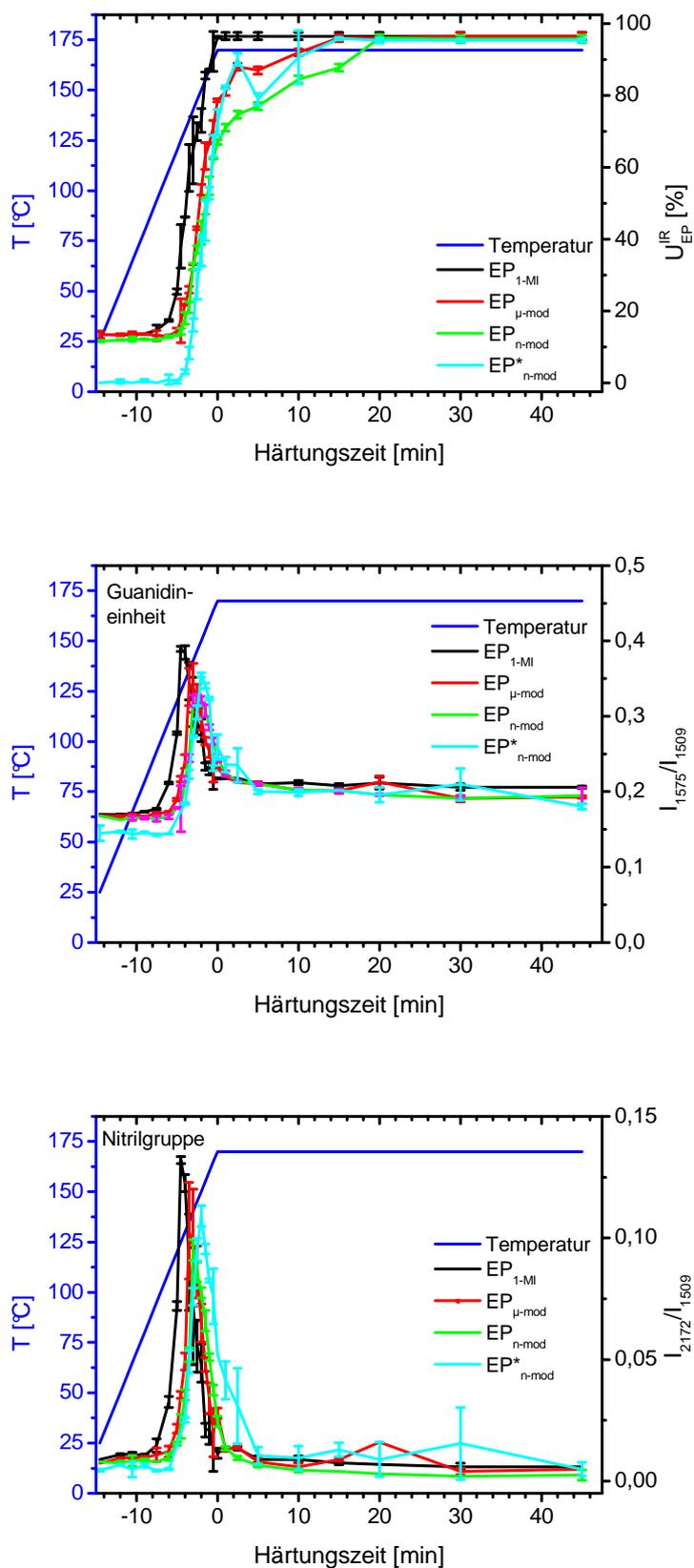


Abb. 6-43. Quantitative Auswertung der Spektren von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> während der Vernetzung: Spektroskopischer Oxiranumsatz (oben), normierte Intensität der Bande der Guanidineinheit bei 1575 cm<sup>-1</sup> (Mitte) und normierte Intensität der Nitrilbande bei 2172 cm<sup>-1</sup> (unten)

Tab. 6-4. Härtezeit bei 170 °C bis zum vollständigen, spektroskopischen Umsatz einer funktionellen Gruppe (Oxiranring, Guanidineinheit und Nitrilgruppen)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	Oxiranring	Guanidineinheit	-C≡N
	[min]	[min]	[min]
EP <sub>1-MI</sub>	0	0	5
EP <sub>μ-mod</sub>	15 – 20	2,5 – 5	5
EP <sub>n-mod</sub>	15 – 20	2,5 – 5	5
EP* <sub>n-mod</sub>	15 – 20	5 – 10	5 - 10

Der spektroskopische Oxiranumsatz in EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> startet wegen der Menge des freien bzw. freigesetzten 1-MI bei unterschiedlichen Temperaturen. Im EP<sub>1-MI</sub> reagieren Oxiranringe schon ab etwa 90 °C, während sie sich im EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> erst ab 110 °C und im EP\*<sub>n-mod</sub> sogar erst ab 120 °C umsetzen (Tab. 6-5). Das Auflösen des DDA beginnt im EP<sub>1-MI</sub> mit freiem 1-MI schon ab 90 °C und ereignet sich in EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> mit mikrozeolith- bzw. nanozeolithverkapseltem 1-MI erst bei 110 °C bzw. Diese Temperaturen liegen im Vergleich mit der kalorisch bestimmten  $T_A$  als Beginn der Wärme-freisetzung höher, was anzeigt, dass die DSC empfindlicher ist als die IRS.

Tab. 6-5. Temperatur des Beginns von spektroskopischem Oxiranumsatz und Lösen des DDA (nachgewiesen durch den Anstieg der Guanidin- und der Nitrilbande) im Vergleich zum Beginn der Wärmefreisetzung ( $T_A$ )

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	Oxiranring	Guanidineinheit	-C≡N	$T_A$
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
EP <sub>1-MI</sub>	90	90	90	64 ± 10
EP <sub>μ-mod</sub>	110	110	110	83 ± 5
EP <sub>n-mod</sub>	110	110	110	100 ± 3
EP* <sub>n-mod</sub>	120	110	110	104 ± 6

**Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass effizientes Aushärten von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen sowohl mit Mikro- als auch mit Nanomodulen möglich ist.** Die Mikro-module setzen 1-MI ab etwa 83 °C frei, während die Nanomodule dies erst ab etwa 100 °C tun. 1-MI startet und katalysiert die chemische Vernetzung derart, dass spätestens 20 min nach dem Erreichen der Aushärtungstemperatur von 170 °C alle anfangs vorliegenden, funktionellen Gruppen verbraucht sind. Abgesehen von der 1-MI-Freisetzungstemperatur, vernet-

zen  $EP_{\mu\text{-mod}}$ ,  $EP_{n\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}^*$  ähnlich. Ihr ausgehärteter Zustand ist, von den funktionellen Gruppen her gesehen, gleich, unterscheidet sich aber von dem des  $EP_{1\text{-MI}}$ , dessen Netzwerkbildung bei Erreichen der Aushärtungstemperatur schon fast abgeschlossen ist.

Um die Veränderung der molekularen Beweglichkeit während der chemischen Vernetzung abzubilden, wird die DES benutzt. Die Abb. 6-44 bis 6-45 zeigen die repräsentativen  $\varepsilon'(t)|_{f=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=\text{const}}$ -Kurven des ersten Heizlaufes der DES-Temperaturabstufung des  $EP_{1\text{-MI}}$ .

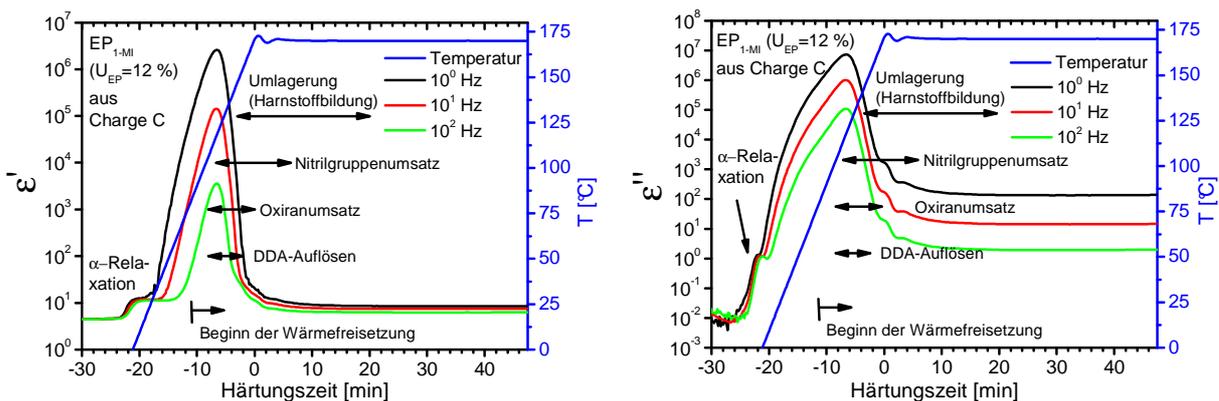


Abb. 6-44.  $\varepsilon'(t)|_{f=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=\text{const}}$ -Messkurven des  $EP_{1\text{-MI}}$  (Charge C) für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz in Gegenüberstellung mit den Vorgängen der Vernetzung

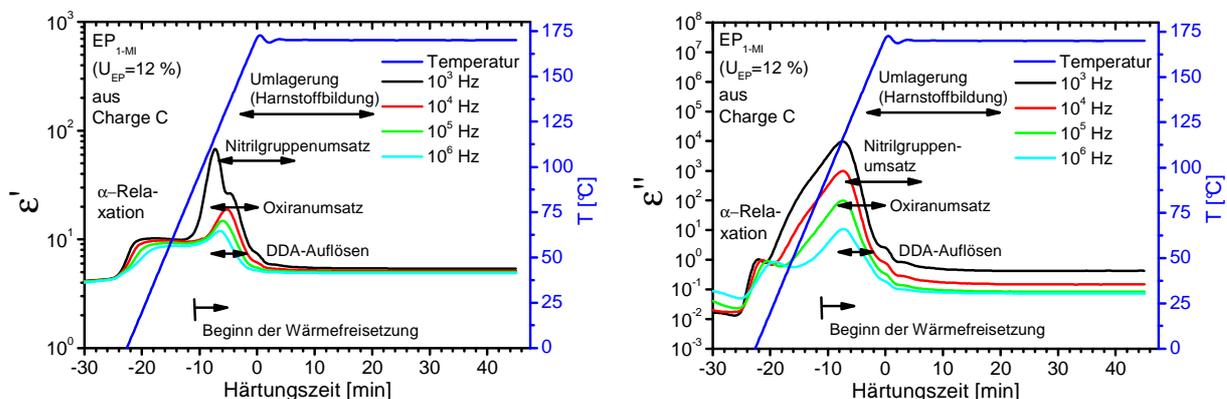


Abb. 6-45.  $\varepsilon'(t)|_{f=\text{const}}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=\text{const}}$ -Messkurven des  $EP_{1\text{-MI}}$  (Charge C) für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz in Gegenüberstellung mit den Vorgängen der Vernetzung

Nach dem dynamischen Glasübergang ( $\alpha$ -Relaxation) erkennt man mit niedrigen und mittleren Frequenzen ein bei  $116^\circ\text{C}$  erscheinendes  $\varepsilon'$ -Maximum, das bis in die Größenordnung von  $10^6$  geht. Passend zum  $\varepsilon'$ -Maximum erkennt man mit allen Frequenzen ein bei  $115^\circ\text{C}$  erscheinendes  $\varepsilon''$ -Maximum, das ebenfalls bis in die Größenordnung von  $10^6$  reicht.

Solche Ergebnisse sind in der Fachliteratur nur von Z. N. Sanjana dokumentiert [173]. Er / sie untersucht mittels DES-verwandter Mikrodielektrometrie ein aramidfasergefülltes Epoxid-

DDA-Reaktivsystem aus zwei Epoxidharzen (bromiert und unbromiert), DDA und BDMA (Einarbeiten der Aramidfasern durch Lösen des Reaktivsystems in einer Methylglycol-Aceton-Mischung und anschließendes Trocknen bei 150 °C für fünf Minuten) hinsichtlich der Härtung bei 180 °C (Heizrate: 2 K / min). Dabei findet er / sie während des Aufheizens ebenfalls ein  $\varepsilon'$ -Maximum und ein  $\varepsilon''$ -Maximum mit ähnlich hohen Werten. Er / Sie führt den Befund einzig auf Dipolpolarisation, ionische Leitfähigkeit und Elektrodenpolarisation zurück. Das dielektrische Verhalten des kristallinen DDA wird nicht in Betracht gezogen, obwohl der Beweis fehlt, dass das DDA beim Trocknen der Lösung aus Reaktivsystem und Methylglycol-Aceton-Mischung nicht wieder kristallisiert. Denn an der Grenzfläche von EP<sub>1-MI</sub>-Matrix und DDA kommt es zur **Grenzflächenpolarisation**, weil das unterschiedliche, dielektrische Verhalten beider Phasen eine Differenz der elektrischen Feldstärke hervorruft, die die Orientierung der Dipole erzwingt. Ebenso führt die unterschiedliche Beweglichkeit der Ladungsträger in den beiden Phasen zur Ansammlung von Ladungsträgern an der Grenzfläche und damit zu einem weiteren Betrag zur Grenzflächenpolarisation.

Dass die Grenzflächenpolarisation einen größeren Beitrag leistet als die von *Sanjana* [173] diskutierte Elektrodenpolarisation, verdeutlicht die Gesamtgröße der EP-DDA-Grenzflächen in Höhe von 287 cm<sup>2</sup> pro Gramm EP<sub>1-MI</sub>. Dieser Wert ist berechnet für DDA-Agglomerate mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm (Abschn. 3.3) unter der Annahme, dass sich DDA ( $\rho_{DDA} = 1,4 \frac{g}{cm^3}$ ) während der Vorpolymerisation gar nicht lösen würde. Dagegen misst die Gesamtgröße der Grenzflächen von Elektrode und Probe nur 4,52 cm<sup>2</sup>.

Untersuchungen von *O. Devriendt* zeigen, dass das  $\varepsilon''$ -**Maximum hauptsächlich von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit verursacht** wird [142]. Dabei beweisen umfangreiche Berechnungen und die  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven des DGEBA (Abschn. 9.3.1), dass der Beitrag der Leitfähigkeit aller von DGEBA und DDA stammenden Ionen um einige Größenordnungen zu klein ist, um den leitfähigkeitsbedingten Anstieg der  $\varepsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven zu erklären.

Als eine weitere mögliche Ursache sowohl für das  $\varepsilon'$ -Maximum als auch für das  $\varepsilon''$ -Maximum sind **Kristalldefekte** aufzuführen, die die elektronische Struktur stören und somit für unterschiedlich geladene Kristalloberflächen sorgen können. Ebenso könnte sich kristallines DDA **wie ein organischer Halbleiter** verhalten, so wie *M. M. Sallam et al.* es auch für den strukturell verwandten Harnstoff finden [141]. Dadurch könnten sich bei der Heißhärtung ausreichend viele Elektronen im DDA frei bewegen, bei angelegtem elektrischem Wechselfeld von einer Seite eines DDA-Agglomerats zur anderen wandern und somit als **elektronische Leitfähigkeit des DDA** einen Beitrag in den  $\varepsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven leisten. Natürlich könnten die Elektronen des DDA auch ins DGEBA übertreten, die geringe **elektronische Leitfähigkeit des DGEBA** verstärken und einen zusätzlichen Beitrag in den  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Messkurven bewirken. Die halbleitende Eigenschaft des DDA riefte zusammen mit der durch Temperaturerhöhung gestiegenen Beweglichkeit auch starke **Grenzflächen- und Elektro-**

**denpolarisation** hervor, die zu dem zu  $\varepsilon'$ -Maximum führenden Anstieg der  $\varepsilon'(t)|_{f=const}$ -Messkurven beitragen. In diesem Zusammenhang könnte noch das in diesem Zeitbereich stattfindende Auflösen des DDA (Abb. 6-44 und 6-45) eine Rolle spielen. Denn das **Herauslösen einzelner DDA-Moleküle aus dem Kristall stört dessen elektronische Struktur und verschiebt ständig die Lage der Grenzfläche**, was den Beitrag der elektronischen Leitfähigkeit und der Grenzflächenpolarisation verstärken könnte. Aus diesem Grunde sollte in zukünftigen Untersuchungen neben der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des DDA auch das Auflösen des DDA näher untersucht werden. Eine weitere Ursache könnte auch in den Reaktionen selbst liegen, da beim Ablaufen jeder Reaktion Elektronen und Protonen wandern.

Dass das  $\varepsilon'$ - und das  $\varepsilon''$ -Maximum mit dem DDA-Auflösen und den chemischen Reaktionen verknüpft sind, verdeutlicht sich, wenn man die DES-Untersuchung der chemischen Vernetzung des EP<sub>1-MI</sub> (Abb. 6-44 und 6-45) mit der des EP (Abb. 6-46 und 6-47) vergleicht. EP wird hier stellvertretend für EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP <sub>$n$ -zeo</sub> betrachtet, die ähnliches dielektrisches Verhalten aufweisen (Abschn. 9.3.2).

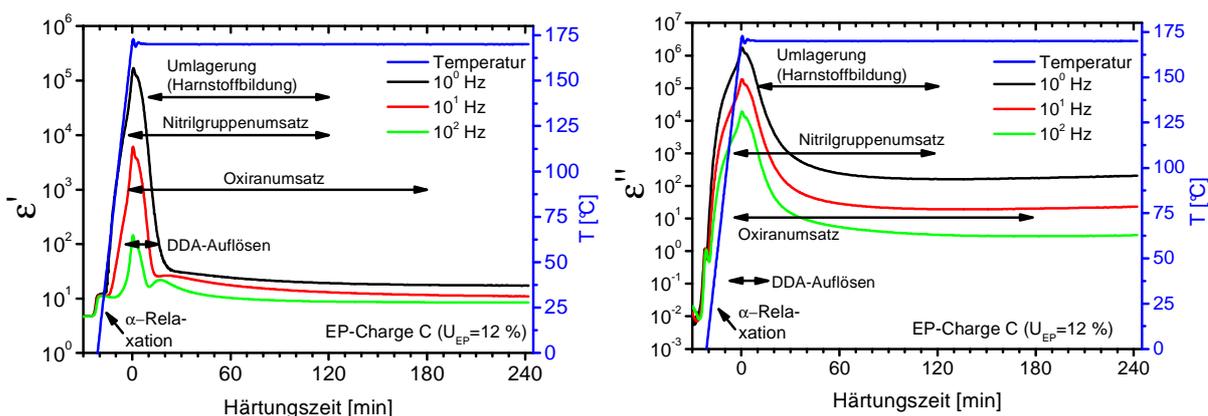


Abb. 6-46.  $\varepsilon'(t)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven der Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz in Gegenüberstellung mit den Vorgängen der Vernetzung

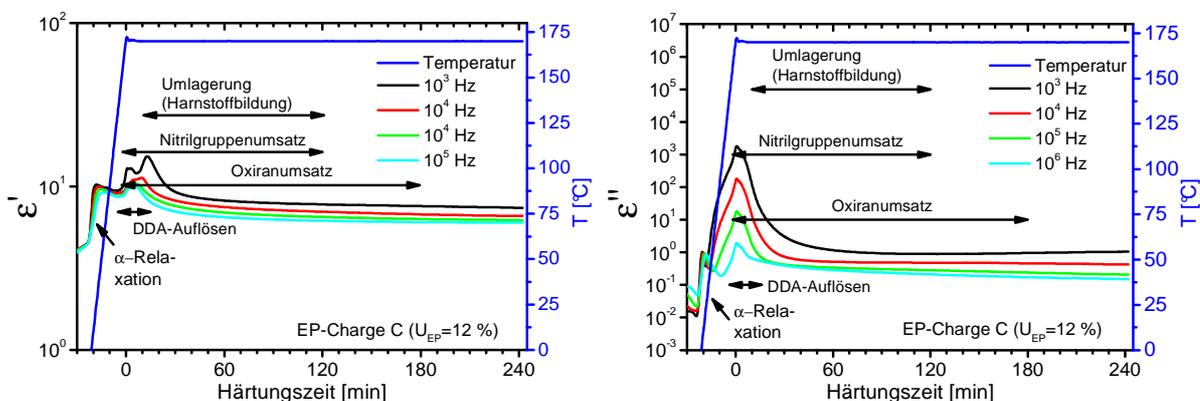


Abb. 6-47.  $\varepsilon'(t)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven der Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz in Gegenüberstellung mit den Vorgängen der Vernetzung

Der Vergleich der DES-Untersuchung von EP und EP<sub>1-MI</sub> veranschaulicht, dass das  $\epsilon'$ -Maximum und das  $\epsilon''$ -Maximum im EP<sub>1-MI</sub> wegen der 1-MI-Anwesenheit schon während des Aufheizens auftreten. Ausgehend von dieser beobachteten und diskutierten Verknüpfung von DDA-Auflösen, chemischer Vernetzung und dielektrischem Verhalten, kann aus der Lage des  $\epsilon''$ -Maximums die chemische Vernetzung von EP<sub>1-MI</sub> (Abb. 6-44 und 6-45), EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> (Abb. 6-48 bis 6-51) näher beschrieben werden. **So verzögert die Verkapselung des 1-MI in Zeolithen die chemische Vernetzung, weil das  $\epsilon''$ -Maximum des EP<sub>1-MI</sub> bei 115 °C auftritt und das  $\epsilon''$ -Maximum des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> bzw. des EP<sub>n-mod</sub> erst bei 127 °C bzw. 128 °C erscheint, passend zum Beginn des Oxiransatzes und des DDA-Auflösens bei EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> (Tab. 6-4).**

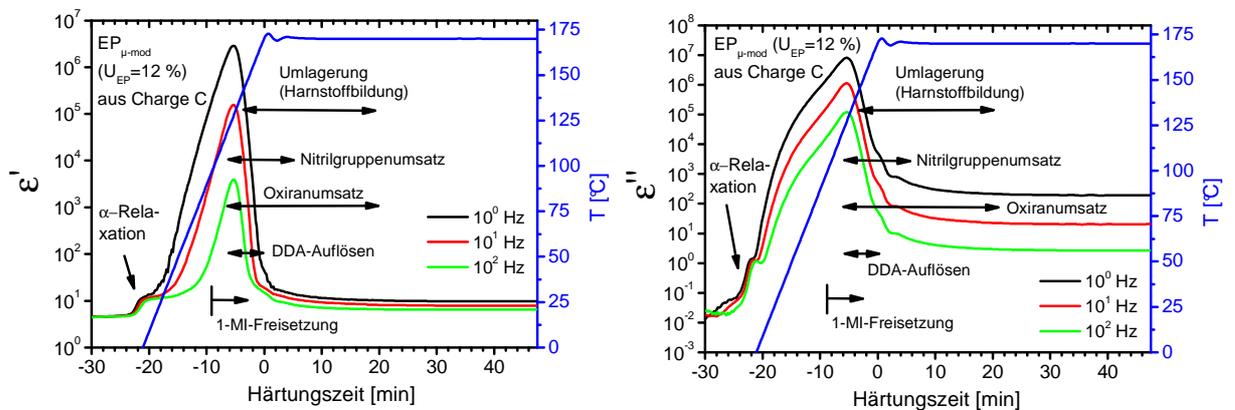


Abb. 6-48.  $\epsilon'(t)|_{f=const}$ - und  $\epsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> aus Charge C für 10<sup>0</sup> Hz, 10<sup>1</sup> Hz und 10<sup>2</sup> Hz

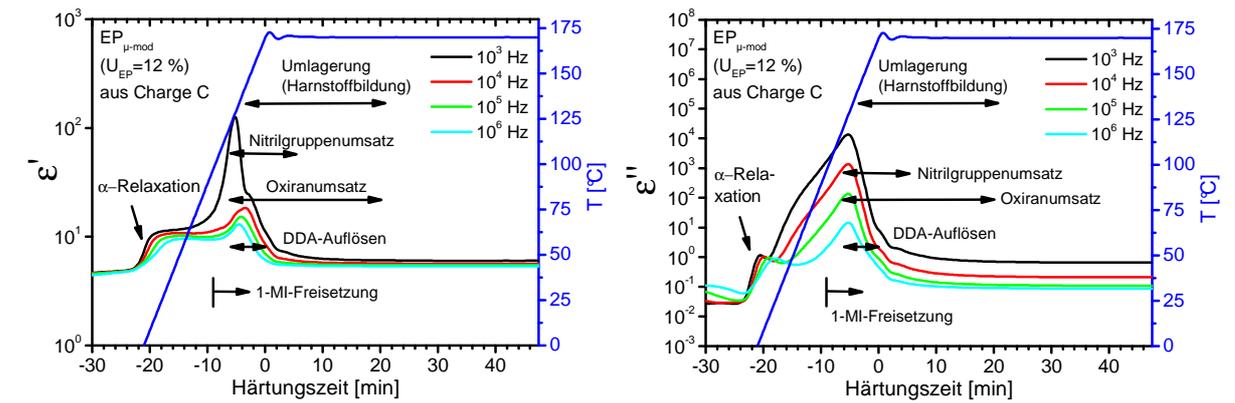


Abb. 6-49.  $\epsilon'(t)|_{f=const}$ - und  $\epsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> (Charge C) für 10<sup>3</sup> Hz, 10<sup>4</sup> Hz, 10<sup>5</sup> Hz u. 10<sup>6</sup> Hz

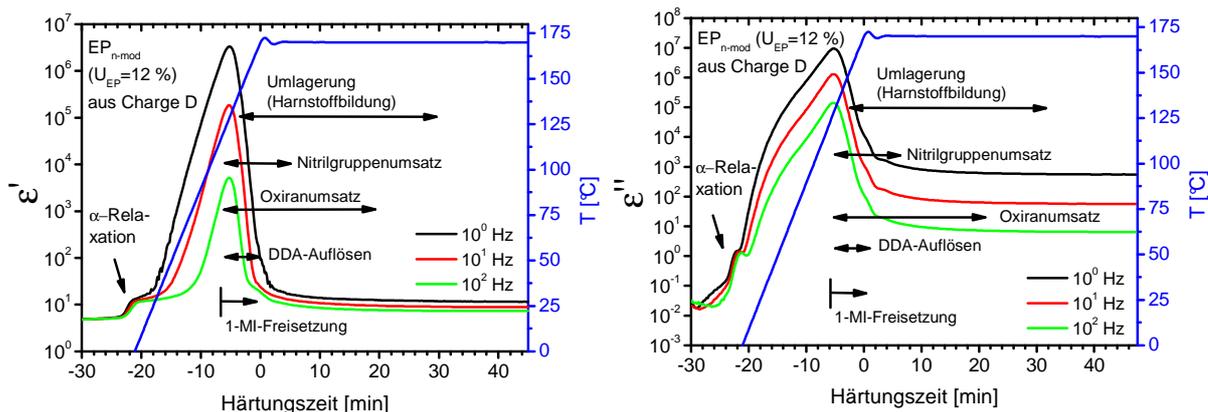


Abb. 6-50.  $\varepsilon'(t)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven des  $EP_{n-mod}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

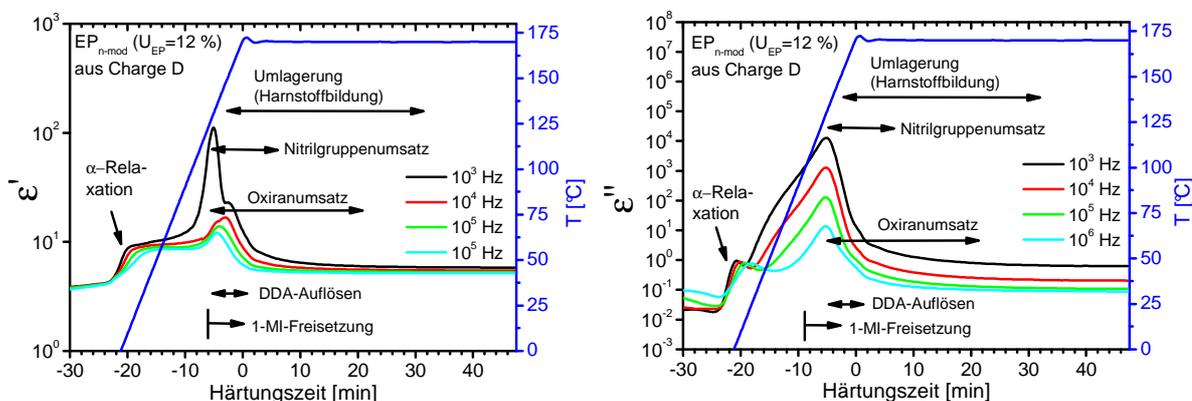


Abb. 6-51.  $\varepsilon'(t)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(t)|_{f=const}$ -Messkurven des  $EP_{n-mod}$  (Charge D) für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz u.  $10^6$  Hz

Mit fortschreitender Vernetzung steigt die Viskosität der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme an, die Beweglichkeit der freien Ladungsträger sinkt, und deren Ansammlung um DDA-Agglomerate wird erschwert, was für die Abnahme der Elektroden- und Grenzflächenpolarisation sorgt. Auch die recht frühe Ausbildung der *DGEBA-DDA-Interphase* um DDA-Agglomerate und -Aggregate beeinträchtigt die elektronische und ionische Leitfähigkeit und somit auch die Grenzflächenpolarisation erheblich. Abgesehen von ihrer niedrigen, molekularen Beweglichkeit, unterbindet sie nämlich das weitere Auflösen des DDA, so dass die oben diskutierten möglichen Folgen für das dielektrische Verhalten ausbleiben. In den Messkurven äußern sich diese gesamten Veränderungen durch einen steilen Abfall beider Werte nach dem  $\varepsilon'$ -Maximum und dem  $\varepsilon''$ -Maximum ( $EP_{1-MI}$ ,  $EP$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$ : Abb. 6-44 und 6-51, andere EP-Modellsysteme: Abschn. 9.3.2). Dieser Abfall bestimmt für EP (und auch für  $EP_{\mu-zeo}$  und  $EP_{n-zeo}$ ) die ersten 30 Minuten der Härtingszeit und ist für  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  schon vor dem Erreichen der Aushärtungstemperatur von  $170\text{ °C}$  abgeschlossen.

Danach erhöht die weitere Vernetzung die Netzwerkknotendichte, die sterische Behinderung und die Packungsdichte und führt zur Ausbildung nebenvalenter Wechselwirkungen. Die dafür verantwortlichen Reaktionen in EP, EP<sub>μ-zeo</sub>, EP<sub>n-zeo</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> sind Epoxid-Amin-, Epoxid-Imin-, (basenkatalysierte) Epoxid-OH- und Nitril-OH-Reaktionen (Abschn. 6.1.2 und 6.1.3). Dagegen läuft die weitere Vernetzung des EP<sub>1-MI</sub> ausschließlich über Nitril-OH-Reaktionen (Abschn. 6.1.2), da die Oxiranringe schon bei Erreichen der Aushärtungstemperatur verbraucht sind. Nach dem vollständigen Umsatz aller Nitrilgruppen im EP<sub>1-MI</sub> kann sich die Netzwerkknotendichte nicht weiter erhöhen. Trotzdem sinken die  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Werte, was darauf hindeutet, dass die Umlagerung unsubstituierter Imidoestergruppen zu Harnstoffgruppen die molekulare Beweglichkeit weiter einschränkt. Passend zum Zeitpunkt des vollständigen Verbrauchs funktioneller Gruppen im EP, EP<sub>μ-zeo</sub>, EP<sub>n-zeo</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> erreichen  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  einen konstanten Endwert (EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>: 120 min - 180 min, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> 15 min - 20 min). Im EP<sub>1-MI</sub> werden  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  konstant, wenn auch die Umlagerung nach 20 min Härtingszeit nicht mehr abläuft.

## 6.2.4 Zusammenfassung

**Mikro- und Nanomodule veranlassen das effiziente Aushärten von EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub>.** Diese Wirkung beruht einzig auf der 1-MI-Freisetzung (Mikromodule ab 83 °C, Nanomodule ab 100 °C), denn **die Mikro- und Nanozeolithe beeinflussen die chemische Vernetzung nicht** (gleiches Vernetzungsverhalten von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>). Das aus Modulen freigesetzte 1-MI führt zu rascher Netzwerkbildung, weil es das Lösen des DDA sowie die Epoxid-Amin- und die Nitril-OH-Reaktionen beschleunigt. Es erreicht dadurch, dass alle anfangs vorliegenden funktionellen Gruppen (Oxiranringe, Amino- und Nitrilgruppen) spätestens 20 min nach Erreichen der Aushärtungstemperatur von 170 °C verbraucht sind. Dazu passend, setzen EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> keine Reaktionswärme mehr frei, und ihre  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Werte erreichen einen konstanten Endwert.

**Die ausgehärtete Matrix von EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> enthält qualitativ und quantitativ die gleichen, vom DDA abstammenden Grundbausteine (Abschn. 6.1.3).** Sie unterscheidet sich jedoch von der ausgehärteten Matrix des EP<sub>1-MI</sub>, weil die von Anfang an größere Menge des freien 1-MI im EP<sub>1-MI</sub> für ein verstärktes DDA-Lösen und damit für ein häufigeres Vorkommen der vom DDA abstammenden Grundbausteine im EP<sub>1-MI</sub> sorgt als die geringe Menge des aus Modulen freigesetzten 1-MI.

Die Schlussfolgerung lautet:

**Die zur Heißhärtung notwendige Temperaturerhöhung überwindet alle Barrieren der Module und der DDA-Partikel gegen die chemische Vernetzung (Abschn. 5.3.5). Sie „schaltet“ das Verhalten von EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> von „reaktionsträge“ auf „effizient aushärtend“.**

### 6.3 Eigenschaften des ausgehärteten Zustandes

Dieser Abschn. widmet sich den **kalorischen und dielektrischen Eigenschaften der ausgehärteten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme** EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-zeo</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub>. Zusätzlich wird ausgehärteter EP\*<sub>n-mod</sub> kalorisch untersucht. Auf diese Weise werden die **Struktur und Eigenschaften** verknüpft.

#### 6.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> besitzen in der ersten Charakterisierung drei Glasübergänge (Abb. 6-52, Tab. 6-6), den ersten ( $T_{g1}$ ) bei 122 °C, den zweiten ( $T_{g2}$ ) bei 156 °C und den dritten ( $T_{g3}$ ) bei 186 °C (Mittelwerte), wobei der erste Glasübergang in 25 % der Fälle fehlt. **Eine Abhängigkeit dieser Glasübergänge von der Charge und von Mikro- und Nanozeolithen besteht nicht.** Mehrere Glasübergänge deuten auf strukturelle Inhomogenität hin, wofür Netzwerkbereiche mit unterschiedlicher Knoten- und / oder Packungsdichte verantwortlich sind. Mögliche Ursachen sind konkurrierende Vernetzungsreaktionen [169-172], die örtlich höhere Konzentration des gelösten DDA um DDA-Teilchen und die Ausbildung der DGEBA-DDA-Grenzschicht.

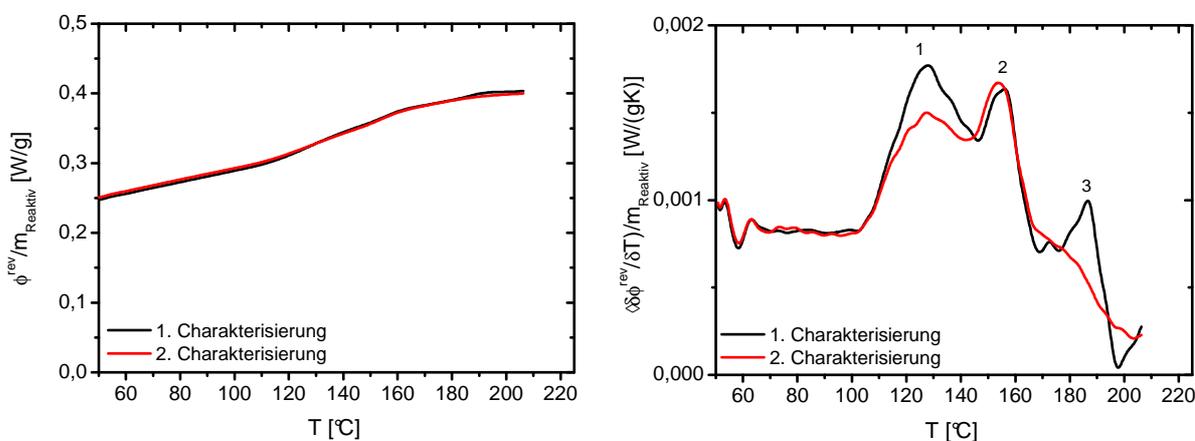


Abb. 6-52.  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$  und  $\left(\frac{\partial \phi^{rev}(T)}{\partial T}\right) / m_{Reaktiv}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung der Charge A

EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> zeigen auch in der zweiten Charakterisierung meistens drei Glasübergänge (Abb. 6-52, Tab. 6-7), den ersten ( $T_{g1}$ ) bei 122 °C, den zweiten ( $T_{g2}$ ) bei 154 °C und den dritten ( $T_{g3}$ ) bei 176 °C, wobei in 38 % bzw. 25 % der Fälle der erste bzw. der zweite Glasübergang fehlt. **Eine Abhängigkeit der Glasübergänge von der Charge und von Mikro- oder Nanozeolithen besteht nicht. Die erste Charakterisierung senkt den dritten Glasübergang um etwa 10 K** (vgl. Tab. 6-6 und 6-7).

Tab. 6-6. 1. Charakterisierung des EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> in ausgehärtetem Zustand: Glasübergangstemperaturen  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  und  $T_{g3}$  (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}$	$T_{g1}$	$T_{g2}$	$T_{g3}$
	[%]	[°C]	[°C]	[°C]
Charge A	15	125 ± 6	154 ± 4	185 ± 4
EP <sub>μ-zeo</sub> aus Charge A	15	114 ± 11	155 ± 6	182 ± 7
Charge B	11	129 ± 7	159 ± 7	190 ± 7
Charge C	12	---	155 ± 3	187 ± 1
Charge D	12	---	155 ± 9	183 ± 4
EP <sub>n-zeo</sub> aus Charge D	12	126 ± 7	159 ± 1	185 ± 6
Charge E	14	112 ± 6	158 ± 6	190 ± 1
EP <sub>n-zeo</sub> aus Charge E	14	123 ± 7	154 ± 7	182 ± 8

Tab. 6-7. 2. Charakterisierung des EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> in ausgehärtetem Zustand: Glasübergangstemperaturen  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  und  $T_{g3}$  (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}$	$T_{g1}$	$T_{g2}$	$T_{g3}$
	[%]	[°C]	[°C]	[°C]
Charge A	15	126 ± 4	154 ± 1	---
EP <sub>μ-zeo</sub> aus Charge A	15	114 ± 11	155 ± 6	178 ± 4
Charge B	11	124 ± 7	156 ± 7	179 ± 7
Charge C	12	---	155 ± 3	177 ± 3
Charge D	12	---	153 ± 7	176 ± 3
EP <sub>n-zeo</sub> aus Charge D	12	129 ± 8	155 ± 1	177 ± 3
Charge E	14	115 ± 7	152 ± 4	177 ± 4
EP <sub>n-zeo</sub> aus Charge E	14	126 ± 7	152 ± 7	---

**EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> weisen in der ersten Charakterisierung nur einen ausgeprägten Glasübergang auf** (Abb. 6-53, Tab. 6-8), der bei 172 °C (Mittelwert) erscheint. **Eine Abhängigkeit dieses Glasüberganges von der Charge und der Art des 1-MI-Vorkommens (frei oder aus Modulen freigesetzt) besteht nicht.** Durch Vergleich mit EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> (Abb. 6-52, Tab. 6-6) zeigt sich jedoch, dass freies oder aus Modulen

freigesetztes 1-MI die kalorischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt, indem es eine gleichmäßigere Matrix mit nur einem Glasübergang entstehen.

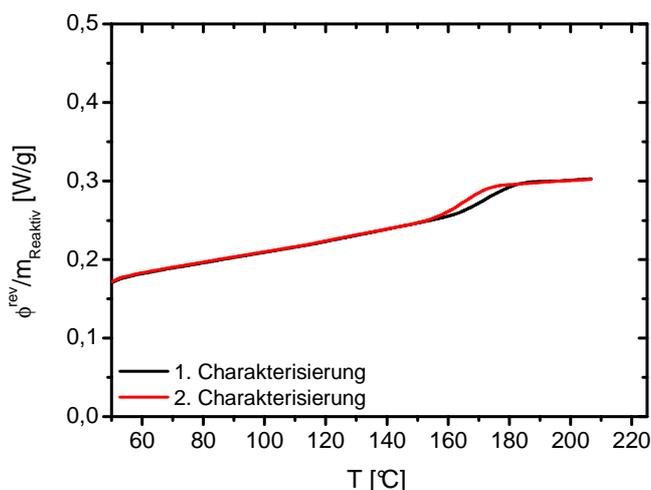


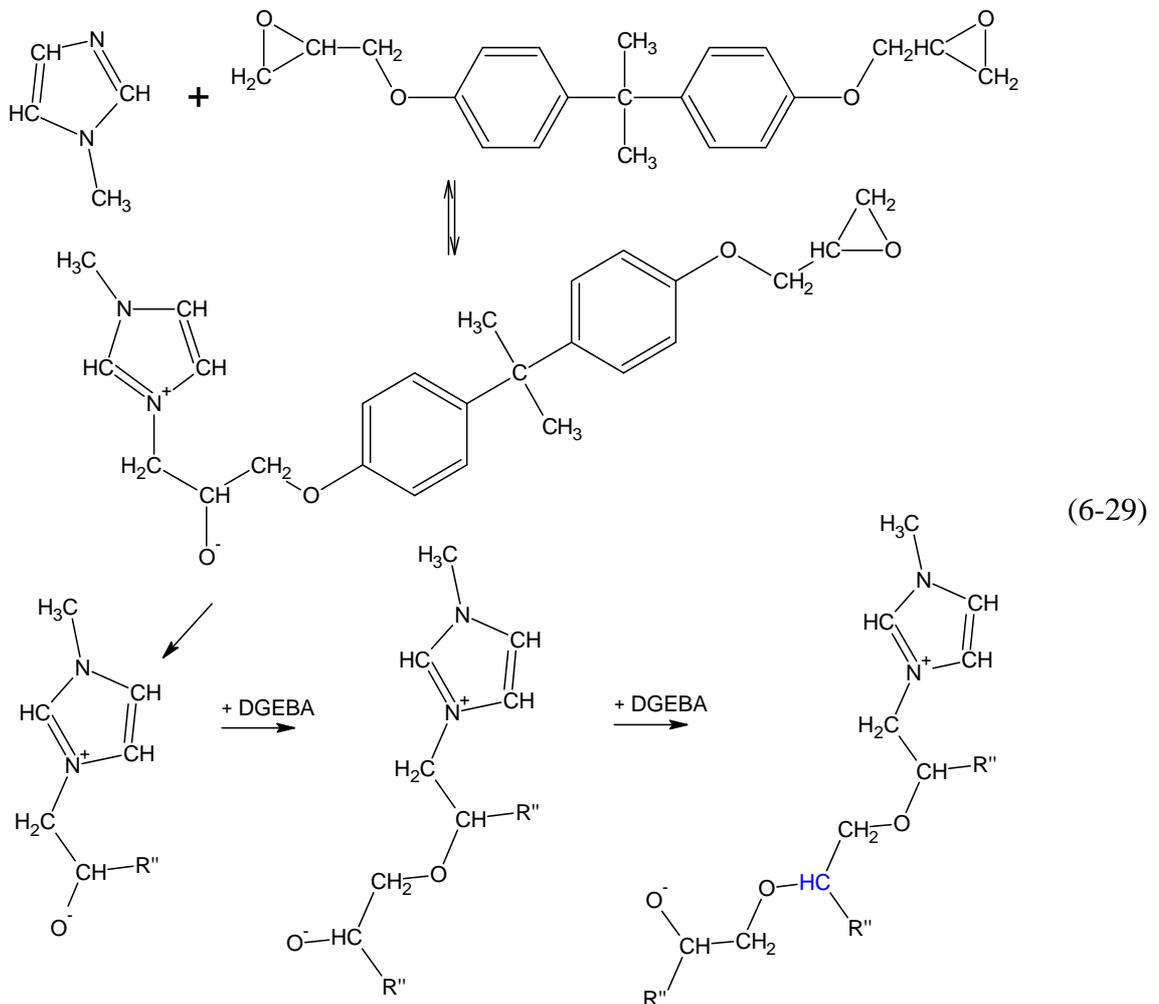
Abb. 6-53.  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge B

**EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> weisen auch in der zweiten Charakterisierung nur einen Glasübergang auf, der bei 164 °C erscheint und unabhängig ist von der Charge und der Art des 1-MI-Vorkommens (frei oder aus Modulen freigesetzt). Die erste Charakterisierung senkt den Glasübergang um etwa 8 K.**

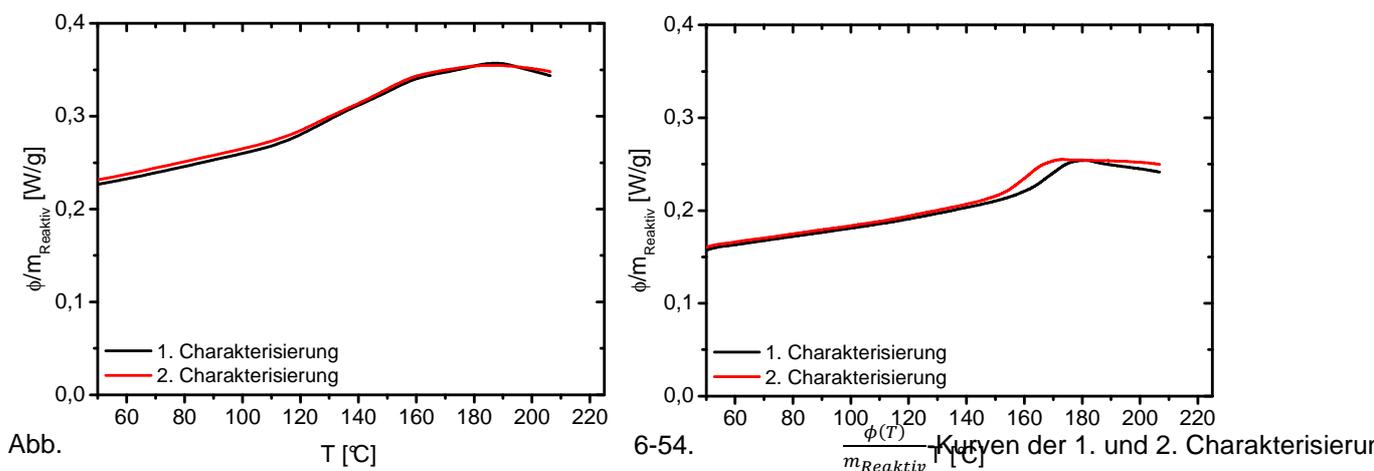
Tab. 6-8. 1. und 2. Charakterisierung des EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> in ausgehärtetem Zustand:  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  und  $T_{g3}$  (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}$ [%]	$T_g$	
		1. Char. [°C]	2. Char. [°C]
EP <sub>1-MI</sub> aus Charge B	11	173 ± 1	164 ± 1
EP <sub>μ-mod</sub> aus Charge B	11	178 ± 7	168 ± 7
EP <sub>1-MI</sub> aus Charge C	12	167 ± 6	160 ± 4
EP <sub>μ-mod</sub> aus Charge C	11	169 ± 4	162 ± 1
EP <sub>n-mod</sub> aus Charge D	12	173 ± 4	166 ± 7
EP <sub>n-mod</sub> aus Charge E	14	172 ± 4	164 ± 1
EP* <sub>n-mod</sub> aus Charge E	0	164 ± 4	154 ± 3

**EP\*<sub>n-mod</sub> zeigt in der ersten Charakterisierung nur einen Glasübergang, der bei 164 °C liegt und damit trotz des mit EP<sub>n-mod</sub> IR-spektroskopisch übereinstimmenden Netzwerkaufbaus um 8 K niedriger liegt als der des EP<sub>n-mod</sub>.** Damit zeigt sich, dass die Vorgeschichte, also vorpolymerisiert oder nicht, doch Einfluss nimmt auf das Netzwerk. Denn die DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 6-29) sind die einzigen Reaktionen, die zwischen 1-MI-Freisetzung und DDA-Lösen ablaufen können, weil im Gegensatz zu EP<sub>n-mod</sub> weder gelöstes, nicht reagiertes DDA noch reaktionsfähige Oligomere vorliegen. Aus diesem Grunde sind sie trotz der geringen Konzentration des freigesetzten 1-MI (< 0,006 mol / 100 g EP<sub>1-MI</sub>) solange von Bedeutung, bis genügend gelöstes DDA vorliegt. Die entstehenden 1 : 1-Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI reagieren durch Epoxid-Alkoholat-Reaktionen mit DGEBA weiter und vergrößern sich. Es bilden sich kettenförmige DGEBA-Homopolymere, die wegen ihrer durch Oxiranringe gegebenen Multifunktionalität dreidimensional ins Netzwerk eingefügt werden. Im Vergleich zu den aus DGEBA und DDA gebildeten Grundbausteinen (Abschn. 6.1.4) führt das Fehlen des DDA in dieser DGEBA-Sequenz zu geringerer Knotendichte und damit zur Absenkung der Glasübergangstemperatur. **In der zweiten Charakterisierung besitzt EP\*<sub>n-mod</sub> weiterhin nur einen Glasübergang, der bei 154 °C liegt. Die erste Charakterisierung senkt den Glasübergang um etwa 10 K.**



Die bisherige Ausführung zu den kalorischen Untersuchungen der ausgehärteten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme wirft die Fragen auf, warum der dritte Glasübergang von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> durch die erste Charakterisierung verschwindet, und warum der Glasübergang von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> sinkt. Zur Beantwortung dieser Fragen sind in der Abb. 6-54 die repräsentativen  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven der ersten und zweiten Charakterisierung des EP (stellvertretend für EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>, Abschn. 9.4) und des EP<sub>1-MI</sub> (stellvertretend für EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub>, Abschn. 9.4) dargestellt. Dabei zeigt sich der Beginn eines exothermen Ereignisses oberhalb des bei der höchsten Temperatur liegenden Glasüberganges, so dass das Netzwerk Veränderungen erleidet.



Um diese Veränderungen des Netzwerkes näher zu untersuchen, werden Standardproben zwischen Heizplatten gelegt und in Argon [Handschuhkasten mit Atmosphäre aus Ar 4.8: Ar  $\geq 99,998$  Vol-%, N<sub>2</sub>  $\leq 10$  ppmv, O<sub>2</sub>  $\leq 3$  ppmv, H<sub>2</sub>O  $\leq 4$  ppmv, CH<sub>4</sub>  $\leq 0,2$  ppmv, (CO + CO<sub>2</sub>)  $< 0,2$  ppmv] [175]) dem in Abschn. 2.1.7 beschriebenen Zeit-Temperatur-Programm der Heißhärtung unterworfen. Auf gleiche Weise werden die erste und gegebenenfalls auch die zweite Charakterisierung nachgestellt. Die anschließende IRS-Untersuchung liefert die dazugehörigen Spektren mit folgendem Befund:

**Die Spektren des EP zeigen neben einer leichten Intensitätsabnahme bei 1660 cm<sup>-1</sup> ein starkes Anwachsen der Bande bei 1745 cm<sup>-1</sup>** (Abb. 6-55 bis 6-57). Da aber nach der Aushärtung keine unsubstituierten Imidoestergruppen im EP vorkommen, kann diese Bandenzunahme nicht mit der Umlagerung unsubstituierter Iminoestergruppen zu Harnstoffgruppen (Gl. 6-20: Umlagerung von D2 zu E2', Gl. 6-22: Umlagerung von D zu E', Gl. 6-24: Umlagerung von C2 zu D, Gl. 6-27: Umlagerung von D zu E') erklärt werden

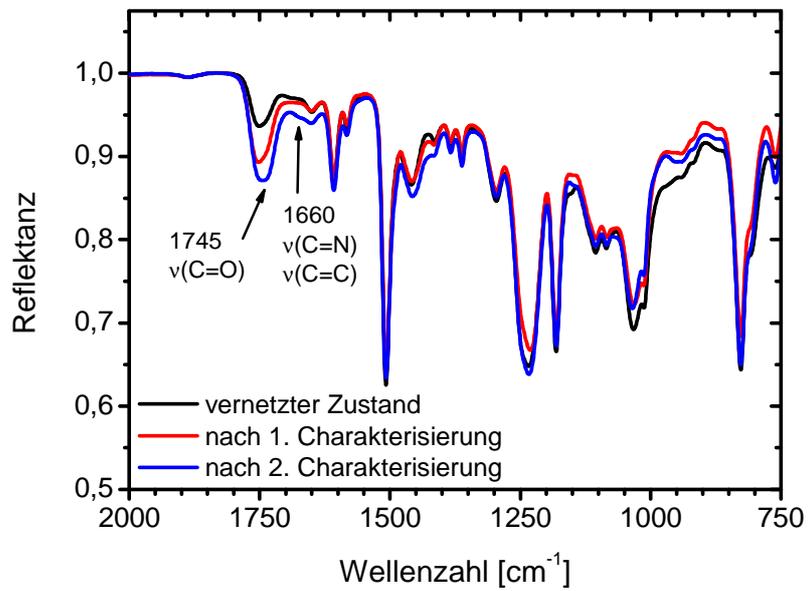


Abb. 6-55. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des ausgehärteten EP vor und nach der 1. Charakterisierung sowie nach der 2. Charakterisierung

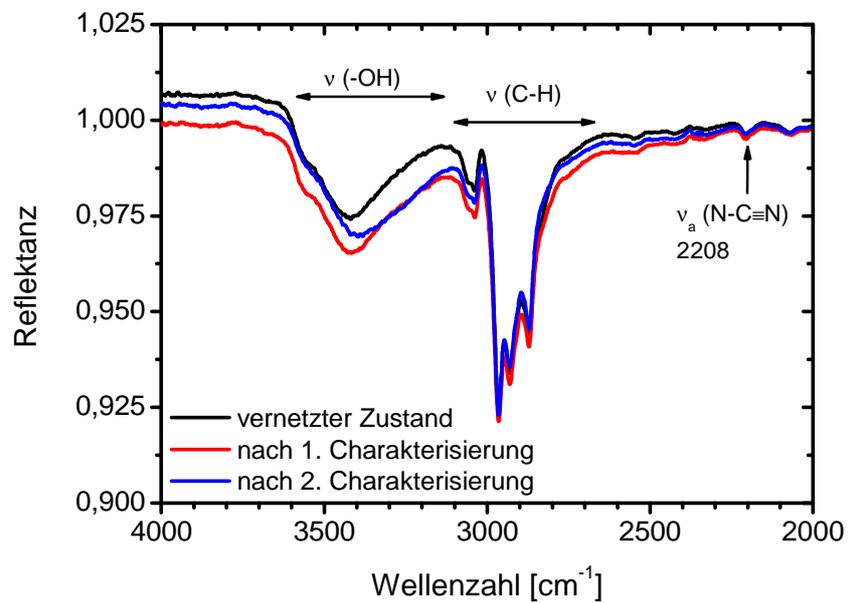


Abb. 6-56. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des ausgehärteten EP vor und nach der 1. Charakterisierung sowie nach der 2. Charakterisierung

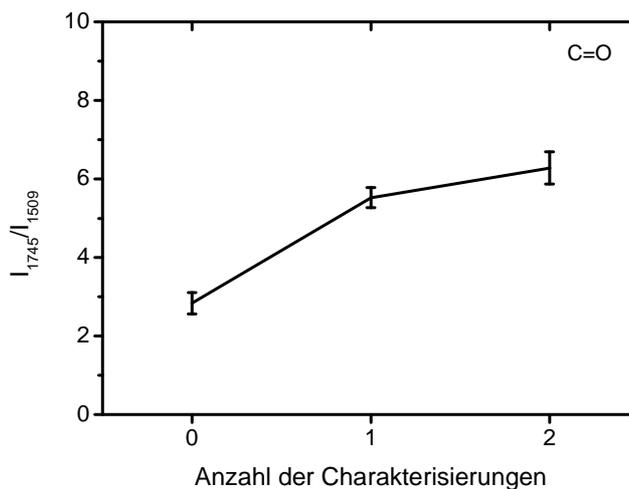


Abb. 6-57. Quantitative Auswertung der Spektren des ausgehärteten EP vor und nach der 1. Charakterisierung sowie nach der 2. Charakterisierung: Normierte Intensität der (C=O)-Bande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$

Mangels einer systemeigenen Reaktion und wegen der Ähnlichkeit der Bandenentwicklung zu der von A. Meiser beschriebenen Bandenentwicklung während der thermo-oxidativen Alterung kalthärtender Epoxidsysteme aus DGEBA und Diethylentriamin (DETA, CAS - Nr. 111-40-0) bei  $120\text{ °C}$  [116] ist von dem **Ablaufen thermo-oxidativer Reaktionen** auszugehen: Tertiäre Aminogruppen oxidieren zu instabilen Hydroxylaminen, während die radikalische Autoxidation die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoffatom (z.B. tertiäre Aminogruppe) oder zum Sauerstoffatom einer Ethergruppe in DGEBA-Einheiten angreift. Auf diese Weise werden Netzwerkknoten zerstört, und Segmentbrüche treten auf [116]. Beides zusammen erhöht die molekulare Beweglichkeit. Der von den thermo-oxidativen Reaktionen benötigte Sauerstoff ist in Spuren in der Argonatmosphäre des benutzten Handschuhkastens enthalten und wird vor allem über das in Luft hergestellte Reaktivsystem in die Proben eingeschleppt. Für den letzten Fall gibt es drei Quellen: Gelöst in der Matrix, adsorbiert an der Oberfläche und eingeschlossen in herstellungsbedingten Luftblasen in der Matrix. Dies trifft auch auf die in  $\text{N}_2$  5.0-Atmosphäre kalorisch charakterisierten Proben zu. Das Verschwinden des dritten Glasüberganges rührt demzufolge von der thermo-oxidativen Schädigung her.

**Die Spektren des EP<sub>1-MI</sub> und die quantitative Analyse zeigen eine Abnahme der Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  und ein starkes Anwachsen der Bande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$**  (Abb. 6-58 bis 6-60). Da nach der Aushärtung unsubstituierte Imidoestergruppen im EP<sub>1-MI</sub> vorkommen, werden diese Veränderungen von der oberhalb des Glasüberganges ablaufenden Umlagerung unsubstituierter Imidoestergruppen zu Harnstoffgruppen (Gl. 6-20: Umlagerung von D2 zu E2', Gl. 6-22: Umlagerung von D zu E', Gl. 6-24: Umlagerung von C2 zu D, Gl. 6-27: Umlagerung von D zu E') verursacht. Allerdings ist angesichts der im EP nachgewiesenen, thermo-oxidativen Reaktionen auch beim EP<sub>1-MI</sub> von einer solchen Schädigung während der Charak-

terisierungen auszugehen. Der Glasübergang in der zweiten DSC-Charakterisierung spiegelt somit die Folgen der Umlagerung und der thermo-oxidativen Schädigung des EP<sub>1-MI</sub> wider.

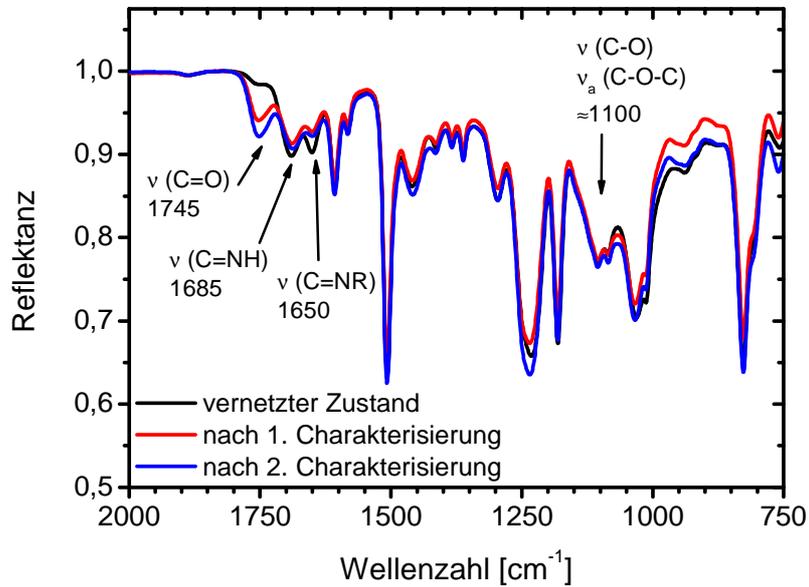


Abb. 6-58. Unterer Bereich des IR-ATR-Spektrums des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> vor und nach der 1. Charakterisierung sowie nach der 2. Charakterisierung

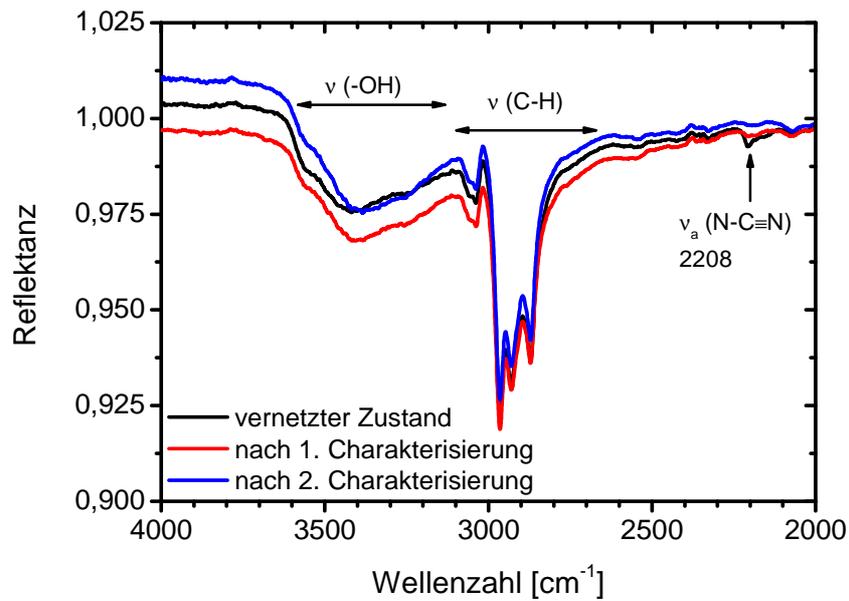


Abb. 6-59. Oberer Bereich des IR-ATR-Spektrums des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> vor und nach der 1. Charakterisierung sowie nach der 2. Charakterisierung

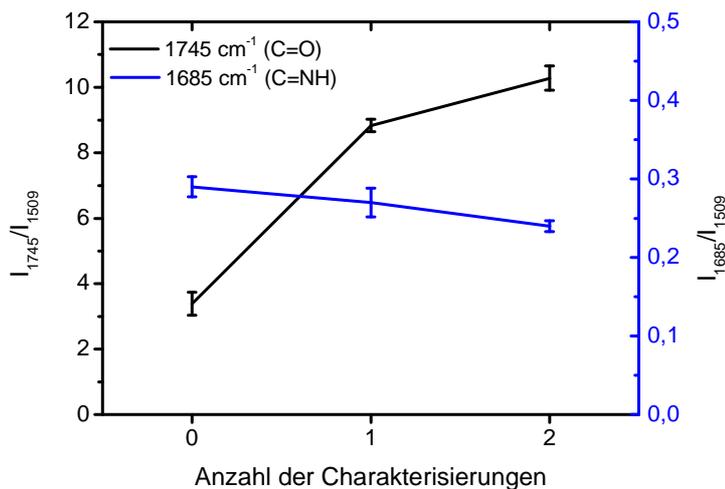


Abb. 6-60. Quantitative Auswertung der Spektren des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> vor und nach der 1. Charakterisierung sowie nach der 2. Charakterisierung: Normierte Intensität der  $\nu$  (C=NH)-Bande bei 1685 cm<sup>-1</sup> und (C=O)-Bande bei 1745 cm<sup>-1</sup>

### 6.3.2 Dielektrische Spektroskopie (DES)

Die vollständige Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes von EP, EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub>, EP<sub>n-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> erfolgt durch drei Charakterisierungen gemäß dem Temperatur-Zeit-Programm der DES (Abschn. 2.3.3). Dabei wird auf den Einfluss von Beschleuniger, Zeolithen und Modulen eingegangen.

In den Abb. 6-61 und 6-62 sind repräsentative  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der ersten Charakterisierung der DES-Temperaturabtastung der Charge C dargestellt, stellvertretend für EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> (Abschn. 9.3.3).

Die  $\alpha$ -Relaxation erkennt man anhand eines stufenförmigen  $\epsilon'$ -Anstieges. Sie wird allerdings von der Elektroden- und der Grenzflächenpolarisation überlagert, deren Stärke mit zunehmender Temperatur ansteigt. Als Grenzfläche ist die Grenzfläche von EP-Matrix und DDA-Agglomerate bzw. -Aggregate zu nennen. Das dazugehörige  $\epsilon''$ -Maximum wird von ionischer und elektronischer Leitfähigkeit derart gestört, dass die Ausbildung des Maximums unterbleibt. Die  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven bilden aber auch die thermo-oxidativen Reaktionen ab, so dass der enorme Anstieg bei hohen Temperaturen teilweise auch von ihnen verursacht wird.

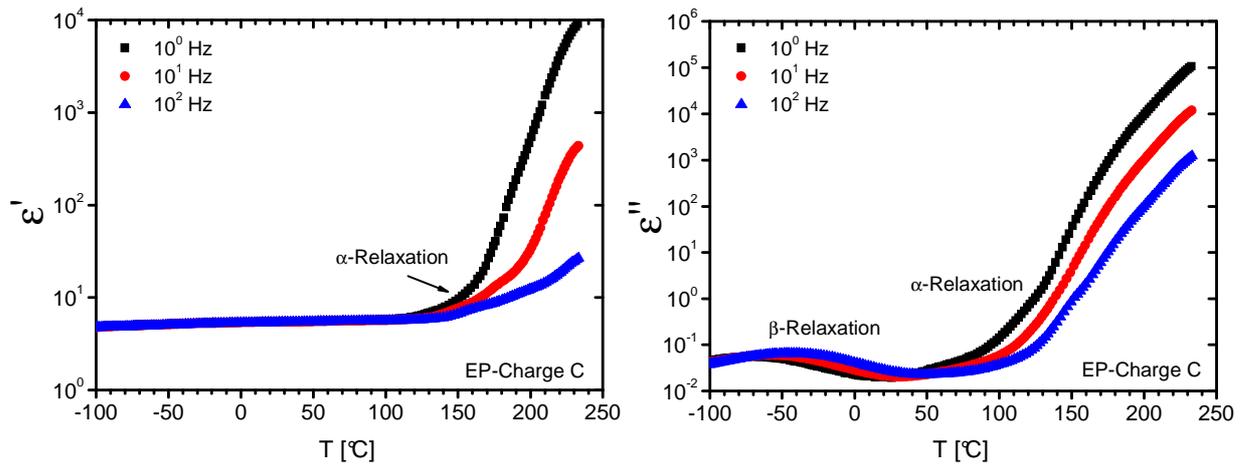


Abb. 6-61.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

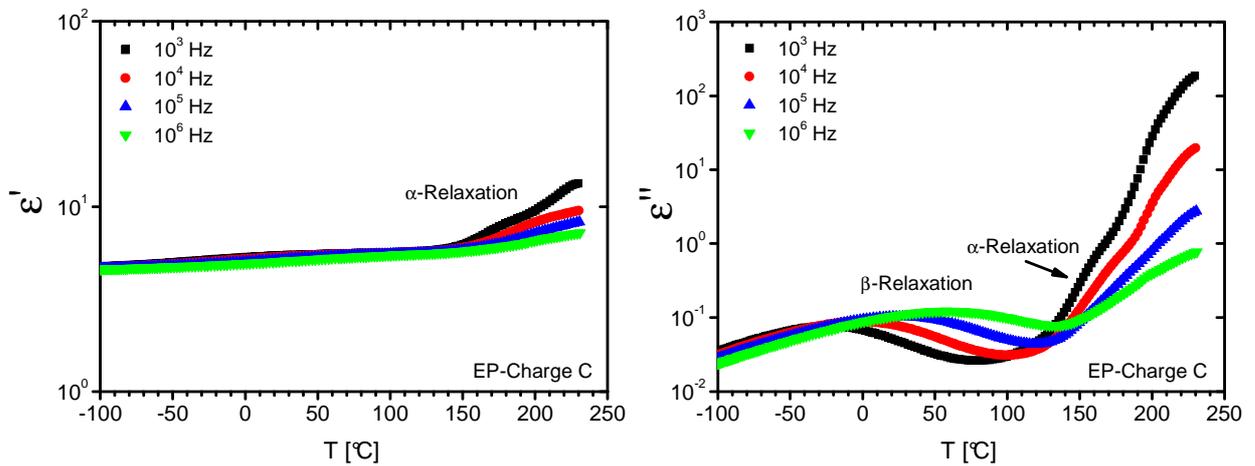


Abb. 6-62.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

In den Abb. 6-63 und 6-64 sind repräsentative  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der zweiten Charakterisierung der DES-Temperaturabtastung (Abschn. 2.3.3) des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge B dargestellt, stellvertretend für EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> (Abschn. 9.3.3). Im Vergleich zu EP werden keine qualitativen Unterschiede beobachtet.

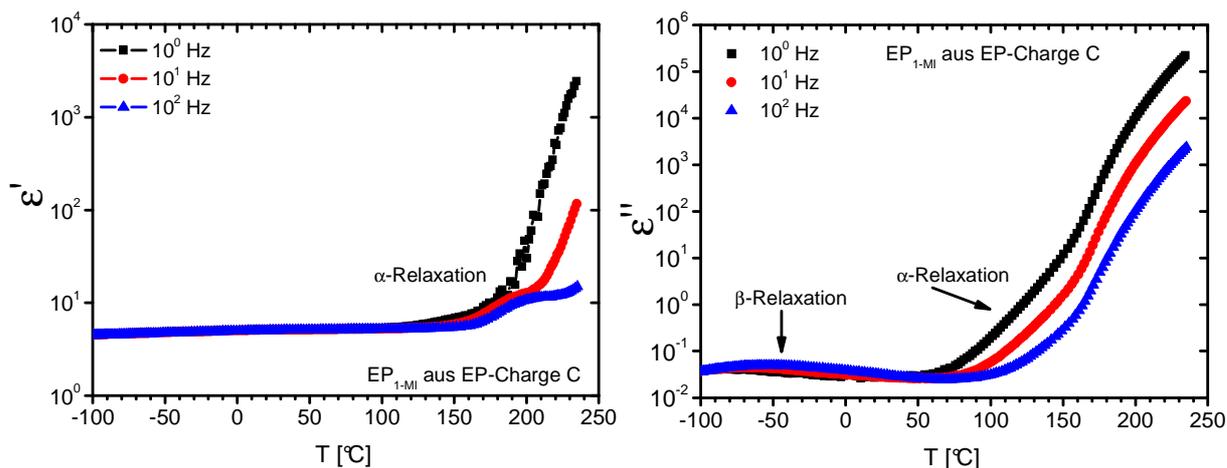


Abb. 6-63.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> für 10<sup>0</sup> Hz, 10<sup>1</sup> Hz und 10<sup>2</sup> Hz

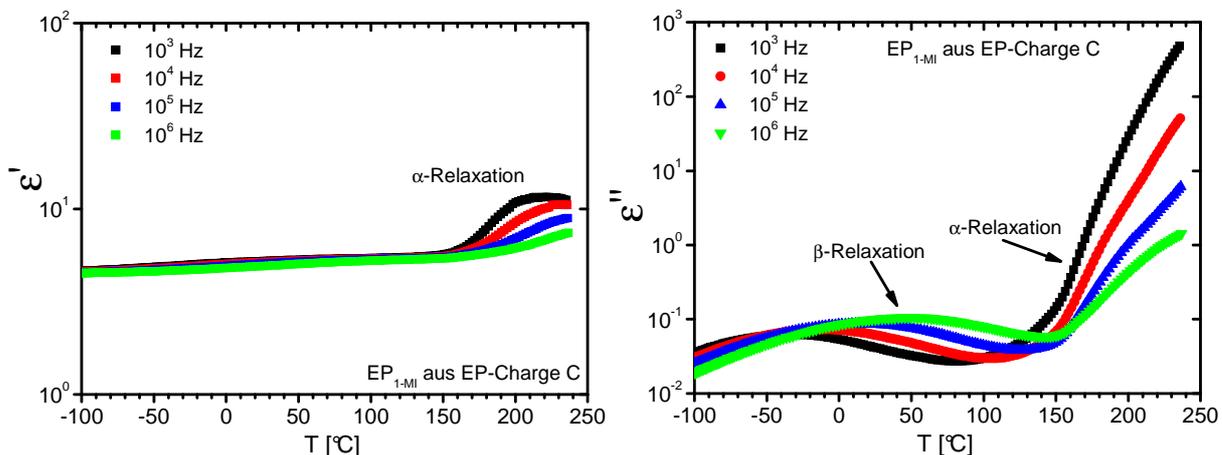


Abb. 6-64.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> für 10<sup>3</sup> Hz, 10<sup>4</sup> Hz, 10<sup>5</sup> Hz und 10<sup>6</sup> Hz

Wertet man die  $\alpha$ -Relaxation gemäß Abschn. 2.3.3 aus, erhält man die dynamischen Glasübergangstemperaturen  $T_\alpha(f)$ . Die physikalisch richtige Anpassung ihrer Relaxationszeit  $\tau_\alpha$  mit der Vogel-Fulcher-Funktion (Gl. 6-30) [176] wurde von *O. Devriendt* [142] mit Origin Pro 8G durchgeführt. Mangels Messpunkten und wegen deren verhältnismäßig hoher Streuung ließen sich die Parameter *Vogel*-Temperatur  $T_V$ , scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^\alpha$  und  $\tau_0^\alpha$  allerdings nicht reproduzierbar bestimmen.

$$\tau^\alpha(T) = \tau_0^\alpha \cdot e^{\frac{E_0^\alpha}{R(T-T_V)}} \quad (6-30)$$

Deshalb werden die  $T_\alpha(f)$  zuerst gegen die Messfrequenz in logarithmischer Skala aufgetragen werden [142]. An sie wird eine Kurve mit folgender Funktion angepasst:

$$T_{\alpha} = a + b \cdot \ln \frac{f}{1\text{s}} \xrightarrow{f = \frac{1}{2\pi\tau^{\alpha}}} \tau^{\alpha}(T) = 1\text{s} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot e^{\frac{a}{b}} \cdot e^{-\frac{T_{\alpha}}{b}} \quad (6-31)$$

Stellt man diese Kurven dann zusammen mit den dynamischen Glasübergangstemperaturen in 6-25 dar, erhält man eine übersichtlichere und anschaulichere Darstellung.

Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt:

**EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> besitzen zwei dynamische Glasübergänge ( $T_{\alpha 1}$ ,  $T_{\alpha 2}$ )** (Abb. 6-65), die eine gemeinsame Glasstufe bilden. Mehrere Glasübergänge bedeuten strukturelle Inhomogenität, wofür Netzwerkbereiche mit unterschiedlicher Knoten- und / oder Packungsdichte verantwortlich sind. Mögliche Ursachen sind konkurrierende Vernetzungsreaktionen [169-172], die örtlich höhere Konzentration des gelösten DDA um DDA-Teilchen und die Ausbildung der DGEBA-DDA-Grenzschicht.

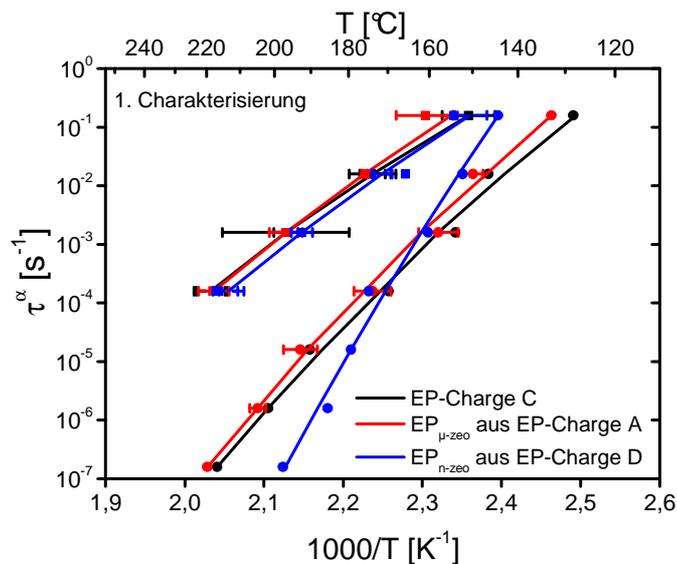


Abb. 6-65. 1. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP aus Charge C, des EP<sub>μ-zeo</sub> aus Charge A und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D (Ausgehärtetes EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D ist gemäß Abschn. 6.2.2 nicht direkt mit EP bzw. EP<sub>μ-zeo</sub> aus den Chargen C und A vergleichbar.)

Die dynamische Glasübergangstemperatur  $T_{\alpha 1}$  des EP bzw. des EP<sub>μ-zeo</sub> liegt für 1 Hz bei  $129 \pm 2$  °C bzw.  $133 \pm 3$  °C und verschiebt sich mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen. Für  $10^6$  Hz beträgt sie  $217 \pm 3$  °C bzw.  $220 \pm 3$  °C. Die  $\alpha_1$ -Kurvenverläufe des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> sind gleich, und **eine Abhängigkeit dieser  $\alpha_1$ -Relaxation von den Mikrozeolithen besteht nicht**. Stattdessen liegt die dynamische Glasübergangstemperatur  $T_{\alpha 1}$  des EP<sub>n-zeo</sub> für 1 Hz bei  $144 \pm 3$  °C, verschiebt ebenfalls mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen und beträgt für  $10^6$  Hz  $198 \pm 5$  °C (Abb. 6-65). Dieser Unterschied im  $\alpha_1$ -Relaxationsverhalten des EP und des EP<sub>μ-zeo</sub> im Vergleich zu dem des EP<sub>n-zeo</sub> zeigt sich be-

sonders deutlich anhand der  $\alpha_1$ -Kurvenverläufe. **Aussagen zum Einfluss der Nanozeolithe auf die  $\alpha_1$ -Relaxation sind jedoch nicht möglich**, weil das mittels DES untersuchte EP<sub>n-zeo</sub> der Charge D eine chargenbedingte Abweichung seiner chemischen Struktur aufweist (Abschn. 6.2.2), die einem möglichen Einfluss der Nanozeolithe überlagert ist.

Die dynamische Glasübergangstemperatur  $T_{\alpha 2}$  von EP, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> liegt für 1 Hz bei  $151 \pm 3$  °C bzw.  $161 \pm 3$  °C bzw.  $154 \pm 2$  °C und beträgt für  $10^3$  Hz  $218 \pm 2$  °C bzw.  $218 \pm 2$  °C bzw.  $217 \pm 1$  °C. Ihre  $\alpha_2$ -Kurvenverläufe sind somit gleich (Abb. 6-65), und **eine Abhängigkeit dieser  $\alpha_2$ -Relaxation von den Mikro- und Nanozeolithen besteht nicht**. Ergänzend sei noch erwähnt, dass mit den Frequenzen  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz die Erfassung der  $\alpha_2$ -Relaxation nicht möglich ist, weil die entsprechenden  $T_{\alpha 2}$  oberhalb des Temperaturmessbereiches liegen, in dem thermo-oxidative Reaktionen die Probe zersetzen würden.

**EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> besitzen einen dynamischen Glasübergang ( $T_\alpha$ )** (Abb. 6-66). Zudem weichen ihre  $\alpha$ -Kurvenverläufe deutlich von denen des EP, des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und des EP<sub>n-zeo</sub> ab (vgl. Abb. 6-65 und Abb. 6-67). Damit zeigt sich im Vergleich zu EP, EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>, dass freies oder aus Modulen freigesetztes 1-MI die dielektrischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt, indem es eine gleichmäßigere Matrix mit nur einem dynamischen Glasübergang entstehen lässt anstatt eine ungleichmäßige Matrix mit zwei dynamischen Glasübergängen.

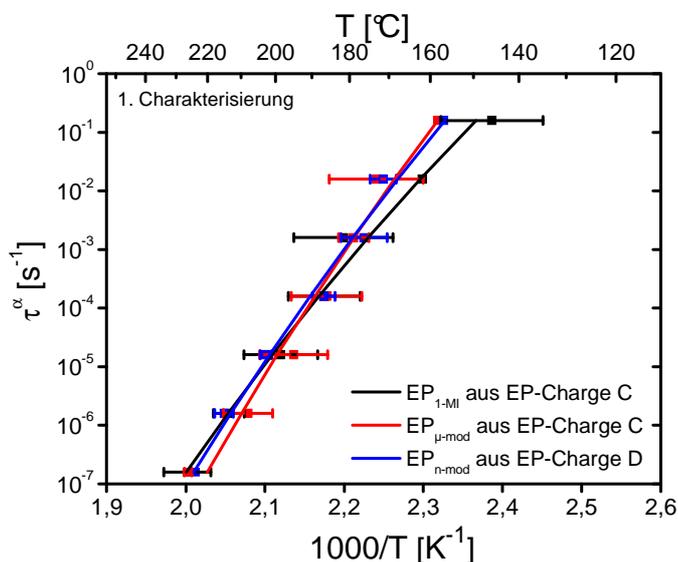


Abb. 6-66. 1. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C, des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> aus Charge C und des EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D

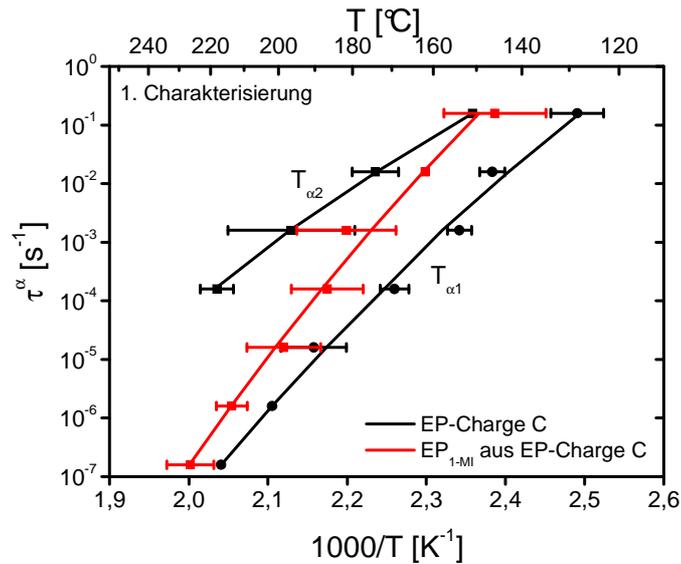


Abb. 6-67. 1. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP aus Charge C und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C

Die dynamische Glasübergangstemperatur  $T_\alpha$  von EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> liegt für 1 Hz bei  $146 \pm 5$  °C bzw.  $158 \pm 3$  °C bzw.  $157 \pm 3$  °C verschiebt sich mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen (Abb. 6-66). Für  $10^6$  Hz beträgt sie  $227 \pm 3$  °C bzw.  $226 \pm 3$  °C bzw.  $224 \pm 3$  °C. Vergleicht man noch die Kurvenverläufe, erkennt man deutlich, dass das Verhalten der  $\alpha$ -Relaxation des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> sich bei niedrigen Frequenzen von dem des EP<sub>1-MI</sub> unterscheidet: Die dynamische Glasübergangstemperatur des EP<sub>1-MI</sub> ist bei den niedrigen Frequenzen zu niedrigen Temperaturen verschoben. EP<sub>1-MI</sub> besitzt ein Netzwerk mit etwas höherer kooperativer Beweglichkeit im niederfrequenten Bereich. Grund ist, dass die größere 1-MI-Menge im EP<sub>1-MI</sub> (Gl. 6-29) eine geringfügig stärkere Bildung flexibler DGEBA-Sequenzen durch DGEBA-1-MI-Reaktionen verursacht.

Die bisher diskutierten Unterschiede von EP und EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> zu EP<sub>n-zeo</sub> und von EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> zu EP<sub>1-MI</sub> heben sich durch die erste und zweite Charakterisierung auf, wie man anhand der dritten Charakterisierung (Abb. 6-68 und 6-69) verdeutlicht erkennen kann. Die  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ - und  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der zweiten und dritten Charakterisierung und die Arrheniusgraphen für die zweite Charakterisierung befinden sich in den Abschn. 9.3.4 und 9.3.5).

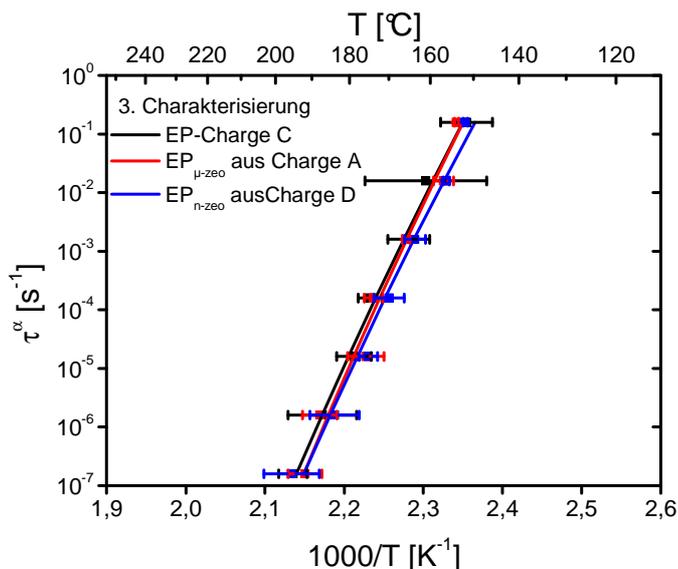


Abb. 6-68. 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP aus Charge C, des EP<sub>μ-zero</sub> aus Charge A und des EP<sub>n-zero</sub> aus Charge D (Ausgehärteter EP<sub>n-zero</sub> aus Charge D ist gemäß Abschn. 6.2.2 nicht direkt mit EP bzw. EP<sub>μ-zero</sub> aus den Chargen C und A vergleichbar.)

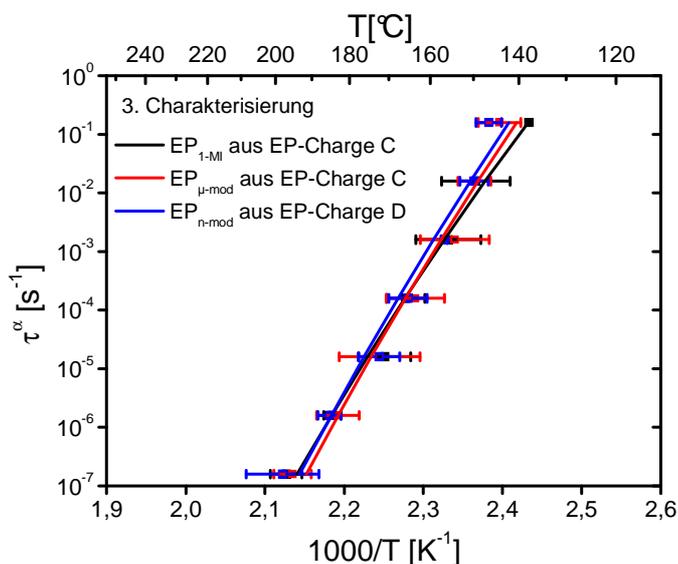


Abb. 6-69. 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C, des EP<sub>μ-mod</sub> aus Charge C und des EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D

Zudem fällt auf, dass EP, EP<sub>μ-zero</sub> und EP<sub>n-zero</sub> nur noch eine  $\alpha$ -Relaxation besitzen, deren Verhalten von der  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Relaxation im ersten Heizlauf deutlich abweicht (Abb. 6-65, 6-68 und 6-70). Folglich führt das zweimalige Überfahren der beiden dynamischen Glasübergänge zur Homogenisierung der kooperativen Beweglichkeit des Netzwerkes durch thermo-oxidative Schädigung (Abschn. 6.3.1).

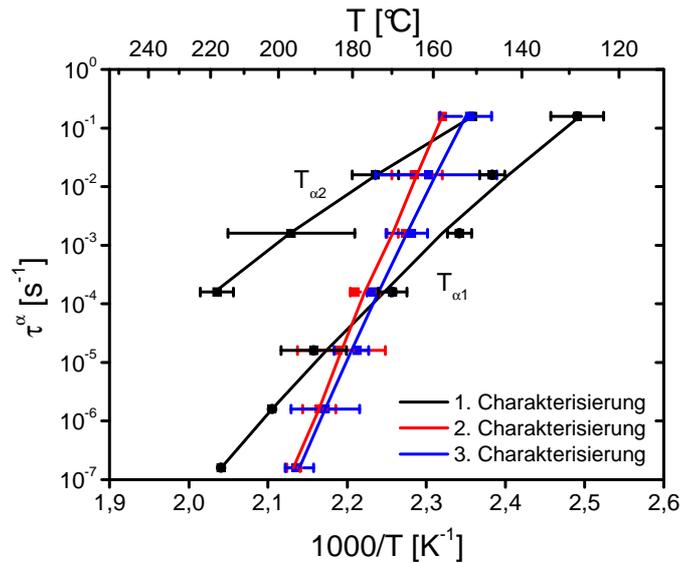


Abb. 6-70. 1., 2. und 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP aus Charge C (stellvertretend für EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP <sub>$n$ -zeo</sub>)

Eine ähnliche Auswirkung übt das zweimalige Überfahren des dynamischen Glasüberganges auch auf EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP <sub>$n$ -mod</sub> aus. Durch die Umlagerung von unsubstituierten Imidoestergruppen zu linear- oder zyklisch eingebundenen Harnstoffgruppen und durch die thermo-oxidative Schädigung (Abschn. 6.3.1) verschieben sich die  $T_\alpha$  zu niedrigen Temperaturen (Abb. 6-66, 6-69 und 6-71). Dabei verteilen sie sich über einen engeren Temperaturbereich. Folglich findet auch hier eine Homogenisierung statt.

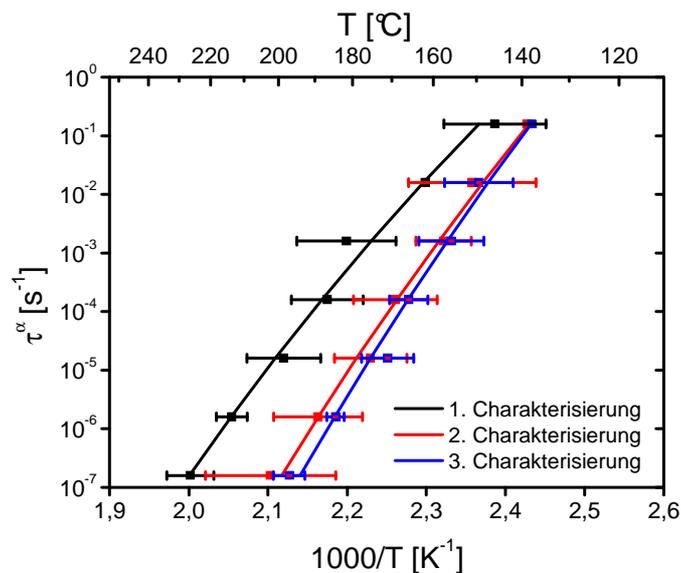


Abb. 6-71. 1., 2. und 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C (stellvertretend für EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP <sub>$n$ -mod</sub>)

Im Vergleich von  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  zu  $EP$ ,  $EP_{\mu-zeo}$  und  $EP_{n-zeo}$  zeigt sich, dass sich ihr  $\alpha$ -Relaxationsverhalten durch die erste und zweite Charakterisierung zwar annähert, aber für niedrige und mittlere Frequenzen nicht gleich wird (stellvertretend gezeigt für  $EP$  und  $EP_{1-MI}$  in Abb. 6-72). Damit bestätigt sich abermals, wie sehr der Beschleuniger 1-MI die Netzwerkbildung beeinflusst.

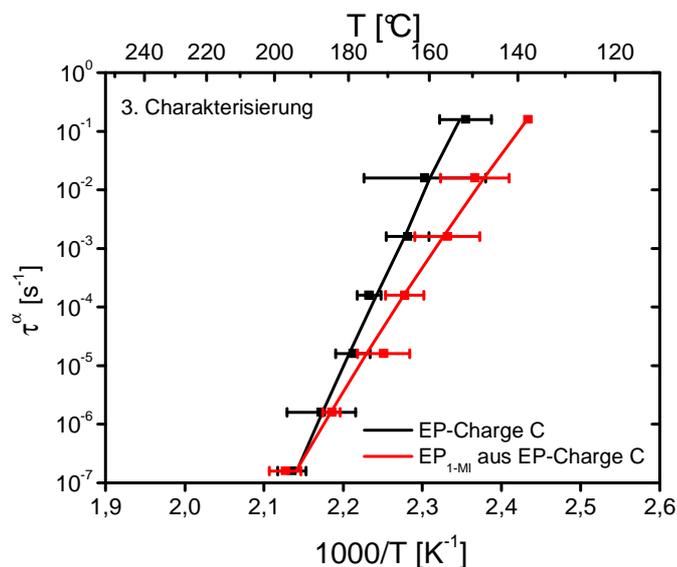


Abb. 6-72. 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP aus Charge C und des  $EP_{1-MI}$  aus Charge C

Neben der (den) bisher diskutierten  $\alpha$ -Relaxation(en) erkennt man **anhand eines  $\varepsilon''$ -Maximums** in den  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der ersten, zweiten und dritten Charakterisierung die  **$\beta$ -Relaxation** (Abb. 6-61 bis 6-64 und Abschn. 9.3.2 bis 9.3.5). Die  **$\gamma$ -Relaxation** wird **nicht beobachtet**. Dies stellt H. Neurohr auch für das ausgehärtete Basissystem aus DGEBA und DETA fest und führt es auf eine **aushärtungsbedingte Blockade der hochfrequenten, lokalen Bewegungen** zurück [112].

Für die einzelnen Epoxid-DDA-Reaktivsysteme stellen sich die Befunde wie folgt dar:

**EP aus Charge C,  $EP_{\mu-zeo}$  aus Charge A und  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D besitzen in der ersten Charakterisierung ein  $\beta$ -Relaxationsgebiet mit gleichem Verhalten** (Abb. 6-73), obwohl die chemische Struktur des ausgehärteten  $EP_{n-zeo}$  von EP und  $EP_{\mu-zeo}$  chargenbedingt abweicht (Abschn. 6.2.2). Dieses  $\beta$ -Relaxationsverhalten verändert sich im Zuge der Charakterisierungen (Abb. 6-74). Die  $\varepsilon''$ -Maximumstemperaturen  $T_{\beta}(f)$  steigen an, was bei niedrigen Frequenzen stärker ausgeprägt ist als bei hohen. Die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^{\beta}$  nimmt zu (Tab.n 6-9), d.h., die lokalen Bewegungen werden thermisch schwerer aktivierbar. In der dritten Charakterisierung ist das  $\beta$ -Relaxationsverhalten von EP,  $EP_{\mu-zeo}$  und  $EP_{n-zeo}$  immer noch gleich (Abb. 6-75 und Tab. 6-9).

Die lokalen Bewegungen werden demzufolge weder von der Charge noch von Mikro- und Nanozeolithen beeinflusst.

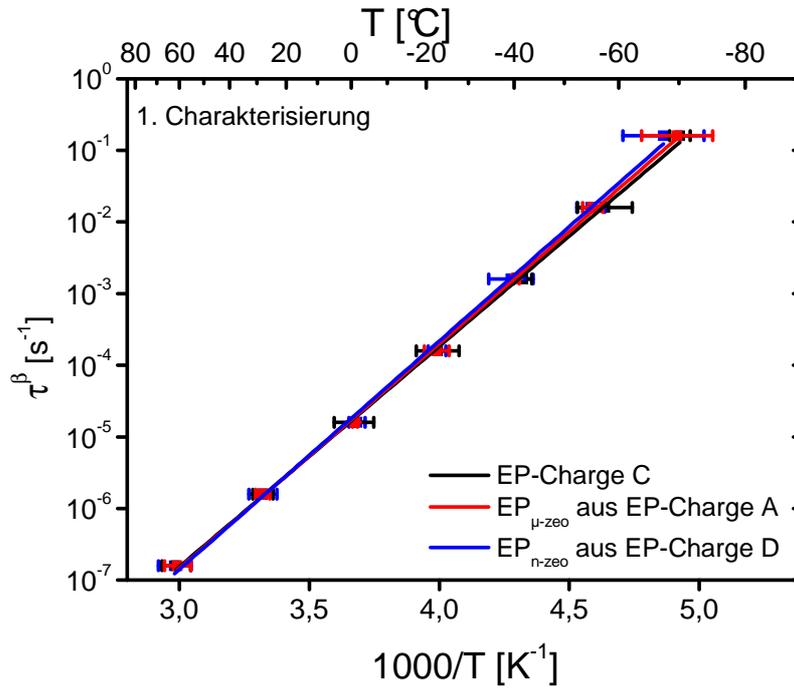


Abb. 6-73. 1. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation der Charge C, des EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> aus Charge A und des EP <sub>$n$ -zeo</sub> aus Charge D (Ausgehärteter EP <sub>$n$ -zeo</sub> aus Charge D ist gemäß Abschn. 6.2.2 nicht direkt mit EP bzw. EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> aus den Chargen C und A vergleichbar).

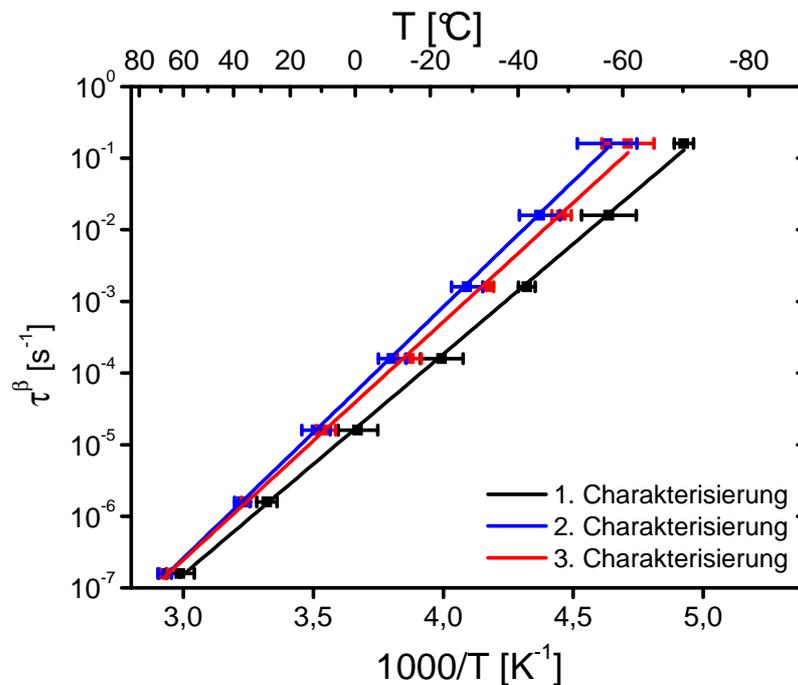


Abb. 6-74. 1., 2. und 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation der Charge C, (stellvertretend für EP <sub>$\mu$ -zeo</sub> und EP <sub>$n$ -zeo</sub>)

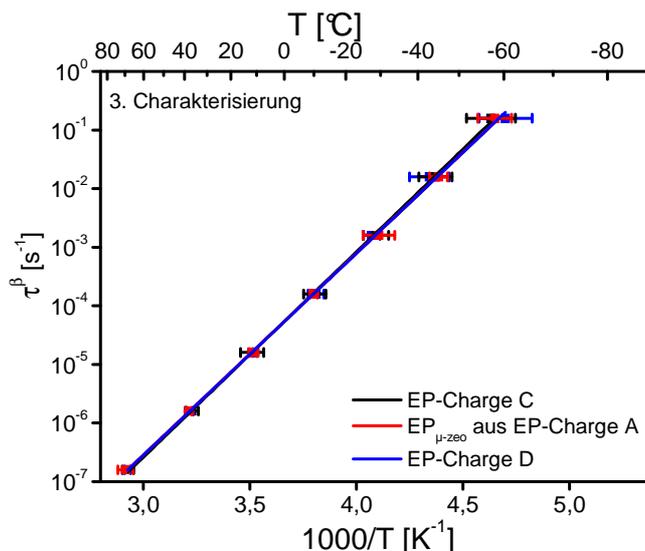


Abb. 6-75. 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation der Charge C, des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A und des  $EP_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D (Ausgehärteter  $EP_{n\text{-zeo}}$  aus Charge D ist gemäß Abschn. 6.2.2 nicht direkt mit EP bzw.  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus den Chargen C und A vergleichbar.)

Tab. 6-9. Kennwerte der 1., 2. und 3. Charakterisierung der Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung der  $\beta$ -Relaxation von EP,  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  u.  $EP_{n\text{-zeo}}$  (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}$	Nummer der Charakterisierung	$\tau_0^\beta$	$E_0^\beta$
	[%]		[ $\cdot 10^{-18}$ s]	[kJ / mol]
Charge C	12	1	$95 \pm 45$	$59 \pm 2$
Charge C	12	2	$30 \pm 17$	$63 \pm 1$
Charge C	12	3	$8 \pm 3$	$67 \pm 2$
$EP_{\mu\text{-zeo}}$ aus A	15	1	$60 \pm 25$	$60 \pm 2$
$EP_{\mu\text{-zeo}}$ aus A	15	2	$33 \pm 33$	$64 \pm 3$
$EP_{\mu\text{-zeo}}$ aus A	15	3	$14 \pm 5$	$66 \pm 1$
$EP_{n\text{-zeo}}$ aus D	12	1	$44 \pm 34$	$61 \pm 4$
$EP_{n\text{-zeo}}$ aus D	12	2	$44 \pm 34$	$65 \pm 1$
$EP_{n\text{-zeo}}$ aus D	12	3	$14 \pm 7$	$66 \pm 2$

**$EP_{1\text{-MI}}$  aus Charge B,  $EP_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C und des  $EP_{n\text{-mod}}$  aus Charge D besitzen angesichts der Streuung ein  $\beta$ -Relaxationsgebiet mit gleichem Verhalten in der ersten Charakterisierung (Abb. 6-76 und Tab. 6-10).**

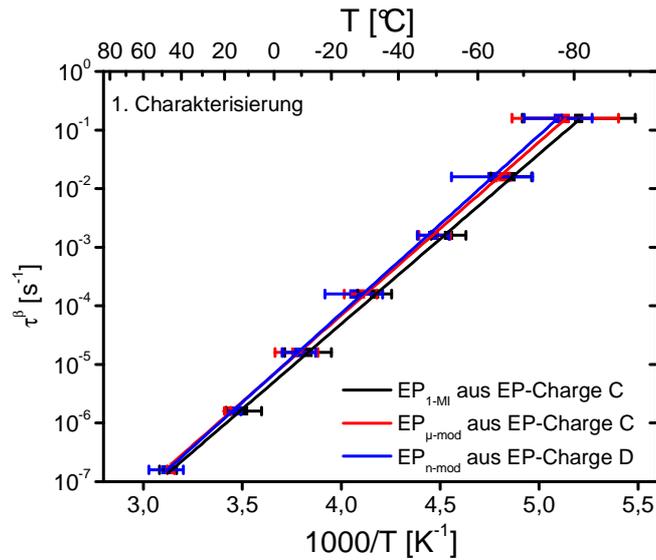


Abb. 6-76. 1. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C, des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> aus Charge C und des EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D

Tab. 6-10. Kennwerte der 1., 2. und 3. Charakterisierung der Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung der  $\beta$ -Relaxation von EP<sub>1-MI</sub>, EP <sub>$\mu$ -mod</sub> u. EP<sub>n-mod</sub> (Mittelwert und Größtfehler über drei Proben)

Epoxid-DDA-Reaktivsystem	$U_{EP}$ [%]	Nummer der Charakterisierung	$\tau_0^\beta$ [ $\cdot 10^{-18}$ s]	$E_0^\beta$ [kJ / mol]
EP <sub>1-MI</sub> aus C	11	1	260 ± 4	55 ± 4
EP <sub>1-MI</sub> aus C	11	2	68 ± 48	57 ± 2
EP <sub>1-MI</sub> aus C	11	3	140 ± 115	56 ± 2
EP <sub><math>\mu</math>-mod</sub> aus C	11	1	160 ± 140	57 ± 4
EP <sub><math>\mu</math>-mod</sub> aus C	11	2	38 ± 25	59 ± 2
EP <sub><math>\mu</math>-mod</sub> aus C	11	3	39 ± 31	60 ± 3
EP <sub>n-mod</sub> aus D	12	1	30 ± 20	58 ± 1
EP <sub>n-mod</sub> aus D	12	2	45 ± 15	60 ± 4
EP <sub>n-mod</sub> aus D	12	3	30 ± 20	60 ± 2

In der zweiten und dritten Charakterisierung zeigen sich allerdings Unterschiede. Die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^\beta$  des  $\beta$ -Relaxationsgebietes des EP<sub>1-MI</sub> ist nämlich kleiner als die der  $\beta$ -Relaxationsgebiete des EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und des EP<sub>n-mod</sub> und damit leichter thermisch aktivierbar (Tab. 6-10, Abb. 77). Grund ist, dass die  $\beta$ -Relaxation des EP<sub>1-MI</sub> nicht von der Anzahl der Charakterisierungen abhängt (Abb. 6-78), während die Temperaturen  $T_\beta(f)$  der  $\varepsilon''$ -Maxima der beiden anderen EP-Modellsysteme von Charakterisierung zu Charakterisie-

rung etwas ansteigen (Abb. 6-79). Dies ist bei niedrigen Frequenzen stärker ausgeprägt als bei hohen. Für  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$  nimmt dadurch die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^\beta$  tendenziell zu (Tab. 6-10), und die lokalen Bewegungen werden thermisch schwerer aktivierbar als die des  $EP_{1\text{-MI}}$ .

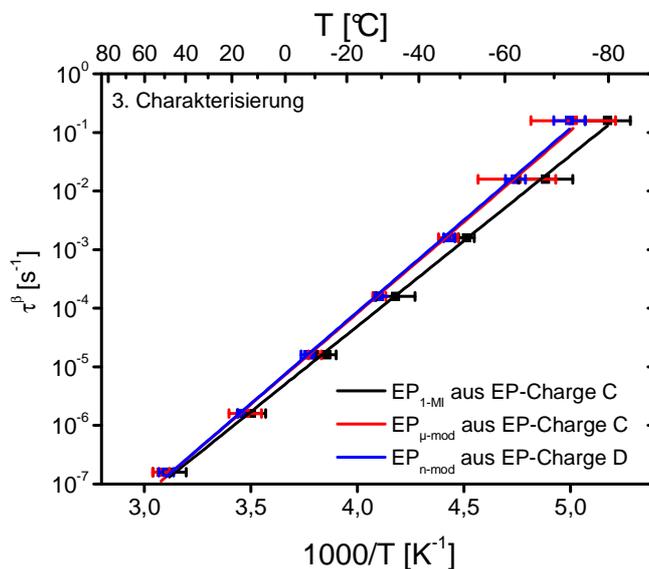


Abb. 6-77. Dritte Charakterisierung des vernetzten Zustands: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation des  $EP_{1\text{-MI}}$  aus Charge C, des  $EP_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C und des  $EP_{n\text{-mod}}$  aus Charge D

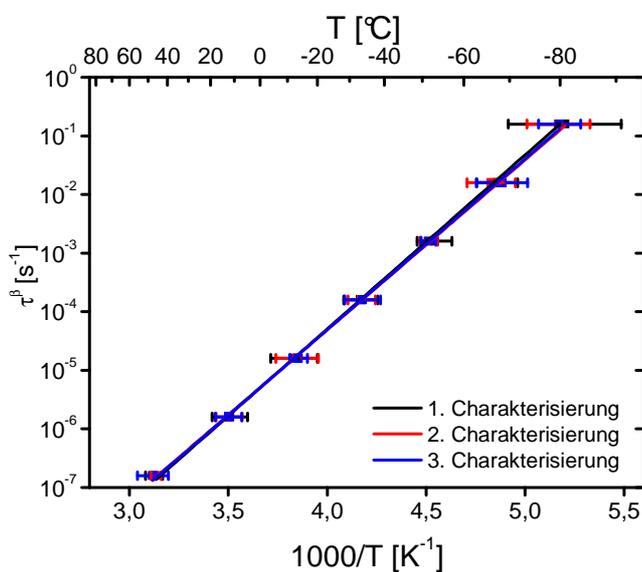


Abb. 6-78. Erste, zweite und dritte Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation des vernetzten  $EP_{1\text{-MI}}$  aus Charge C

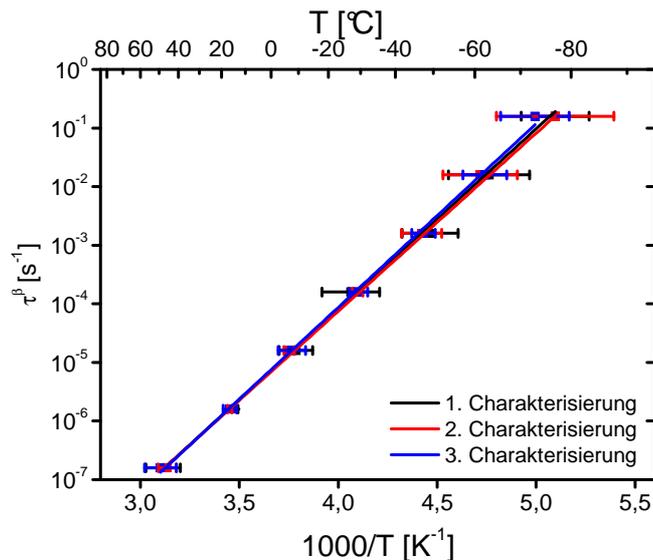


Abb. 6-79. Erste, zweite und dritte Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation des vernetzten EP<sub>n-mod</sub> aus Charge D (stellvertretend für EP <sub>$\mu$ -mod</sub>)

Als mögliche Ursachen für diese abweichende lokale Beweglichkeit in der zweiten und dritten Charakterisierung kann die thermo-oxidative Schädigung nicht alleine in Frage kommen, weil sie auch im EP<sub>1-MI</sub> abläuft. Der unterschiedliche Netzwerkaufbau und gegebenenfalls auch die Anwesenheit der Module (Wechselwirkung von EP-Matrix und Moduloberfläche während der Aushärtung) können die Gründe sein. Man kann dies jedoch hier nicht quantifizieren.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich Folgendes ableiten:

**Die lokalen Bewegungen werden von den Mikro- und Nanomodulen zumindest indirekt beeinflusst, weil die Menge des freigesetzten 1-MI kleiner ist als die des freien 1-MI im EP<sub>1-MI</sub> (Abschn. 6.2.2).** Die sich daraus ergebenden Unterschiede im Netzwerkaufbau erschweren die  $\beta$ -Relaxation in jeder Charakterisierung. Ob eine direkte Beeinflussung durch eine Epoxid-Modul-Grenzschicht stattfindet, bleibt offen.

Vergleicht man jetzt noch die unbeschleunigten und die beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme miteinander, erkennt man wieder, wie strukturprägend sich das 1-MI auswirkt (Vergleich von EP und EP<sub>1-MI</sub>: Abb. 6-80 und 6-81). Die  $T_\beta(f)$  der  $\epsilon''$ -Maxima (Abb. 6-82) und die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_0^\beta$  der  $\beta$ -Relaxation nehmen ab. Dieser Unterschied wächst mit jeder Charakterisierung, da die  $\beta$ -Relaxation des EP<sub>1-MI</sub> bzw. von EP <sub>$\mu$ -mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> ihr Verhalten trotz der bei hohen Temperaturen ablaufenden Vorgänge gar nicht bzw. nur sehr schwach verändert, während die  $\beta$ -Relaxation von EP, EP <sub>$\mu$ -zco</sub> und EP<sub>n-zco</sub> dafür wesentlich empfindlicher ist.

**Die lokalen Bewegungen des in 1-MI-Anwesenheit erzeugten Netzwerkes können thermisch leichter aktiviert werden. Gleichzeitig zeigen sie sich stabil gegenüber der thermo-oxidative Schädigung.**

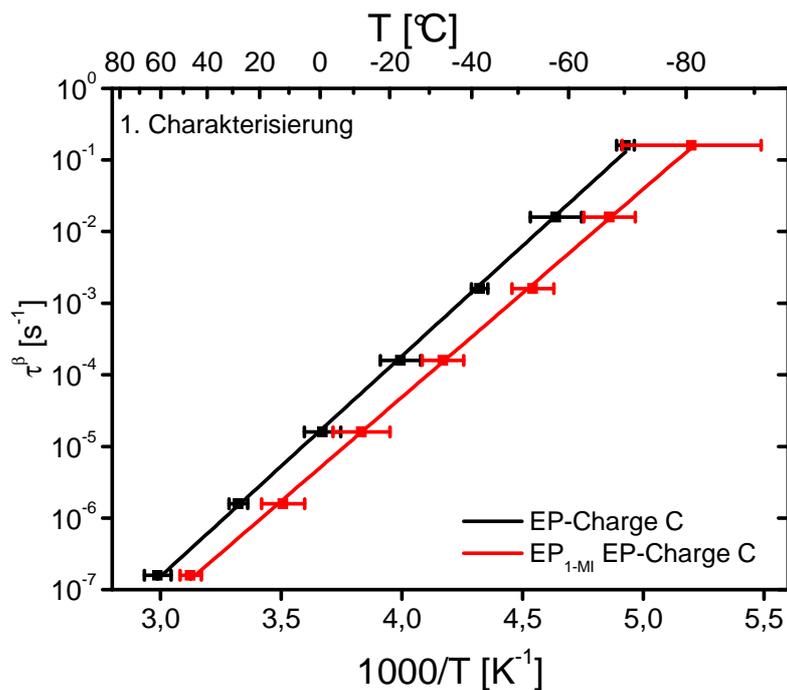


Abb. 6-80. 1. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation der Charge C und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C

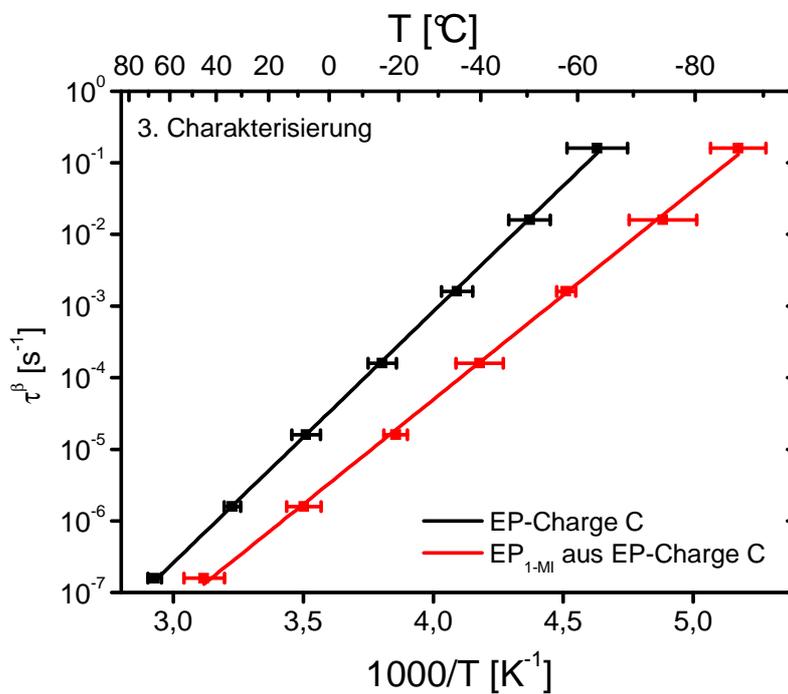


Abb. 6-81. 3. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation der Charge C und des EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C

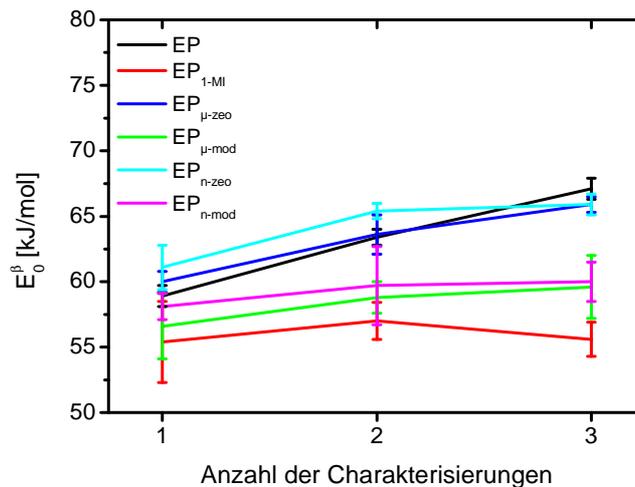


Abb. 6-82.  $E_0^\beta$  der Epoxid-DDA-Systeme in Abhängigkeit von der Anzahl der Charakterisierungen

### 6.3.3 Zusammenfassung

Aus den kalorischen und dielektrischen Eigenschaften der ausgehärteten Epoxid-DDA-Reaktivsysteme lässt sich für deren frequenz- und temperaturabhängige, molekulare Beweglichkeit Folgendes ableiten:

**Der freie oder freigesetzte Beschleuniger 1-MI ist indirekt eigenschaftsbestimmend.** Er lässt in  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-mod}$  und  $EP_{n-mod}^*$  eine gleichmäßige Matrix mit einem Glasübergang entstehen anstatt eine ungleichmäßige Matrix mit mehreren Glasübergängen wie in  $EP$ ,  $EP_{\mu-zeo}$  und  $EP_{n-zeo}$ . Eine Abhängigkeit dieses statischen bzw. dynamischen Glasüberganges von der Charge besteht nicht, dafür aber eine von der 1-MI-Menge. So sorgt die von Anfang an größere Menge des wirksamen 1-MI im  $EP_{1-MI}$  für ein Netzwerk mit leicht höherer kooperativer Beweglichkeit als das aus Modulen freigesetzte 1-MI in  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$ . **Damit verhalten sich die Mikro- und Nanomodule durch die 1-MI-Freisetzung indirekt eigenschaftsbestimmend.** Für unvorpolymerisierte, technische Epoxid-DDA-Reaktivsysteme ist zudem interessant, dass unvorpolymerisiertes  $EP_{n-mod}^*$  eine höhere kooperative Beweglichkeit besitzt als vorpolymerisiertes  $EP_{n-mod}$ . Denn nach der 1-MI-Freisetzung laufen bis zum ausreichenden Lösen des DDA nur DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 6-29) ab. Sie bilden DGEBA-Homopolymere, die nach der Einbindung ins Netzwerk als DGEBA-Sequenzen mit niedriger Knotendichte für die Absenkung der Glasübergangstemperatur sorgen. **Die Vorgeschichte, also vorpolymerisiert oder nicht, nimmt somit auch Einfluss auf das Netzwerk.**

**Mikrozeolithe sind dagegen nicht eigenschaftsbestimmend.** Aussagen zum Einfluss der Nanozeolithe sind jedoch nicht möglich, weil der mittels DES untersuchte  $EP_{n-zeo}$  der Charge D eine chargenbedingte Abweichung seiner chemischen Struktur aufweist (Abschn. 6.2.2), die einem möglichen Einfluss der Nanozeolithe überlagert ist.

## 6.4 Zusammenfassung

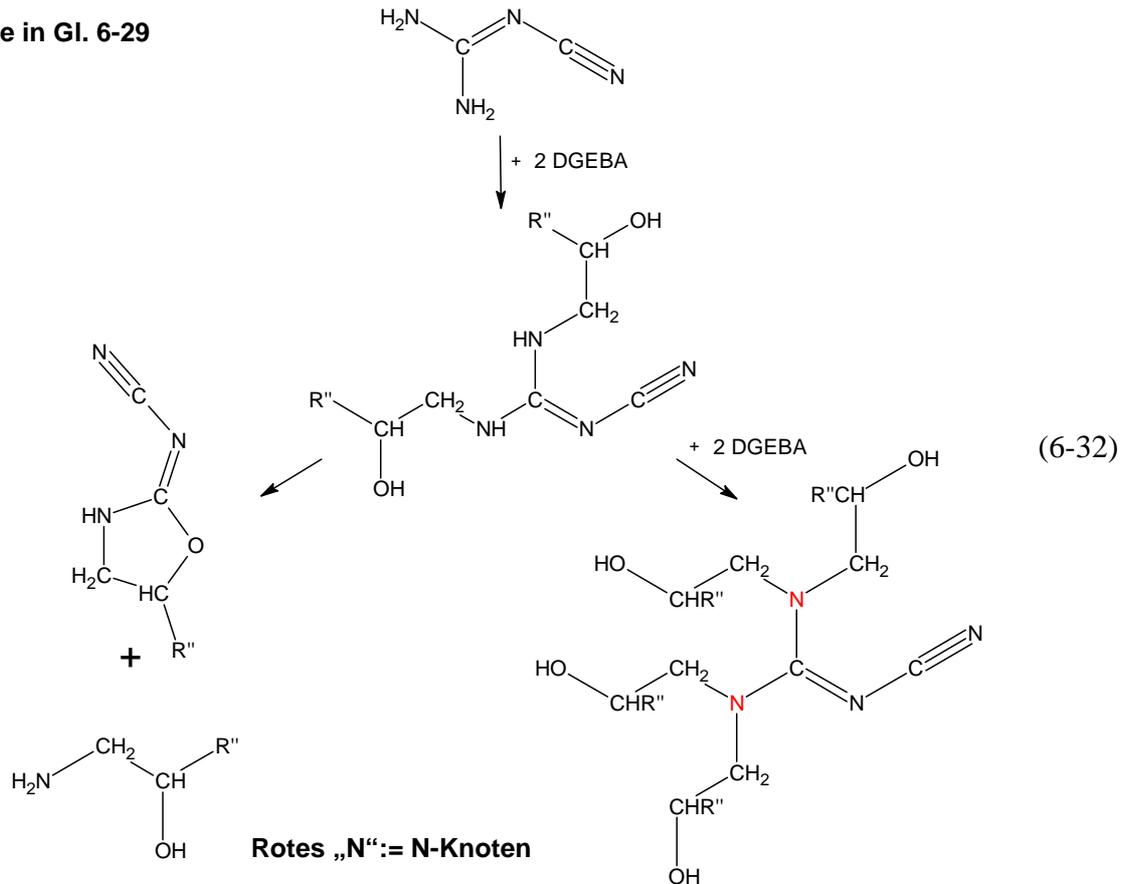
In Kap. 6 wurden die mit REM, IRS, XPS, DSC und DES erhaltenen Ergebnisse zur Netzwerkbildung und zu den Eigenschaften der Epoxid-DDA-Reaktivsysteme vorgestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse und Schlussfolgerungen zusammengefasst:

### *Chemische Vernetzung*

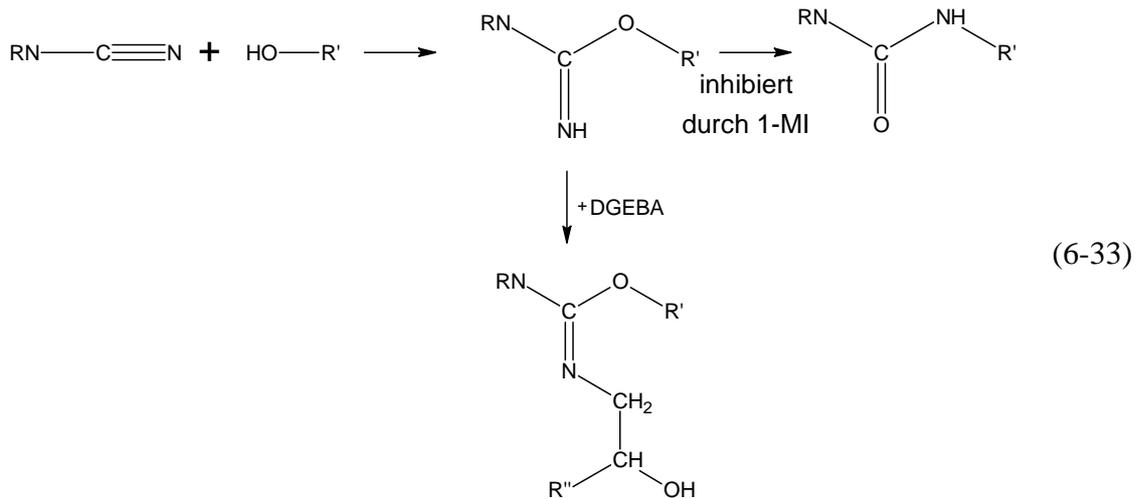
Die Aushärtungstemperatur von 170 °C bewirkt, dass sich DDA im DGEBA löst und als Diamino- und als Amino-Imino-DDA vorliegt, entsprechend dem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht. Dieses in bisherigen Veröffentlichungen nicht beachtete Lösen schafft erst die Voraussetzung für die folgende Netzwerkbildung, weil es kristallines DDA in den Zustand überführt, in dem es für DGEBA zugänglich ist. Allerdings läuft das Lösen wegen der Bildung einer DDA-undurchlässigen *DGEBA-DDA-Interphase* nicht vollständig ab: **Kristalline DDA-Agglomerate bzw. -Aggregate bleiben in der vernetzten Matrix zurück.**

Das gelöste Diamino-DDA kann über seine primären Aminogruppen mit zwei DGEBA reagieren, so dass 2 : 1-Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA entstehen (Gl. 6-32), die durch *Gilbert-Ringschluss* in DGEBA-substituiertes Ammoniak und 2-Cyanimido-Oxazolidin zerfallen. Diamino-DDA kann auch einen Reaktionsweg ohne *Gilbert-Ringschluss* beschreiten. Dabei reagiert das 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und Diamino-DDA mit zwei DGEBA zu einem 4 : 1-Oligomer.

R'' wie in Gl. 6-29



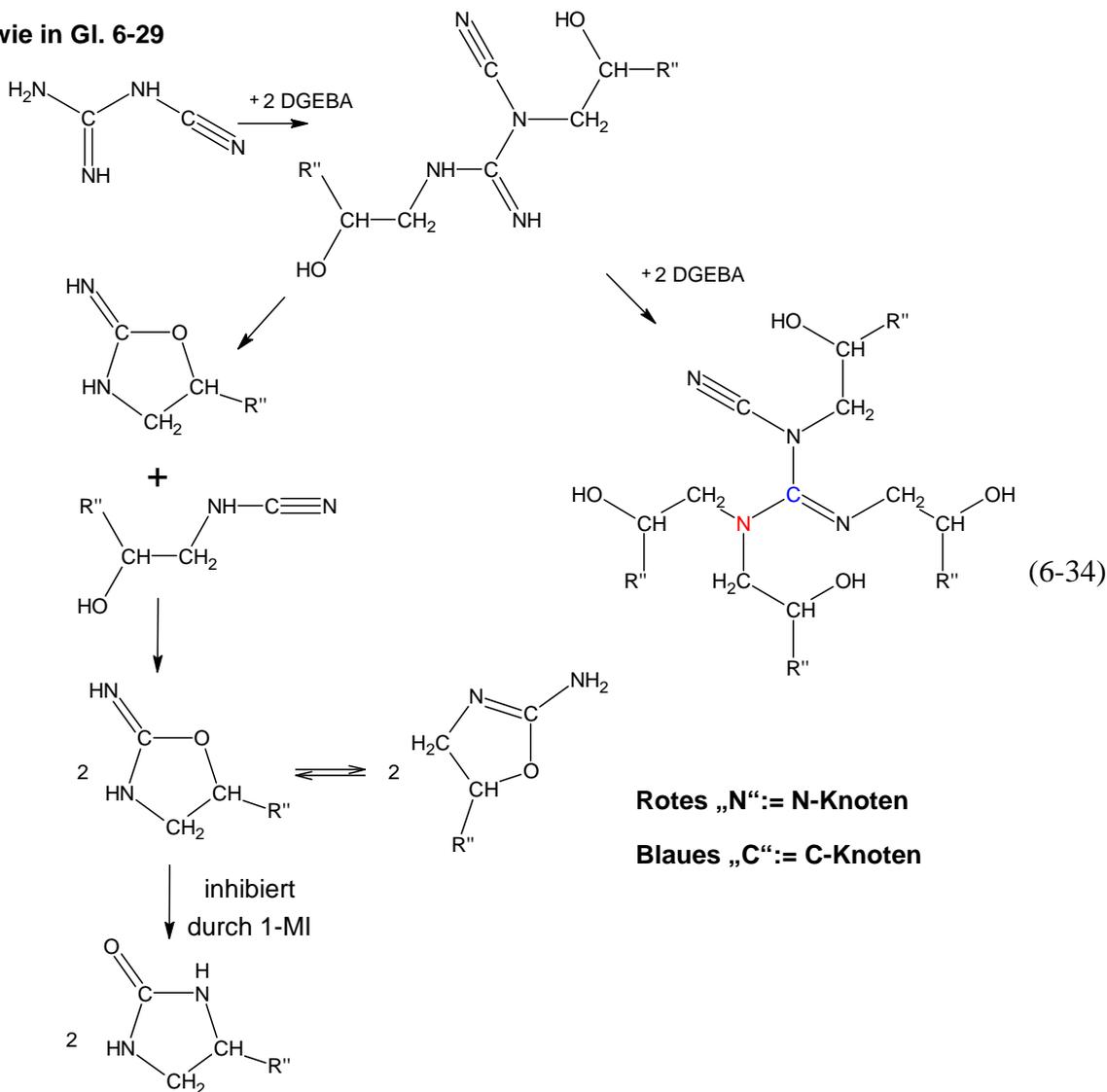
Im weiteren Verlaufe der Vernetzung kommt es durch Oligomer-Oligomer-Kontakte zu intermolekularen, also netzwerkaufbauenden Epoxid-Amin- und Nitril-OH-Reaktionen. Die letztgenannte Reaktion erzeugt unsubstituierte Imidoestergruppen, die zu Harnstoff- und substituierten Imidoestergruppen umgesetzt werden können (Gl. 6-33). Die ausgehärtete Matrix von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> enthält demzufolge keine unsubstituierten Imidoestergruppen mehr, dafür aber Harnstoff- und substituierten Imidoestergruppen. In EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub> behindert das 1-MI dagegen die Umlagerung der unsubstituierten Imidoestergruppen so stark, dass in der ausgehärteten Matrix nur wenige Harnstoffgruppen vorkommen. Die beschleunigten Systeme besitzen also sowohl viele unsubstituierte als auch viele substituierte Imidoestergruppen.



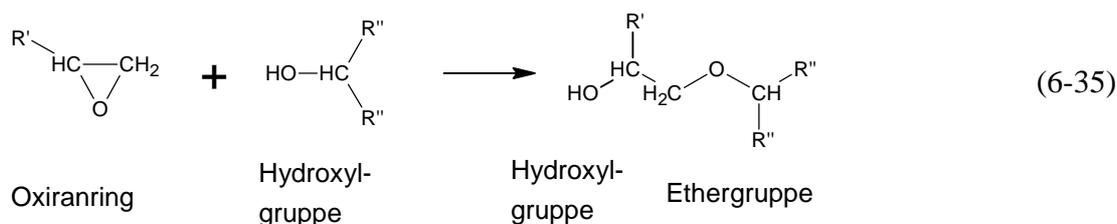
Das gelöste, bei hohen Temperaturen häufigere Amino-Imino-DDA reagiert über seine beiden Aminogruppen mit zwei DGEBA zu 2 : 1-Oligomeren aus DGEBA und Amino-Imino-DDA, die durch *Zahir*-Ringschluss in 2-Imino-Oxazolidin und einfach DGEBA-substituiertes Cyanamid zerfallen (Gl. 6-34). Das letztere Produkt wird durch *Zahir*-Ringschluss ebenfalls zu einem 2-Imino-Oxazolidin, das mit 2-Amino-2-Oxazolin in tautomerem Gleichgewicht steht. Die Umlagerung der unsubstituierten Imidoestergruppe des 2-Imino-Oxazolidins läuft wegen der 1-MI-bedingten Inhibierung nur in EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-mod</sub> ab. Das Amino-Imino-DDA kann auch einen Reaktionsweg ohne *Zahir*-Ringschluss beschreiten. Dabei reagiert das 2 : 1-Oligomer aus DGEBA und Amino-Imino-DDA mit zwei DGEBA zu einem 4 : 1-Oligomer.

Im weiteren Verlaufe der chemischen Vernetzung kommt es durch Oligomer-Oligomer-Kontakte natürlich auch hier zu intermolekularen, also netzwerkaufbauenden Reaktionen. Zu ihnen zählen die Epoxid-Amin-, die Epoxid-Imin- und die Nitril-OH-Reaktion. Die letztgenannte Reaktion erzeugt unsubstituierte Imidoestergruppen, die bei 1-MI-Abwesenheit zu Harnstoff- und substituierten Imidoestergruppen umgesetzt werden können (Gl. 6-33). Für das Vorkommen funktioneller Gruppen in der ausgehärteten Matrix ergeben sich somit die gleichen Schlussfolgerungen wie oben.

R'' wie in Gl. 6-29



Alle diese Reaktionen können jedoch nicht den vollständigen Oxiranumsatz erklären, selbst wenn man die Entstehung von maximal zwei „reaktiven“ Wasserstoffatomen während der chemischen Vernetzung berücksichtigt und annimmt, dass sich das DDA vollständig lösen würde. **Das Erreichen vollständigen Oxiranumsatzes bedarf also der Epoxid-OH-Reaktion** (Etherbildung, Gl. 6-35).



Zusätzlich wird in den beschleunigten Epoxid-DDA-Reaktivsystemen EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>\* ein geringer Teil der Oxiranringe auch von DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 6-29)

verbraucht. Dadurch bilden sich DGEBA-Aneinanderreihungen, die wegen ihrer durch Oxiranringe gegebenen Multifunktionalität dreidimensional ins Netzwerk eingefügt werden. Im Vergleich zu den aus DGEBA und DDA gebildeten Grundbausteinen führt das Fehlen des Härterers DDA in diesen DGEBA-Sequenzen zu geringerer Knotendichte.

#### *Effizientes Aushärten und molekulare Beweglichkeit des ausgehärteten Zustandes*

**Mikro- und Nanomodule veranlassen das effiziente Aushärten von  $EP_{\mu\text{-mod}}$ ,  $EP_{n\text{-mod}}$  und  $EP^*_{n\text{-mod}}$ .** Diese Wirkung beruht einzig auf der 1-MI-Freisetzung (Mikromodule ab 83 °C, Nanomodule ab 100 °C). Denn **die Mikro- und Nanozeolithe beeinflussen die chemische Vernetzung nicht** (gleiches Vernetzungsverhalten von EP,  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  und  $EP_{n\text{-zeo}}$ ). Das aus Modulen freigesetzte 1-MI führt zu rascher Netzwerkbildung und damit zu schneller Abnahme der molekularen Beweglichkeit. Grund ist, dass das 1-MI das Lösen des DDA sowie die Epoxid-Amin- und die Nitril-OH-Reaktionen beschleunigt.

**Dieser indirekte Einfluss des Beschleunigers 1-MI schlägt sich in der molekularen Beweglichkeit nieder.** Denn das schnellere Lösen des DDA lässt in  $EP_{1\text{-MI}}$ ,  $EP_{\mu\text{-mod}}$ ,  $EP_{n\text{-mod}}$  und  $EP^*_{n\text{-mod}}$  eine gleichmäßigere Matrix mit einem Glasübergang entstehen anstatt eine ungleichmäßige Matrix mit zwei bis drei thermischen und zwei dynamischen Glasübergängen wie in EP,  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  und  $EP_{n\text{-zeo}}$ .

**Die ausgehärtete Matrix von  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$  enthält qualitativ und quantitativ die gleichen, vom DDA abstammenden Grundbausteine (Abschn. 6.1.3).** Sie unterscheidet sich jedoch von der ausgehärteten Matrix des  $EP_{1\text{-MI}}$ . Denn die von Anfang an größere Menge des wirksamen 1-MI im  $EP_{1\text{-MI}}$  sorgt für ein rascheres DDA-Lösen und damit für ein häufigeres Vorkommen der vom DDA abstammenden Grundbausteine im  $EP_{1\text{-MI}}$  als die niedrigere Menge des aus Modulen freigesetzten 1-MI. Diese größere 1-MI-Menge verursacht aber auch ein häufigeres Ablaufen von DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 6-29) und auf diese Weise eine geringfügig stärkere Bildung von DGEBA-Sequenzen. Dadurch erklärt sich die leicht höhere kooperative Beweglichkeit des  $EP_{1\text{-MI}}$  gegenüber der des  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$ .

**Die ausgehärtete Matrix von  $EP_{\mu\text{-mod}}$  und  $EP_{n\text{-mod}}$  enthält deutlich weniger DGEBA-Sequenzen als  $EP^*_{n\text{-mod}}$ .** Grund ist, dass DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 6-29) solange die einzig möglichen Reaktionen im unvorpolymerisierten  $EP^*_{n\text{-mod}}$  nach der 1-MI-Freisetzung sind, bis genügend DDA gelöst ist. Dies führt zu vermehrter Entstehung längerer DGEBA-Sequenzen mit niedriger Knotendichte, wodurch  $T_g$  reduziert wird. **Die Vorgeschichte, also vorpolymerisiert oder nicht, nimmt somit Einfluss auf das Netzwerk.** Dies ist wichtig für technische Epoxid-DDA-Reaktivsysteme mit Mikro- bzw. Nanomodulen.

**Mikrozeolithe sind nicht eigenschaftsbestimmend.** Aussagen zum Einfluss der Nanozeolithe sind jedoch nicht möglich, weil der mittels DES untersuchte  $EP_{n\text{-zeo}}$  der Charge D eine chargenbedingte Abweichung seiner chemischen Struktur aufweist (Abschn. 6.2.2), die einem möglichen Einfluss der Nanozeolithe überlagert ist.

## 7 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Die chemische Basis von Epoxidsystemen besteht aus Epoxidharz und Härter, wobei Dicyandiamid (DDA) einer der bedeutendsten Härter ist. Solche Epoxid-DDA-Systeme härten aber nur in Anwesenheit eines Beschleunigers effizient (niedrige / kurze Aushärtungstemperatur / -zeit) aus. Dieser ruft bei Raumtemperatur jedoch Vorgänge hervor, die die Viskosität mit zunehmender Lagerungszeit erhöhen und die Verarbeitung der Reaktivsysteme unmöglich machen. Für Abhilfe sollen Zeolithe sorgen, die einen in ihren Poren bei 25 °C verankerten Beschleuniger bei Temperaturerhöhung freisetzen können.

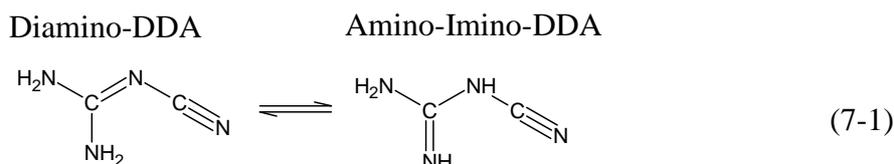
In dieser Arbeit wird nachgewiesen, dass diese beschleunigerbeladenen Zeolithe einem Epoxid-DDA-System Lagerungsstabilität und effizientes Aushärtungsverhalten bei 170 °C verleihen. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Epoxidharz, DDA, Beschleuniger und Zeolithoberfläche werden die viskositäts erhöhenden Vorgänge bei 25 °C aufgeklärt und die Netzwerkbildung während der Heißhärtung bei 170 °C (technische übliche Aushärtungstemperatur [46]) erforscht.

Da die Untersuchung technischer Epoxid-DDA-Reaktivsysteme wegen in der Regel unbekannter, produktspezifischer Zusatzstoffe schwierig ist, wurde ein Basissystem verwendet. Ein solches Basissystem bildet die Grundeigenschaften der Reaktivsysteme technischer Kleb- und (Nano-)Verbundwerkstoffe ab und gewährleistet die Allgemeingültigkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse. Das in dieser Arbeit betrachtete Basissystem ist ein als EP bezeichnetes Vorpolymerisat, das aus Diglycidylether des Bisphenols A (DGEBA, Epoxidharz) und DDA im Massenverhältnis 100 : 6,7 (bezogen auf reines DDA) hergestellt wird. Durch Zugabe von 1-MI (Beschleuniger), Mikrozeolithen, Mikromodulen (1-MI-beladene Mikrozeolith), Nanozeolithen oder Nanomodulen (1-MI-beladene Nanozeolithe) zu EP entstehen die vorpolymerisierten EP-Modellsysteme  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-zeo}$ ,  $EP_{\mu-mod}$ ,  $EP_{n-zeo}$  und  $EP_{n-mod}$ . Zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf unvorpolymerisierte, technische Epoxid-DDA-Systeme wurden das EP-Basissystem und einige der EP-Modellsysteme auch in unvorpolymerisiertem Zustand ( $EP^*$ ,  $EP^*_{1-MI}$  und  $EP^*_{n-mod}$ ) untersucht.

Den experimentellen Zugang zu der Struktur und den Eigenschaften des EP-Basissystems und der EP-Modellsysteme eröffnet die Verknüpfung folgender Methoden: RP-HPLC, ESI-MS, GPC, IRS, XPS, Polarisationsmikroskopie, DSC, DES und REM. Die Proben des Basissystems und der verschiedenen EP-Modellsysteme wurden nach Lagerung sowie vor, während und nach der Heißhärtung bei 170 °C untersucht. Diese Vorgehensweise unterscheidet sich insofern von [18-22, 36-58], als dass die Methodenvielfalt eine ganzheitliche Betrachtung der Netzwerkbildung und Eigenschaften von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen ermöglicht.

### *Dicyandiamid und sein Verhalten in Epoxidharzen*

Die **Löslichkeit des DDA in einem Epoxidharz wie DGEBA ist bei RT sehr gering**, weil sich die Dipolmomente des schwach polaren DGEBA ( $2,03 \cdot 10^{-30}$  Cm) und der stark polaren DDA-Tautomere (Gl. 7-1;  $24,74 \cdot 10^{-30}$  Cm bzw.  $27,22 \cdot 10^{-30}$  Cm und  $10,46 \cdot 10^{-30}$  Cm) erheblich unterscheiden. Dies zeigt sich auch anhand der Löslichkeit des DDA in DGEBA-ähnlichem Phenylglycidylether (PGE, monofunktionelles Epoxidharz, CAS-Nr. 122-60-1): 0,04 g DDA in 100 g PGE bei 30 °C und 0,6 g DDA in 100 g PGE bei 150 °C [25].



**Gelöstes DDA liegt sowohl in der mesomeriestabilisierten, polaren Diamino-Struktur als auch in der reaktiveren, weniger polaren Amino-Imino-Struktur vor.** Dabei ist die Konzentration des letzteren Tautomers wegen der sehr geringen RT-Löslichkeit des DDA in DGEBA und wegen des in DGEBA herrschenden tautomeren Gleichgewichtes so gering, dass unbeschleunigte Epoxid-DDA-Systeme RT-Lagerungsstabilität besitzen.

**Erst durch Temperaturerhöhung startet die Vernetzung**, da sich mehr DDA löst, das tautomere Gleichgewicht sich stark zu Gunsten des reaktiveren Amino-Imino-DDA verschiebt, und die Mesomeriestabilisierung des Diamino-DDA energetisch überwunden wird. Dieses in bisherigen Veröffentlichungen nicht beachtete Lösen schafft somit die Voraussetzung für die Oligomerbildung und die anschließende chemische Vernetzung, weil es kristallines DDA in den Zustand überführt, in dem es für DGEBA zugänglich ist.

### *Chemische Reaktionen im DGEBA-DDA-Reaktivsystem bei 150 °C*

Die Vorpolymerisation des DGEBA-DDA-Reaktivsystems bei 150 °C bewirkt, dass DDA sich im DGEBA löst und als Diamino- und als Amino-Imino-DDA vorliegt, entsprechend dem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht. Allerdings läuft das DDA-Lösen nicht vollständig ab: **Kristalline DDA-Agglomerate bleiben in der Matrix ungelöst zurück.**

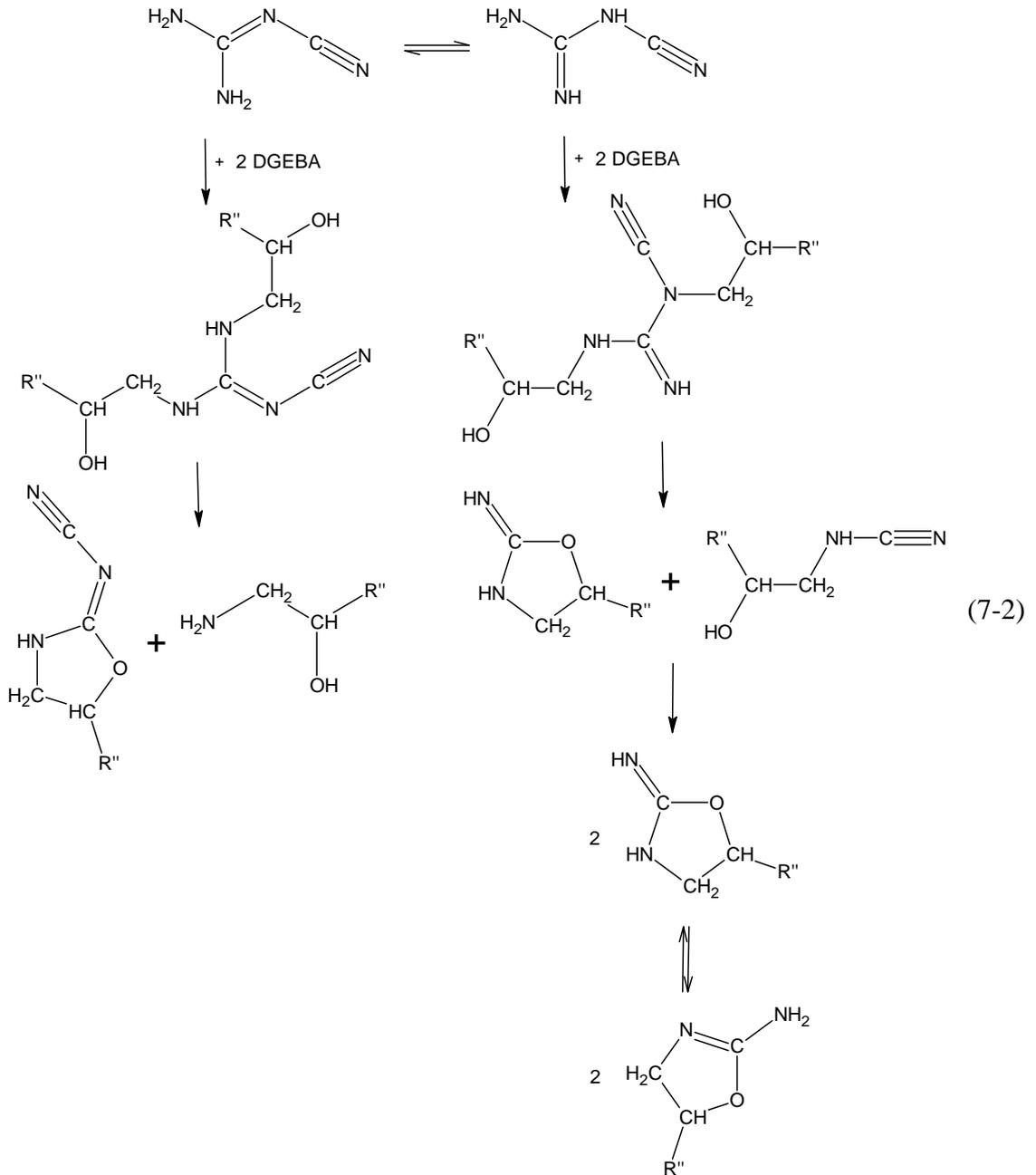
**Die Matrix selbst besteht aus viel unreaktiertem DGEBA, gelöstem, nicht reagiertem DDA und den Oligomeren**, welche wie folgt entstehen:

Gelöstes Diamino-DDA reagiert über seine beiden primären Aminogruppen mit DGEBA, so dass Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA entstehen. Der anschließende *Gilbert-Reaktionsmechanismus* (Gl. 7-2, links) sorgt für das Vorkommen von 2-Cyanimido-Oxazolidin, das mit DGEBA zu höhermolekularen Oligomeren weiterreagiert, und für die Existenz DGEBA-substituierter Ammoniak.

Gelöstes Amino-Imino-DDA reagiert über seine beiden Aminogruppen mit DGEBA zu Oligomeren aus DGEBA und Amino-Imino-DDA. Der nachfolgende Reaktionsmechanismus

nach *Zahir* (Gl. 7-2, rechts) bewirkt die Entstehung von 2-Imino-Oxazolidin und 2-Amino-2-Oxazolin sowie von höhermolekularen Oligomeren aus ihnen und DGEBA.

R'' wie in Gl. 7-4



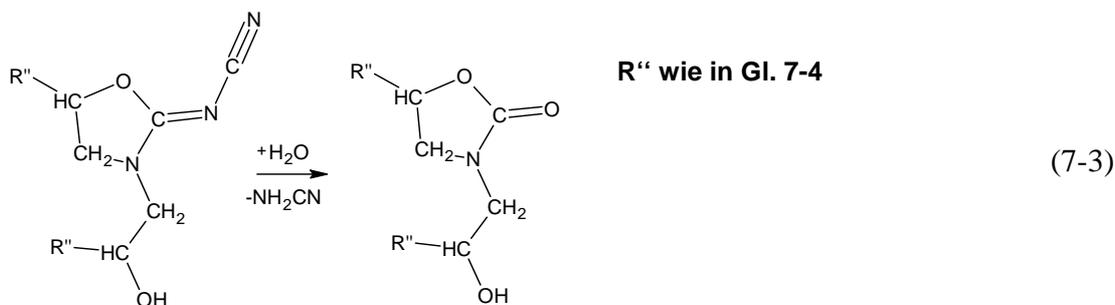
**Gilbert- und Zahir-Mechanismus laufen also parallel ab.** Die in der Fachliteratur diskutierte Harnstoff- und Urethanbildung nach *Zahir* sowie die Reaktionen nach *Saunders et al.* und *Fata* finden nicht statt.

Dieses Reaktionsschema der Oligomerbildung in Epoxid-DDA-Reaktivsystemen bei 150 °C beseitigt die Lücken und Widersprüche in den bisher veröffentlichten Reaktionsschemata und berücksichtigt erstmals beide DDA-Tautomere.

*Lagerungszeitbegrenzende Vorgänge in vorpolymerisierten DGEBA-DDA-Reaktivsystemen ohne den Beschleuniger 1-MI*

Die vorpolymerisierte Matrix von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> reagiert bei RT gemäß den Reaktionswegen der DDA-Tautomere weiter (Gl. 7-2), wobei der *Zahir*-Ringschluss nicht abläuft.

**Die Hydrolyse des 2-Cyanimido-Oxazolidins und seiner Oligomere mit DGEBA tritt wegen der Umgebungsfeuchte in den Vordergrund** (Gl. 7-3). Die durch die Cyanamidabspaltung entstehenden, aminischen Wasserstoffe sorgen für Oxiransumsatz. Auf diese Weise und auch durch die **bei RT ablaufende Epoxid-OH-Reaktion** wachsen DGEBA, gelöstes DDA und Oligomere zu größeren Oligomeren heran und erhöhen die Viskosität derart, dass gegen Ende der Lagerungszeit die Verarbeitung von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub> unmöglich wird. Dazu bedarf es einer ausreichend hohen Anfangskonzentration des gelösten DDA und der Oligomere, weil sich DDA bei RT nicht weiter löst. **Ohne gelöstes DDA und Oligomere besteht Lagerungsstabilität.**

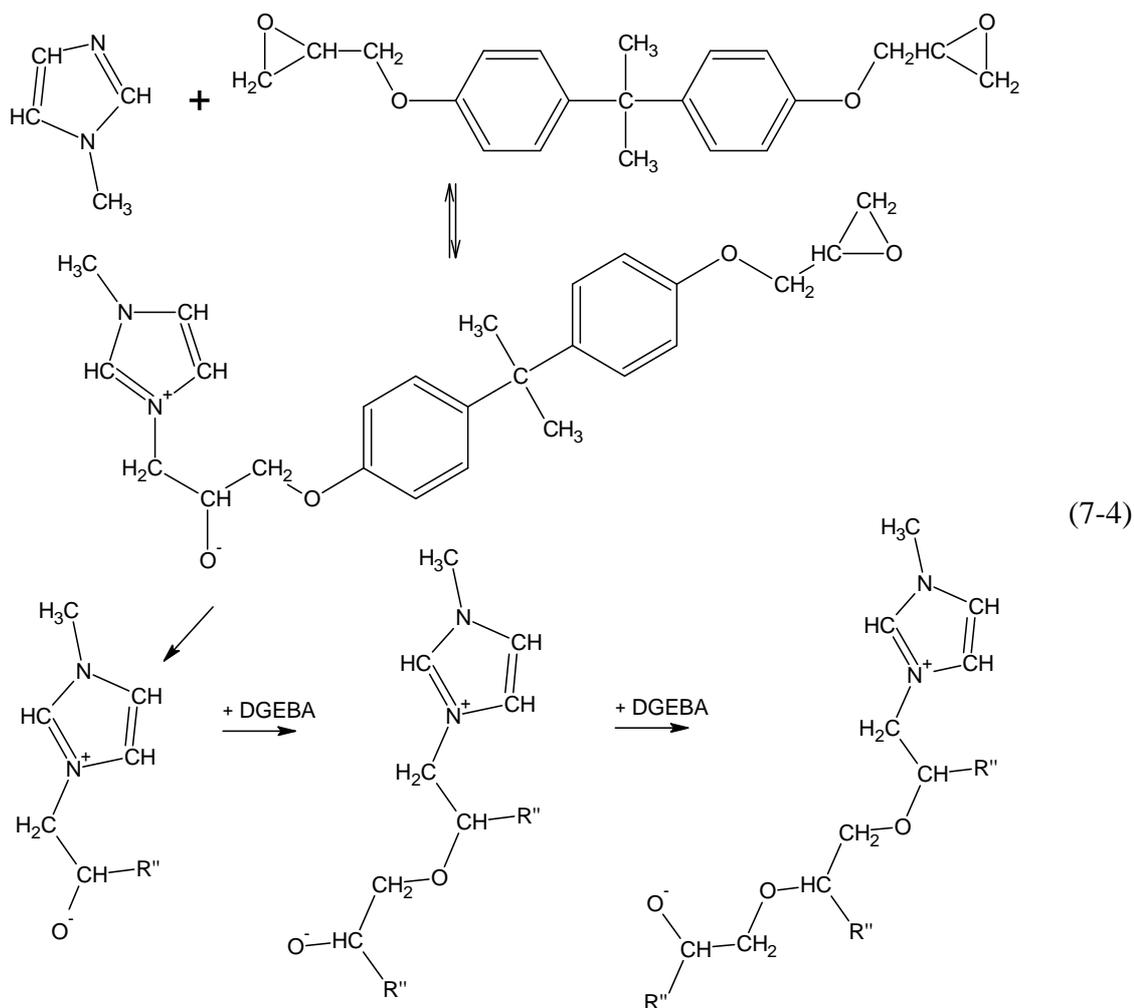


**Diese viskositätserhöhende Oligomerbildung wird von den Zeolithen gehemmt, weil nitrilgruppenhaltige Moleküle an der Zeolithoberfläche adsorbieren und damit für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.** Dieser Effekt prägt sich bei den Nanozeolithen am stärksten aus, da die spezifische EP-Nanozeolith-Grenzfläche etwa neunmal größer ist als die spezifische EP-Mikrozeolith-Grenzfläche. Die begrenzte Lagerfähigkeit bei RT erhöht sich demzufolge von 229 Tagen für EP auf 240 Tage für EP<sub>μ-zeo</sub> bzw. 301 Tage für EP<sub>n-zeo</sub>.

*Lagerungszeitbegrenzende Vorgänge in vorpolymerisierten DGEBA-DDA-Reaktivsystemen mit dem Beschleuniger 1-MI*

**In der vorpolymerisierten EP-Modellsystem EP<sub>1-MI</sub>**, dessen Matrix aus EP, freiem 1-MI und Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI besteht, **bilden sich bei RT neue Zwitterionen aus DGEBA und 1-MI** (Gl. 7-4). Diese und die bereits vorhandenen Zwitterionen wachsen zu größeren, viskositätserhöhenden Zwitterionen heran. Zusätzlich reagieren die Hydroxylgruppen der aus der Vorpolymerisation stammenden Oligomere durch **intermolekulare Protonenübertragung** mit den Zwitterionen. Das Gleichgewicht von Zwitterionenbildung und -zerfall (erste Reaktion in Gl. 7-4) wird gestört, und die im Zuge der Protonenübertragung verbrauchten Zwitterionen müssen durch ständige Neubildung ersetzt werden bis zum fast vollständigen Verbrauch des 1-MI. Die Konzentration der Alkoholatgruppen im EP<sub>1-MI</sub> erhöht

sich zusehends und übertrifft bereits kurz nach Beginn der RT-Lagerung die an die Lage des ungestörten Gleichgewichtes gekoppelte Konzentration der Alkoholatgruppen im unvorpolymerisierten EP\*<sub>1-MI</sub>. Mehr Alkoholatgruppen bedeutet aber auch, dass die Reaktion von Oxiranring und Alkoholatgruppe (Folgereaktionen in Gl. 7-4) häufiger stattfindet, was den beschleunigten Oxiranumsatz und die Verkürzung der begrenzten **Lagerfähigkeit von 29 (EP\*<sub>1-MI</sub>) auf 13 Tage (EP<sub>1-MI</sub>)** erklärt.



In den vorpolymerisierten EP-Modellsystemen EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> treten mit abnehmender Modulgröße die im EP<sub>1-MI</sub> beobachteten, 1-MI-bedingten Vorgänge wie Zwitterionenbildung und -wachstum (Gl. 7-4) sowie intermolekulare Protonenübertragung **weniger in Erscheinung**. EP<sub>μ-mod</sub> ähnelt somit dem EP<sub>1-MI</sub> mit freiem 1-MI, und EP<sub>n-mod</sub> weist mehr Gemeinsamkeiten mit dem unbeschleunigten Basissystem EP auf. Dies zeigt sich auch anhand der **RT-Lagerfähigkeit von EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>**, die von **13 (EP<sub>1-MI</sub>) über 42 (EP<sub>μ-mod</sub>) auf 62 Tage (EP<sub>n-mod</sub>)** ansteigt. Dies lässt nur einen Schluss zu:

**Die 1-MI-Freisetzungsrates aus Mikromodulen ist größer als die aus Nanomodulen.** Sie hängt von dem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des 1-MI und dessen Diffusion ab.

*Lagerungszeitbegrenzende Vorgänge in dem unpolymersierten DGEBA-DDA-Reaktivsystem mit dem Beschleuniger 1-MI*

**EP\*<sub>n-mod</sub> verfügt über eine mehr als 220 Tage andauernde RT-Lagerfähigkeit**, weil die unvorpolymerisierte Epoxidmatrix und die vernetzungssteuernden Nanomodule mehrere Barrieren aufbauen, die die viskositätserhöhende Oligomerbildung in ausreichendem Maße verzögern (Inkubationszeit) und verlangsamen, obwohl die Nanomodule aus thermodynamischen Gründen ständig 1-MI freisetzen. Im Folgenden werden diese Barrieren kurz erläutert:

**Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht und Diffusion stellen die erste Barriere dar**, indem sie zusammen für die *ausreichend niedrige 1-MI-Freisetzungsrates aus Nanomodulen* sorgen. Dies ist für Mikromodule nicht gegeben.

Die wenigen aus den Modulen ausgetretenen 1-MI-Moleküle bilden in einer Gleichgewichtsreaktion mit DGEBA nur wenige Zwitterionen, weil sich die Lage der Gleichgewichtsreaktion von DGEBA und 1-MI (Gl. 7-4) auf Seiten der Ausgangsstoffe befindet. Daher wirkt das **Gleichgewicht von Zwitterionenbildung und -zerfall als zweite Barriere**.

Die bei intakter zweiter Barriere geringe Konzentration der Zwitterionen führt lediglich zum leichten Anlösen des DDA. **Der kristalline Zustand des DDA als dritte Barriere** bleibt weitgehend erhalten. Die Anzahl der trotzdem in Lösung gegangenen DDA-Moleküle ist somit äußerst gering.

Das gelöste DDA besitzt selbst gegen die viskositätserhöhende Oligomerbildung noch zwei weitere Barrieren. Neben der **Mesomeriestabilisierung des Diamino-DDA als vierter Barriere** ist die **Reaktion von Nitril- und Hydroxylgruppe als fünfte Barriere** aufzuführen. Sie läuft bei RT nur unter katalytischem Einwirken des 1-MI ab, das aber in nicht ausreichendem Maße vorliegt. Aus diesem Grunde endet bei RT der Reaktionsweg des reaktiveren Amino-Imino-DDA vor dem *Zahir-Ringschluss* (Gl. 7-2, rechts).

**Die überragende Lagerungsstabilität des EP\*<sub>n-mod</sub> wird also von den vernetzungssteuernden Nanomodulen und dem DDA gleichermaßen verursacht.**

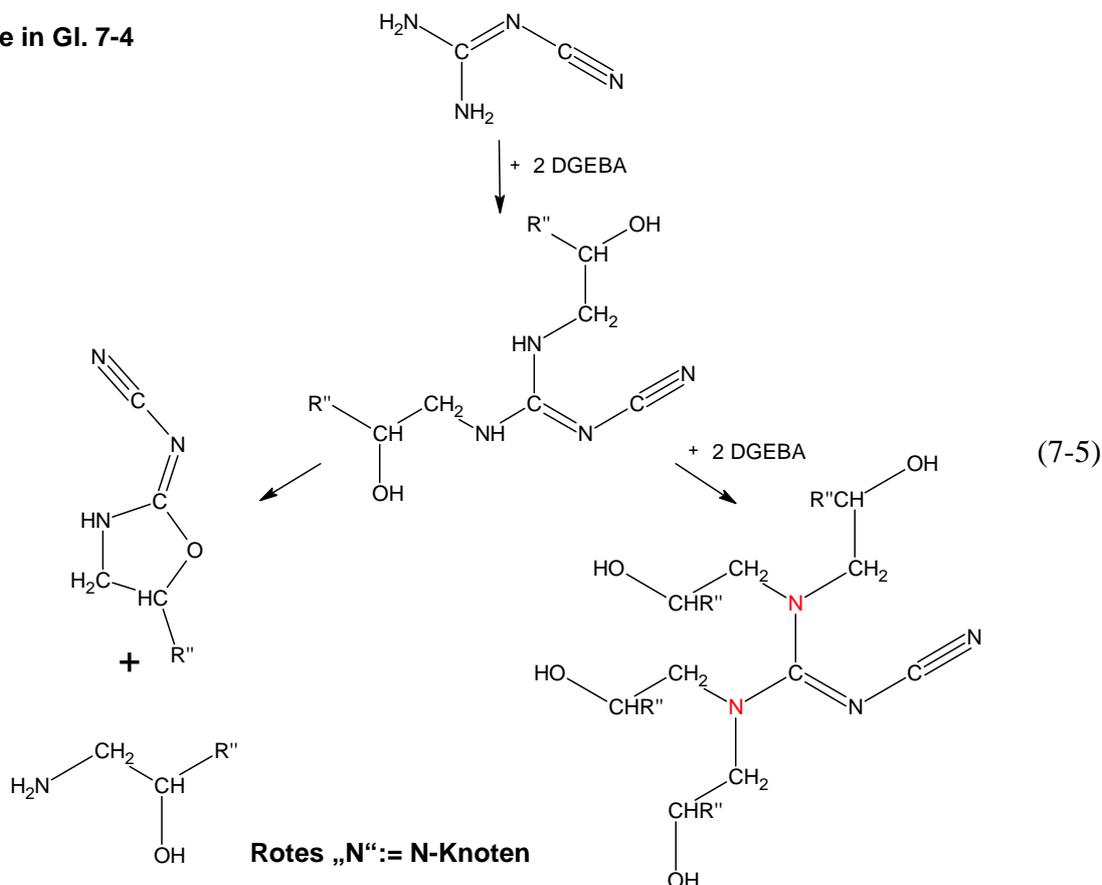
*Chemische Vernetzung des DGEBA-DDA-Reaktivsystem EP bei 170 °C*

DDA löst sich bei 170 °C im DGEBA teilweise auf und liegt als Diamino- und als Amino-Imino-DDA vor, entsprechend dem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht. Das DDA-Lösen läuft trotz der im Vergleich zur Vorpolymerisation höheren Temperatur nicht vollständig ab: **Kristalline DDA-Agglomerate bzw. –Aggregate bleiben in der vernetzten Matrix zurück**. Ursache ist die Bildung einer DDA-undurchlässigen, netzwerkartigen *DGEBA-DDA-Interphase* während der chemischen Vernetzung.

Gelöstes Diamino-DDA reagiert über seine primären Aminogruppen mit DGEBA, so dass Oligomere aus DGEBA und Diamino-DDA entstehen, die durch *Gilbert-Ringschluss* in

DGEBA-substituiertes Ammoniak und 2-Cyanimido-Oxazolidin zerfallen (Gl. 7-5, links). Auch ein Reaktionsweg ohne *Gilbert*-Ringschluss ist möglich (Gl. 7-5, rechts).

R'' wie in Gl. 7-4



Das gelöste, bei hohen Temperaturen häufigere Amino-Imino-DDA reagiert über seine Amino- und Iminogruppen mit DGEBA zu Oligomeren aus DGEBA und Amino-Imino-DDA, die durch *Zahir*-Ringschluss 2-Imino-Oxazolidin und einfach DGEBA-substituiertes Cyanamid bilden (Gl. 7-6, links). Das letztere Produkt wird durch *Zahir*-Ringschluss ebenfalls zu einem 2-Imino-Oxazolidin, das mit 2-Amino-2-Oxazolin in tautomerem Gleichgewicht steht. Auch ein Reaktionsweg ohne *Zahir*-Ringschluss ist möglich (Gl. 7-6, rechts).

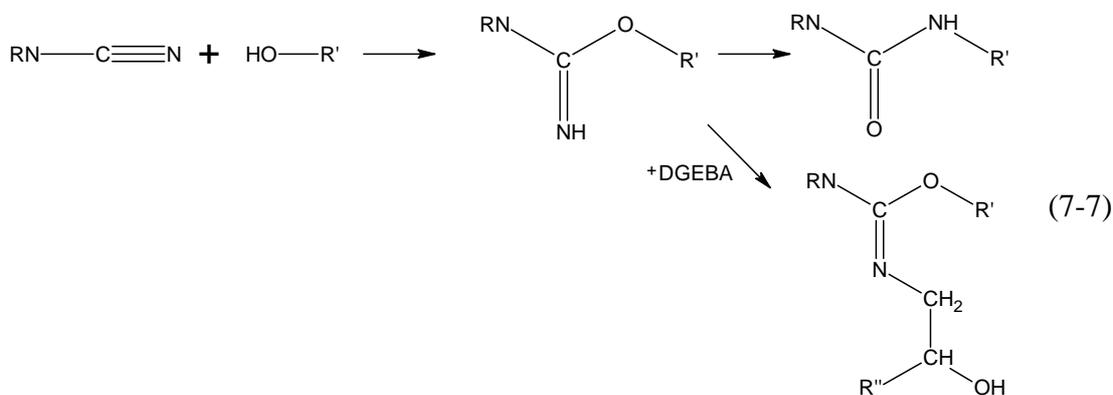
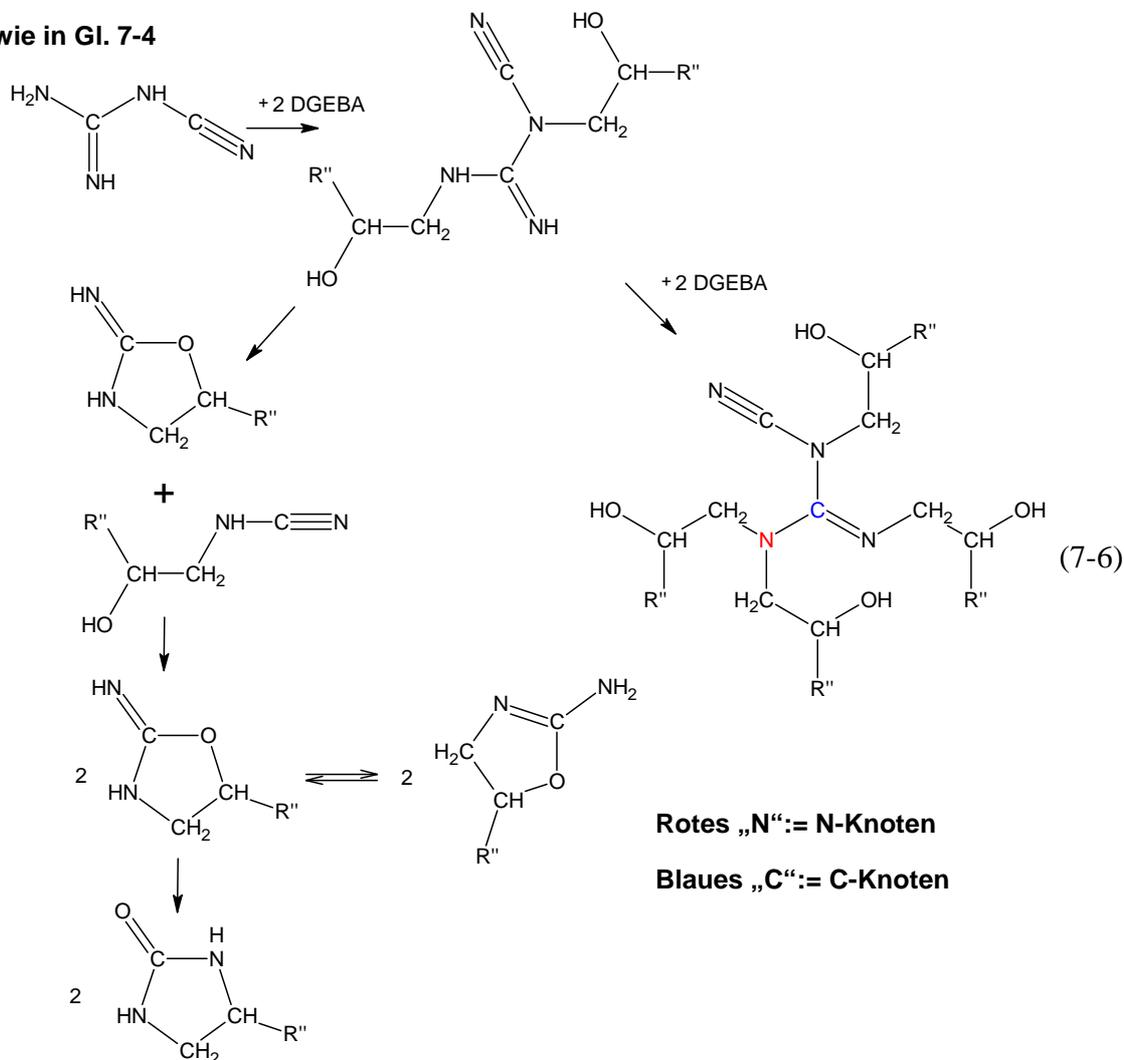
Im weiteren Verlaufe der chemischen Vernetzung kommt es durch Oligomer-Oligomer-Kontakte zu intermolekularen, also netzwerkaufbauenden Reaktionen. Zu ihnen zählen die Epoxid-Amin-, die Epoxid-Imin- und die Nitril-OH-Reaktion. Die letztgenannte Reaktion erzeugt unsubstituierte Imidoestergruppen. Diese werden zu Harnstoff- und substituierten Imidoestergruppen umgesetzt (Gl. 7-7). Die Bildung von Urethangruppen nach *Zahir* sowie nach *Fata* läuft nicht oder nicht in nachweisbarem Maße ab.

Im Zuge dieser Reaktionen bilden sich maximal zwei „reaktive“ Wasserstoffatome. Ihre Entstehung wirkt sich auf das Verhältnis von aminisch-iminischen Wasserstoffatomen und Oxiranringen ([a]-[e]-Verhältnis) aus. Unter der Voraussetzung, das DDA würde sich vollständig auflösen, nähme das [a]-[e]-Verhältnis einen Wert zwischen 0,55 und 0,82 an. Das

teilweise Nicht-Lösen des DDA bedeutet aber, dass dieser Wert kleiner ist. Die Schlussfolgerung lautet:

**Die Etherbildung ist notwendig, um in dem an Oxiranringen überstöchiometrischen Epoxid-DDA-System EP vollständigen Umsatz zu erreichen.**

**R'' wie in Gl. 7-4**



Dieses Schema der Vernetzung von Epoxid-DDA-Reaktivsystemen ohne den Beschleuniger 1-MI beseitigt die Lücken und Widersprüche in den bisher veröffentlichten Reaktionsschemata. Unter Berücksichtigung der beiden DDA-Tautomere gibt es erstmals eine vollständige Beschreibung der netzwerkbildenden Reaktionen.

*Chemische Vernetzung des DGEBA-DDA-Reaktivsystems bei 170 °C in Anwesenheit des Beschleunigers 1-MI*

**Der Temperaturanstieg und das 1-MI bewirken, dass sich sehr schnell viel DDA im DGEBA löst.** Allerdings ist das Lösen im EP<sub>1-MI</sub> nicht vollständig: Kristalline DDA-Agglomerate bzw. -Aggregate bleiben in der vernetzten Matrix zurück. Grund ist die Ausbildung einer DDA-undurchlässigen *DGEBA-DDA-Interphase* während der Vernetzung.

**Die plötzlich hohe Konzentration des monomeren DDA in der Matrix und die beschleunigende Wirkung des 1-MI auf Epoxid-Amin- und Nitril-OH-Reaktionen führen zum raschen Verbrauch funktioneller Gruppen.** Das Netzwerk baut sich viel schneller auf als das des EP. Chemisch gesehen, sind dabei DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 7-4) von geringer Bedeutung. Somit gleicht das Reaktionsschema der chemischen Vernetzung des EP<sub>1-MI</sub> weitgehend dem Reaktionsschema für EP, außer dass die Umlagerung unsubstituierter Imidoestergruppen zu Harnstoffgruppen vom 1-MI behindert wird (Gl. 7-7, oberer Weg). Auch hier ist die Etherbildung notwendig, um vollständigen Umsatz zu erreichen.

Für technische Epoxid-DDA-Systeme mit einer üblichen Formulierung von 1 mol DDA auf 5 bis 7 mol Oxiranringe (DGEBA-DDA-Massenverhältnis: 100 : 7,1 bis 100 : 9,9) [155] bedeutet dieser Befund, dass das [a]-[e]-Verhältnis selbst bei der maximalen Bildung zweier „reaktiver“ Wasserstoffatome nur einen Wert zwischen 0,86 und 1,2 annimmt. Da das DDA-Lösen in den technischen Reaktivsystemen auch nicht vollständig sein wird, sind diese Systeme genauso an Oxiranringen überstöchiometrisch, wie die in dieser Arbeit untersuchten Epoxid-DDA-Modellsysteme.

*Chemische Vernetzung des DGEBA-DDA-Reaktivsystems bei 170 °C in Anwesenheit der Mikro- bzw. Nanomodule*

**Mikro- und Nanomodule veranlassen das effiziente Aushärten von EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und EP\*<sub>n-mod</sub>.** Diese Wirkung beruht einzig auf der 1-MI-Freisetzung (Mikromodule ab 83 °C, Nanomodule ab 100 °C), denn **die Mikro- und Nanozeolithe beeinflussen die chemische Vernetzung nicht.** Das aus Modulen freigesetzte 1-MI führt zu rascher Netzwerkbildung, weil es das DDA-Lösen sowie die Epoxid-Amin- und die Nitril-OH-Reaktionen beschleunigt. Nach 20 min bei 170 °C ist die Netzwerkbildung abgeschlossen.

*Chemische Struktur und molekulare Beweglichkeit des ausgehärteten Zustandes*

**Der indirekte Einfluss des Beschleunigers 1-MI schlägt sich in der molekularen Beweglichkeit nieder,** denn das schnellere Lösen des DDA lässt in EP<sub>1-MI</sub>, EP<sub>μ-mod</sub>, EP<sub>n-mod</sub> und

EP\*<sub>n-mod</sub> eine gleichmäßige Matrix mit einem Glasübergang entstehen anstatt eine ungleichmäßige Matrix mit mit zwei bis drei thermischen und zwei dynamischen Glasübergängen wie in EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>.

**Die ausgehärtete Matrix von EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> enthält qualitativ und quantitativ die gleichen, vom DDA abstammenden Grundbausteine.** Sie unterscheidet sich jedoch von der ausgehärteten Matrix des EP<sub>1-MI</sub>. Denn die von Anfang an größere Menge des wirksamen 1-MI im EP<sub>1-MI</sub> sorgt für ein rascheres DDA-Lösen und damit für ein häufigeres Vorkommen der vom DDA abstammenden Grundbausteine im EP<sub>1-MI</sub> als die niedrigere Menge des aus Modulen freigesetzten 1-MI. Diese größere 1-MI-Menge verursacht aber auch ein häufigeres Ablaufen von DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 7-4) und auf diese Weise eine geringfügig stärkere Bildung von DGEBA-Sequenzen (DGEBA-Aneinanderreihungen) mit geringer Knotendichte. Dadurch erklärt sich die leicht höhere kooperative Beweglichkeit des EP<sub>1-MI</sub> gegenüber der des EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub>.

**Die ausgehärtete Matrix von EP<sub>μ-mod</sub> und EP<sub>n-mod</sub> enthält deutlich weniger DGEBA-Sequenzen als EP\*<sub>n-mod</sub>.** Grund ist, dass DGEBA-1-MI-Reaktionen (Gl. 7-4) solange die einzig möglichen Reaktionen im unvorpolymerisierten EP\*<sub>n-mod</sub> nach der 1-MI-Freisetzung sind, bis genügend DDA gelöst ist. Dies führt zu vermehrter Entstehung längerer DGEBA-Sequenzen mit niedriger Knotendichte, wodurch  $T_g$  reduziert wird. Dies ist wichtig für technische Epoxid-DDA-Reaktivsysteme mit Mikro- bzw. Nanomodulen.

**Mikrozeolithe sind nicht eigenschaftsbestimmend.** Aussagen zum Einfluss der Nanozeolithe sind jedoch nicht möglich, weil der mittels DES untersuchte EP<sub>n-zeo</sub> eine chargenbedingte Abweichung aufweist, die einen möglichen Einfluss der Nanozeolithe überlagert.

### *Fazit*

***Der bisherige Gegensatz von RT-Lagerungsstabilität und effizientem Aushärten im Sinne einer Verkürzung der Aushärtungszeit ist aufgelöst.***

### *Ausblick*

Die Untersuchungen bewiesen die Fähigkeit der Module, einem Epoxid-DDA-Reaktivsystem sowohl Lagerungsstabilität als auch effizientes Aushärtungsverhalten zu verleihen. Sie lieferten obendrein ein geschlossenes Bild der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge bei RT und ermöglichten eine in der Fachliteratur nicht zu findende, vollständige Beschreibung der chemischen Vernetzung. Erstmals konnte gezeigt werden, wie ein Beschleuniger die Lagerfähigkeit begrenzt, und wie dieser in die Netzwerkbildung eingreift und die Eigenschaften des (Verbund-)Werkstoffes maßgeblich verändert. Letzteres ist neben Lagerungsstabilität und effizientem Aushärtungsverhalten für die praktische Anwendung der Module entscheidend.

Allerdings war im Rahmen dieser Arbeit keine systematische Untersuchung möglich, ob die Aushärtungstemperatur gesenkt werden könnte. Erste IRS-Untersuchungen der Aushärtung

bei 130 °C belegen, dass der  $EP_{n-mod}$  nicht wie bei 170 °C nach 20 min, sondern erst nach 90 min vollständigen Umsatz von Oxiranringen und Nitrilgruppen erreicht. Zudem sinkt die Glasübergangstemperatur von 173 °C (Aushärtungsbedingungen: 45 min bei 170 °C) auf 151 °C (Aushärtungsbedingungen: 120 min bei 130 °C), was auf ein andersartiges Netzwerk schließen lässt. Beides zusammen, also die deutliche Erhöhung der Aushärtungszeit und die Veränderung der Eigenschaften des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$ , könnten den Einsatz der Module zur Senkung der Aushärtungstemperatur in Frage stellen. Weiterführende Untersuchungen dieser Problematik bleiben zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Ähnlich sieht es auch hinsichtlich der Möglichkeit aus, ob die durch verschärfte Tests bei erhöhter Temperatur gewonnenen Lagerungszeiten sich auf die RT-Lagerung übertragen lassen. Erste Untersuchungen von  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  liefern 60 °C-Lagerungszeiten von 9, 28 und 30 Stunden [178]. Demnach zeigt sich bei 60 °C kein Unterschied zwischen  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$ . Dagegen besteht aber einer bei 25 °C, weil  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$  RT-Lagerungszeiten von 13, 42 auf 62 Tagen aufweisen. Diese Gegenüberstellung verdeutlicht, dass die von der Industrie durchgeführten, verschärfen Tests bei erhöhter Temperatur den Unterschied zwischen Mikro- und Nanomodulen nicht erfassen. Die Ursache liegt wohl im Auftreten neuer viskositätserhöhender Vorgänge und / oder in einer temperaturbedingten Veränderung der reaktionskinetischen Hierarchie der bekannten viskositätserhöhenden Vorgänge. Daher ist eine Begutachtung dieses in der Industrie angewandten Vorgehens sinnvoll.

Darüber hinaus eröffnet diese Dissertation die Möglichkeit, neuartige Nanoverbundwerkstoffe aus heißhärtender Epoxidmatrix und Nanozeolithen herzustellen und grundlegend zu erforschen, insbesondere hinsichtlich der Ausbildung einer Matrix-Füllstoff-*Interphase* durch Wechselwirkung von Epoxidmatrix und Nanozeolithen während der chemischen Vernetzung. Als interessante Nanozeolithe kommen solche mit niedrigem  $SiO_2-Al_2O_3$ -Molverhältnis in Frage, weil man die chemisch reaktiven Zentren auf ihrer Oberfläche durch thermochemische Vorbehandlung gezielt einstellen kann. Auf diese Weise könnte man auf chemische Reaktionen, Netzbildung und Eigenschaften des Epoxids gezielt Einfluss nehmen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] B. Wetzel, F. Hauptert, Q. L. Ji, *Herstellung und Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln*, Veröffentlichung zum IVW-Kolloquium, Kaiserslautern, **2004**.
- [2] B. Wetzel, F. Hauptert, K. Friedrich, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, *Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content*, *Polymer Engineering and Science* **2002**, 42 (9), S. 1919-1927.
- [3] Q. L. Ji, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel, K. Friedrich, *Tribological Properties of Surface modified Nano Alumina / Epoxy Composites* *Journal of Materials Science* **2004**, 39 (21), S. 6187-6493.
- [4] Q. L. Ji, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel, K. Friedrich, *Friction and Wear of Epoxy Composites Containing Surface Modified SiC Nano Particels*, *Tribology Letters* **2005**, 20 (2), S. 115-123.
- [5] A. Hartwig, M. Sebald, D. Pütz, L. Aberle, *Preparation, Characterisation and Properties of Nanocomposites Based on Epoxy Resins - An Overview*, *Journal of Materials Science* **2005**, 221, S. 127-135.
- [6] A. Hartwig, A. Lühring, J. Trautmann, *Spheroidal Nanoparticles in Epoxide-Based Adhesives*, *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, 221, DOI 10.1002 / mame.200900031.
- [7] A. Hartwig, D. Pütz, M. Sebald, *Nanokomposite - Potentiale für die Klebtechnik*, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **2003**, 47 (1-2), S. 16-20.
- [8] A. Hartwig, D. Pütz, B. Schartel, M. Bartholmai, M. Wendschuh-Josties, *Compustion Behaviour of Epoxide Based Nanocomposites with Ammonium and Phosphonium Bentonites*, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, S. 2247-2257.
- [9] Oliver Schorsch, *Organisch modifizierte Schichtsilikate als thermische Polymerisationsinitiatoren für die Darstellung von Nanokompositen auf Basis von Epoxiden*, Dissertation, Universität Bremen, **2004**.
- [10] M. Philipp, P. C. Gervais, R. Sanctuary, U. Müller, J. Baller, B. Wetzel, J. K. Krüger, *Effect of Mixing Sequence on the Curing of Amine-Hardened Epoxy / Alumina Nanocomposites as Assessed by Optical Refractometry*, *eXPRESS Polymer Letters* **2008**, 2 (8), S. 546-552.
- [11] R. Sanctuary, J. Baller, B. Zielinski, N. Becker, J. K. Krüger, M. Philipp, U. Müller, M. Ziehmer, *Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on the Isothermal Cure of an Epoxy Resin*, *Journal of Physics Condensed Matter* **2009**, 21 (3), Artikel Nr. 035118.

- [12] J.-Y. Lee, M.-J. Shim, S-W. Kim,  
*Autocatalytic Cure Kinetics of Natural Zeolite Filled Epoxy Composites,*  
*Materials Chemistry and Physics* **1997**, 48, S. 36-40.
- [13] M.-J. Shim, S.-W. Kim,  
*Effect of Zeolite Filler on the Cure and Thermal Characteristics of Diglycidyl Ether of Bisphenol A / 4, 4' Dianiline System,*  
*Polymer Journal* **1998**, 30 (2), S. 73-77.
- [14] J.-Y. Lee, M.-J. Shim, S-W. Kim,  
*Effect of Natural Zeolite on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix,*  
*Polymer Engineering and Science* **1999**, 39 (10), S. 1993-1997.
- [15] B. Sreedhar, S. Palaniappan, S. Narayanan,  
*Effect of Zeolite on the Curing of Epoxy Resins by Polyanilin: A Kinetic Study,*  
*Polymers for Advanced Technologies* **2002**, 13, S. 459-465.
- [16] B. C. Erdoğan, A. T. Seyhan, Y. Ocak, M. Tanoğlu, D. Balköse, S. Ülkü,  
*Cure Kinetics of Epoxy Resin-Natural Zeolite Composites,*  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 94 (3), S. 743-747.
- [17] Y.-L. Liu, G.-P. Chang, K.-Y Hsu, F.-C. Chang,  
*Epoxy / Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites from Octakis(glycidyl dimethylsiloxy)octasilsesquioxane and Small-Molecule Curing Agents,*  
*Journal of Polymer Science: Part A - Polymer Chemistry* **2006**, 44 (3), S. 3825-3835.
- [18] T. F. Saunders, M. F. Levy, J. F. Serino,  
*Mechanism of the Tertiary Amine-Catalysed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins,*  
*Journal of Polymer Science: Part A-1* **1967**, 5, S. 1609-1617.
- [19] Y. G. Lin, H. Sautereau, J. P. Pascault,  
*BDMA-Catalysed DDA-Epoxy Resin System: Temperature and Composition Effects on Curing Mechanism,*  
*Journal of Polymer Science: Part A - Polymer Chemistry* **1986**, 24, S. 2171-2184.
- [20] B. Ellis,  
*Chemistry and Technology of Epoxy Resins,*  
Chapman & Hall, Glasgow, **1993**, ISBN 0-7514-0095-5.
- [21] Th. Güthner, B. Hammer,  
*Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urones,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50, S. 1453-1459.
- [22] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, X. Gambert,  
*Curing of Dicyandiamide Epoxy Resins Accelerated with Substituted Ureas,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69, S. 2487-2497.
- [23] R. Dowbenko, C. C. Anderson, W. - H. Chang,  
*Imidazole Complexes as Hardeners for Epoxy Adhesives,*  
*Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **1971**, 10 (3), S. 344-351.
- [24] A. V. Kurnoskin,  
*Metal Complexes with low melting points as the Hardeners of Epoxy Oligomers,*  
*Polymer - Plastics Technology* **1994**, 33 (2), S. 175-194.

- [25] H. Sanftenberg, M. Fedtke,  
*Zur Härtung von Bisphenol-A-diglycidether mit Dicyandiamid in Gegenwart von Beschleunigeraddukten,*  
*Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1995**, 225 (3942), S. 99-107.
- [26] I. Hamerton, B. J. Howlin, P. Jepson,  
*Metals and Coordination Compounds as Modifiers for Epoxy Resins,*  
*Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 224, S. 67-85.
- [27] J. M. Barton, I. Hamerton, J. B. Howlin, J. R. Jones, S. Liu,  
*The Development of Controllable Metal-Chelate Curing Agents with Improved Storage Stability,*  
*Polymer Bulletin* **1994**, 33, S. 347-353.
- [28] G. J. Buist, I. Hamerton, J. B. Howlin, J. R. Jones, S. Liu, J. M. Barton,  
*Comparative Kinetic Analyses for Epoxy Resins Cured with Imidazole-Metal Complexes,*  
*Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4 (12), S. 1793-1797.
- [29] J. M. Barton, I. Hamerton, J. B. Howlin, J. R. Jones, S. Liu,  
*Studies of Cure Schedule and Final Property Relationships of a Commercial Epoxy Resin Using Modified Imidazole Curing Agents,*  
*Polymer* **1998**, 39 (10), S. 1929-1937.
- [30] J. D. B. Smith,  
*Metal Acetylacetonates as Latent Accelerators for Anhydride-Cured Epoxy Resins,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26 (3), S. 979-986.
- [31] M. Cao, P. Xie, J. Zhong, Y. Zhang, R. Zhang, T. - S. Chung, C. He,  
*Novel Microencapsulated Curing Accelerator for Prolonging Shelf Life of Epoxy Resin Composition,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85 (4), S. 873-878.
- [32] P. Gröppel, Th. Schlosser, St. Dieckhoff, F. Faupel, P. L. Geiß et al.,  
*Entwicklung vernetzungssteuernder Nanomodule mit controlled Release-Funktion für Polymerharzsysteme mit erhöhter Lagerstabilität und reduzierter Härtungstemperatur,*  
Bundesministerium für Bildung und Forschung (Herausgeber),  
*WING – Das Jahrbuch* **2007**, S. 345-358.
- [33] P. Gröppel, Th. Schlosser, M. Noeke, F. Faupel, P. L. Geiß et al.  
*Entwicklung vernetzungssteuernder Nanomodule mit controlled Release-Funktion für Polymerharzsysteme mit erhöhter Lagerstabilität und reduzierter Härtungstemperatur,*  
Bundesministerium für Bildung und Forschung (Herausgeber),  
*WING – Das Jahrbuch* **2008**, S. 354-363.
- [34] P. Gröppel, Th. Schlosser, M. Noeske, F. Faupel, P. L. Geiß et al.,  
*Entwicklung vernetzungssteuernder Nanomodule mit controlled Release-Funktion für Polymerharzsysteme mit erhöhter Lagerstabilität und reduzierter Härtungstemperatur,*  
Meilensteinbericht des BMBF-Projektes Nr. 03X0026, Erlangen, **2008**

- [35] P. Gröppel, Th. Schlosser, M. Noeske, F. Faupel, P. L. Geiß et al.,  
*Entwicklung vernetzungssteuernder Nanomodule mit controlled Release-Funktion für Polymerharzsysteme mit erhöhter Lagerstabilität und reduzierter Härtungstemperatur*,  
Schlussbericht des BMBF-Projektes Nr. 03X0026, Erlangen, **2010**
- [36] M. Fedtke, V. Strehmel,  
*Modelluntersuchungen zur durch Imidazol beschleunigten Epoxidharzhärtung*,  
*Acta Polymerica* **1989**, 40 (8), S. 497-504.
- [37] M. Fedtke, V. Strehmel,  
*New Aspects in Acceleration of Glycidyl Ether Oligomerisation by Imidazole Compounds*,  
*Polymer Bulletin* **1989**, 21, S. 549-554.
- [38] E. Sacher,  
*Kinetics of Epoxy Cure: 3. The Systems Bisphenol-A Epoxides - Dicy*,  
*Polymer* **1973**, 14 (3), S. 91-95.
- [39] S. A. Zahir,  
*The Mechanism of the Cure of Epoxide Resins by Cyanamide and Dicyandiamide*,  
*Advances in Organic Coatings Science and Technology* **1982**, 4, S. 83-102.
- [40] M. D. Gilbert, N. S. Schneider, W. J. MacKnight,  
*Mechanism of the Dicyandiamide / Epoxide Reaction*,  
*Macromolecules* **1991**, 24 (2), S. 360-369.
- [41] M. Fedtke, F. Domaratius, K. Walter, A. Pfitzmann,  
*Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide: Model Investigations with substituted Dicyandiamides*,  
*Polymer Bulletin* **1993**, 31, S. 429-235.
- [42] A. Pfitzmann, E. Fliedner, M. Fedtke,  
*Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide: NMR and IR Investigations of Isolated Main Products*,  
*Polymer Bulletin* **1994**, 32, S. 311-317.
- [43] M. Gundjian, K. C. Cole,  
*Effect of Copper on the Curing and Structure of a Dicy-Containing Epoxy Composite System*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 75, S. 1458-1473.
- [44] Y. Gao, Y. Yu,  
*The Synergistic Effect of Dicyandiamide and Resorcinol in the Curing of Epoxy Resins*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, S. 1869-1874.
- [45] D. Fata, C. Bockenheimer, W. Possart  
*Epoxies on Stainless Steel - Curing and Ageing*,  
W. Possart (Herausgeber),  
*Adhesion - Current Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**,  
ISBN 3-527-31263-3, Kap. 30, S. 479-506.
- [46] Davis Fata,  
*Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen - Vernetzung und Alterung*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, **2005**.

- [47] J. Ch. Gaukler,  
*Werkstoffverbund aus nicht rostenden Cr-Mn-N-Stählen mit Dicyandiamid-basiertem Epoxidklebstoff – Vernetzung und Alterung*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [48] F. Desbordes,  
*Untersuchung von Grenzschichteffekten im System Dicyandiamid / Bisphenol-A-diglycidylether*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [49] L. Lacava,  
*Vernetzungskinetik von Epoxid / Dicyandiamid-Klebstoffen*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [50] W. Brockmann, W. Possart, O. Deutscher, V. Schlett et al.,  
*Klebbbarkeit von Edelstahl rostfrei im Automobilbau*,  
Forschungsbericht des AiF-Projektes P553, Kaiserslautern, **2004**.
- [51] Y. G. Lin, H. Sautereau, J. P. Pascault,  
*Mechanism of Reaction and Processing Properties Relationships for Dicyandiamide Cured Epoxy Resins*,  
B. Sedláček, J. Kahovec (Herausgeber)  
*Crosslinked Epoxies*, Walter de Gruyter, Berlin, **1987**, S. 147-166.
- [52] A. Pfitzmann, K. Schlothauer, M. Fedtke,  
*Epoxy Resin Curing by Dicyandiamide Using Model Compounds*,  
*Polymer Bulletin* **1991**, 27, S. 59-66.
- [53] A. Pfitzmann, A. Fischer, K. Fryauf, M. Fedtke,  
*Curing of Epoxy Resins by Dicyandiamide*,  
*Polymer Bulletin* **1992**, 27, S. 557-564.
- [54] N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau,  
*Near- and Mid-Infrared Spectroscopy Studies of an Epoxy Reactive System*,  
*Vibrational Spectroscopy* **1996**, S. 237-247.
- [55] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, X. Gambert,  
*Curing of Dicyandiamide Epoxy Resins Accelerated with Substituted Ureas*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69, S. 2487-2497.
- [56] Q. Wang, B. K. Storm, L. P. Houmøller,  
*Study of the Isothermal Curing of an Epoxy Prepreg by Near-Infrared Spectroscopy*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, S. 2295-2305.
- [57] H.-H. Friis-Pedersen, L. P. Houmøller, B. K. Storm,  
*Online Near-Infrared Measurements of an Epoxy Cure Process Compared to Mathematical Modeling Based on Differential Scanning Calorimetry Measurements*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 110, S. 2184-2194.
- [58] S.-G. Hong, C.-W. Kuo,  
*The Curing Behaviour of the Epoxy / Dicyandiamide / 2-Methylimidazole System with Intercalated Clays*,  
*e-Polymers* **2008**, 134, ISSN 1618-7229.
- [59] P. L. Geiß, W. Possart, O. Deutscher, H. Schäfer et al.,  
*Ermittlung der Schädigungsmechanismen in Klebungen mit nichtrostenden Stählen als Beitrag zur Fertigungssicherheit und Zuverlässigkeit*,  
Forschungsbericht des AiF-Projektes P680, IGF-Nr. 14704 N, Kaiserslautern, **2008**.

- [60] H. Jahn,  
*Epoxidharze*,  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1969**.
- [61] H. L. Lee, K. Neville,  
*Handbook of Epoxy Resins*,  
McGraw-Hill, New York, **1967**, ISBN 0-07-036997-6.
- [62] The DOW Chemical Company,  
*Certificate of Analysis No. 3455605 for D.E.R 332 Epoxy Resin, Batch VD1601M190*,  
USA, **2007**.
- [63] AlzChem Trostberg GmbH,  
*Sicherheitsdatenblatt VA-Nr. 00005352 für Dyhard® 100SF*, Trostberg, **2007**.
- [64] J. Haag,  
*Über Dicyandiamid und eine neue daraus entstehende Base*,  
Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1862**.
- [65] E. W. Hughes,  
*The Crystal Structure of Dicyandiamide*,  
*Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62 (5), S. 1258-1267.
- [66] W. J. Jones, W. J. Orville-Thomas,  
*The Infra-Red Spectrum and Structure of Dicyandiamide*,  
*Transactions of the Faraday Society* **1959**, 55, S. 193-202.
- [67] A. V. Arbuznikov, L. A. Sheludyakova, E. B. Burgina,  
*Ab initio Study of Cyanoguanidine Isomers*,  
*Chemical Physics Letters* **1995**, 240, S. 239-244.
- [68] W. C. Schneider,  
*The Structures of Cyanamide and Carbodiimide*,  
*Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72 (2), S. 761-763.
- [69] L. A. Sheludyakova, the late E. V. Sobolev, A. V. Arbuznikov, E. B. Burgina, L. I. Kozhevina,  
*Experimental and Theoretical Study of Monosubstituted Guanidines by Vibrational Spectroscopy - Part I: Structure of Cyanoguanidine*,  
*Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1997**, 93 (7), S. 1357-1360.
- [70] J. M. Alía, H. G. M. Edwards, F. J. García Navarro,  
*The Imino-Amino Tautomeric Equilibrium in Cyanoguanidine Dissolved in Several Aprotic Solvents; an FT-Raman Spectroscopy Study*,  
*Journal of Molecular Structure* **2001**, 597, S. 49-55.
- [71] P. Fehling,  
*DDA: Tautomerie - Mesomerie*,  
Arbeitsbericht **2007**, Universität des Saarlandes
- [72] J. B. Moffat,  
*The Structures and Stabilities of Cyanoguanidine (a Dimer of Cyanamide) and Its Isomers*,  
*Journal of Molecular Structure* **1981**, 86, S. 119-122.
- [73] J. B. Moffat,  
*The Dimers of Cyanamide*,  
*Journal of Molecular Structure* **1983**, 94, S. 261-265.

- [74] R. F. Stockel,  
*Dicyandiamide (Cyanoguanidine)*,  
*Journal of Chemical Education* **1969**, 46 (6), S. 391-392.
- [75] Dr. Weier,  
*Persönliche Mitteilung*,  
AlzChem Trostberg GmbH, Trostberg.
- [76] K. A. Jensen, A. Friediger,  
*Zur Kenntnis der Azole*,  
*Matematisk-fysiske Meddelelser* **1943**, 20.
- [77] M. Haufe,  
*Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen*,  
Dissertation, Universität Bielefeld, **2002**.
- [78] B. Müller, W. Rath  
*Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*  
Vincentz Network, Hannover, **2004**, ISBN 3-87870-791-6, Kap. 2.1, S. 146-170.
- [79] R. D. Bach, J. J. W. McDouall, A. L. Owensby, H. B. Schlegel,  
*Structure and Dynamics of Dicyandiamide: A Theoretical Study*,  
*Journal of Physical Organic Chemistry* **1991**, 4, S. 125-134.
- [80] W. Daniell  
*Persönliche Mitteilung*,  
NanoScape AG, Planegg-Martinsried.
- [81] F. Heinrich,  
*Selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenwasserstoffen an eisenmodifizierten Zeolithen*,  
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2002**.
- [82] M. Amkreutz, P. Schiffels,  
*Ergebnisse der Simulation*,  
Vortrag, Halbjahrestreffen Juni 2007, BMBF-Projekt Nr. 03X0026, Erlangen, **2007**.
- [83] M. Köstner,  
*Diffusionskontrolle in der Zeolithkatalyse - Direkte Hydroxylierung von Methylbenzolen*,  
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2006**.
- [84] B. Bengu, F. J. Boerio,  
*Interaction of Epoxy / Dicyandiamide Adhesives with Metal Substrates*,  
*The Journal of Adhesion* **2006**, 82, S. 1133-1155.
- [85] Qu. L. Rodriguez-González,  
*Entwicklung einer neuen Methode zur impedanzspektroskopischen Erfassung der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak in H-Form Zeolithen*,  
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2006**.
- [86] C. Asmussen,  
*Chemische Charakterisierung von Alkylethoxylaten*,  
Dissertation, Technische Universität Berlin, **2000**.
- [87] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice,  
*Molecular beams of macroions*,  
*The Journal of Chemical Physics*, **1968**, 49 (5), S. 2240-2248.

- [88] G. Schmelzeisen-Redeker, L. Butfering, F. W. Röllgen,  
*Desolvation of Ions and Molecules in Thermospray Mass Spectrometry,*  
*International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1989**, 90 (2),  
S. 139-150.
- [89] J. V. Iribarne, B. A. Thomson,  
*On the Evaporation of Small Ions from Charged Droplets,*  
*The Journal of Chemical Physics*, **1976**, 64 (6), S. 2287-2294.
- [90] B. A. Thomson, J. V. Iribarne,  
*Field Induced Ion Evaporation from Liquid Surfaces at Atmospheric Pressure,*  
*The Journal of Chemical Physics* **1979**, 71 (11), S. 4451-4463.
- [91] Y. Neubauer,  
*Online-analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektroskopie,*  
Dissertation, Technische Universität Berlin, **2008**.
- [92] Macherey-Nagel GmbH & Co.KG,  
*Products for GPC,*  
Produktinformation.
- [93] Waters,  
*Waters 2410 - Differential Refractometer: Operator's Guide.*
- [94] B. Schrandner,  
*Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications,*  
Wiley-VCH, **1998**, ISBN 3-527-26446-9.
- [95] *Hyperion 2000 (FTIR-Mikroskop),*  
Bedienungsanleitung, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2005**.
- [96] H. Günzler, M. Heise,  
*IR-Spektroskopie - Eine Einführung,*  
3. neubearbeitete Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, ISBN 3-527-28759-0.
- [97] F. M. Mirabella,  
*Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy,*  
John Wiley & Sons, Chichester, **1998**, ISBN 0-471-12359-5.
- [98] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli,  
*The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules,*  
3. neubearbeitete Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, ISBN 3-527-28759-0.
- [99] G. Socrates  
*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies- Tables and Charts,*  
3. neubearbeitete Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, ISBN 3-527-28759-0.
- [100] N. P.G. Roeges,  
*A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures,*  
John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, ISBN 0-471-93998-6.
- [101] B. Smith,  
*Infrared Spectral Interpretation - A Systematic Approach,*  
CRC Press, Boca Raton, **1999**, ISBN 0-8493-2463-7.
- [102] N. J. Harrick,  
*Internal Reflection Spectroscopy,*  
Wiley, New York, **1967**.

- [103] A. A. Stolov, D. A. Simoff,  
*Application of Micro-Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy to quantitative Analysis of Optical Fiber Coatings: Effects of Optical Contact*,  
*Applied Spectroscopy* **2006**, 60 (1),S. 29-38.
- [104] D. A. Shirley,  
*High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*,  
*Physical Review B* **1982**, 25 (7),S. 4452-4466.
- [105] J. Mabon, V. Petrova, M. Marshall, W. Swiech, I. Petrov,  
*Scanning Elektron Microscopy (SEM) and Focused Ion Beams (FIB) in Materials Research*,  
Vortrag, 4th Advanced Materials Characterization Workshop, Universität von Illinois in Urbana-Champaign, USA, **2010**.
- [106] A. Knoll,  
*Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where is the True Sample Surface?*,  
*Macromolecules* **2001**, 34, S. 4159-4165.
- [107] R. Höper, T. Gesang, W. Possart, O.-D. Hennemann, S. Bosek,  
*Imaging elastic sample properties with an atomic force microscope operating in the tapping mode*,  
*Ultramicroscopy* **1995**, 60 (1), S. 17-24.
- [108] R. Höper,  
*Abhängigkeiten eines Rasterkraftmikroskops im Contact und Tapping Mode in Bezug auf die Untersuchung struktureller und mechanischer Probeneigenschaften*,  
Dissertation, Universität Bremen, **1995**.
- [109] J. Chen, R. K. Workman, D. Sarid, R. Höper,  
*Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever*,  
*Nanotechnology* **1994**, 5 (4), S. 199-204.
- [110] Novocontrol GmbH & Co.KG,  
*Benutzerhandbuch "Alpha High Resolution Dielectric Analyzer"*  
**2001**, 9.
- [111] Novocontrol GmbH & Co.KG,  
*Benutzerhandbuch "Quattro Cryosystem"*-  
**1996**, 12.
- [112] H. Neurohr,  
*Molekulare Dynamik in dünnen Polymerschichten auf Metallen: Vernetzung, Netzwerkzustand und Alterung*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, **2005**.
- [113] K. Venkateshan, G. P. Johari,  
*Dielectric Relaxation and Elasticity during Polymerisation*,  
*The Journal of Chemical Physics* **2006**, 125, Dokumenten-Nr. 014907.
- [114] K. Venkateshan, G. P. Johari,  
*Relaxation Time and Elasticity during Polymerisation with D.E.R 332*,  
*The Journal of Chemical Physics* **2006**, 125, Dokumenten-Nr. 156101.

- [115] J. Mijović, S. Andjelić, B. Fitz, W. Zurawsky, I. Mondragon, F. Bellucci, L. Nicolais, *Impedance Spectroscopy of Reactive Polymers - 3. Correlations between Dielectric, Spectroscopic and Rheological Properties during Cure of a Trifunctional Epoxy Resin*, *Journal of Polymer Science: Part B* **1996**, 34, S. 379-388.
- [116] A. Meiser,  
*Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffes im Kontakt mit Atmosphären und Metallen*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [117] Thermo Scientific Inc.,  
*Benutzerhandbuch Typen T 6P, T 12P und T 20P*  
**2005**.
- [118] S. Paz-Abuin, M. Pazos Pellin, M. Paz-Pazos, A. Lopez-Quintela,  
*Influence of the Reactivity of Amine Hydrogens and the Evaporation of Monomers on the Cure Kinetics of Epoxy-Amine Kinetic Questions*,  
*Polymer* **1997**, 38 (15), S. 3795-3804.
- [119] H. R. Christen, F. Vögtle,  
*Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*,  
Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1996**, ISBN 3-7935-5398-1, S. 424.
- [120] C. A. May,  
*Epoxy Resins - Chemistry and Technology*,  
Marcel Dekker, New York, **1998**, ISBN 0-8247-7690-9.
- [121] S. Paul, B. Raanby,  
*The Reaction of Epoxy Side Groups in Polymers and Amines - Influence of Solvent and Additives*,  
*Journal of the Oil and Colour Chemists' Association* **1979**, 62, S. 153-156.
- [122] G. C. Stevens,  
*Microstructure in Crosslinked Epoxy Polymers*,  
A. J. Kinloch (Herausgeber)  
*Structural Adhesives: Developments in Resins and Primers*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, **1986**, ISBN 1-85166-992-X, S. 201-267.
- [123] X. Wan, J. K. Gillham,  
*Competitive Primary Amine / Epoxy and Secondary Amine / Epoxy Reactions: Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43, S. 2267-2277.
- [124] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy,  
*Glycidyl Ether Reactions with Amines*,  
*Industrial and Engineering Chemistry* **1956**, 48 (1), S. 94-97.
- [125] I. T. Smith,  
*The Mechanism of the Crosslinking of Epoxide Resins by Amines*,  
*Polymer* **1961**, 2, S. 95-108.
- [126] J. L. Han, K. H. Hsieh, W. Y. Chiu,  
*Kinetics of Curing Reaction of Epoxide Catalyzed by Tertiary Amine*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50 (6), S. 1099-1106.
- [127] TA Instruments,  
*Broschüre "Thermal Analysis"*, **2008**.

- [128] B. Valeske, C. Wehlack, W. Possart, B. Schneider,  
*Simulation der IR-Spektren und Banden-Assignment der Bulkspektren von DGEBA und DETA*,  
Laborbericht, ASPG, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.
- [129] C. Wehlack,  
*Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2001**.
- [130] C. Wehlack,  
*Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [131] C. Wehlack,  
*Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen*,  
Shaker Verlag, Aachen, **2009**, ISBN 978-3-8322-7887-8.
- [132] K. W. Wagner,  
*Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen*,  
*Archiv für Elektrotechnik* **1914**, 2 (9), S. 371-387.
- [133] K. K. Srivastava, A. Kumar, D. R. Goyal,  
*Critical Analysis of Maxwell-Wagner Losses in a Heterogeneous Dielectric System*,  
*Indian Journal of Pure and Applied Physics* **1978**, 16, S. 10-13.
- [134] E. McCafferty,  
*Temperature Dependence of Dielectric Loss in Distinguishing between Maxwell-Wagner and Debey Processes in Absorbed Layers*,  
*Journal of Physical Chemistry* **1978**, 82 (18), S. 2044-2048.
- [135] G. Martinez, M. Sancho,  
*Disperse Systems Permittivity and Maxwell-Wager's Formula*,  
*Journal of Electrostatics* **1989**, 22, S. 319-328.
- [136] T. Koike,  
*Viscoelastic Behaviour of Epoxy Resins before Crosslinking*,  
*Advances in Polymer Science* **1999**, 148, S. 139-188.
- [137] V. Adamec,  
*Electrical Properties of an Epoxy Resin During and After Curing*,  
*Journal of Applied Polymer Science - Part A-1* **1972**, 10, S. 1277-1295.
- [138] V. Adamec, J. H. Calderwood,  
*Electrode Polarisation in Polymeric Dielectrics*,  
*IEEE Transactions on Electrical Insulation* **1989**, 24 (2), S. 205-214.
- [139] F. Kremer, A. Schönhals,  
*Analysis of Dielectric Spectra*,  
F. Kremer, A. Schönhals (Herausgeber)  
*Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,  
**2003**, ISBN 3-540-43407-0, S. 59-98.

- [140] S. D. Senturia, H. L. Lee, T. J. Lewis, D. R. Day,  
*The Role of Boundary Layer Capacitance of Blocking Electrodes in the Interpretation of Dielectric Cure Data in Adhesives*,  
*Journal of Adhesion* **1985**, 18, S. 73-90.
- [141] M. M. Sallam, B. A. El-Sayed, S. M. Shaaban,  
*Electric Transport as a Function of Temperature in Urea and Cobalt (III) -Urea Complex*,  
*Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **1999**, 10, S. 479-482.
- [142] O. Devriendt,  
*Molekulare Beweglichkeit Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe in Abhängigkeit von der Aushärtungstemperatur*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [143] Th. J. Dearlove,  
*A Comparison of Some Imidazole Catalysts as Epoxy Curing Agents*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1970**, 14, S. 1615-1626.
- [144] S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, C. H. Such,  
*DSC Studies of the Curing Mechanisms and Kinetics of DGEBA Using Imidazole Curing Agents*,  
*Polymer* **2000**, 41, S. 3639-3649.
- [145] M. Ghaemy, S. Sadjady,  
*Kinetic Analysis of Curing Behavior of Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Imidazoles Using Differential Scanning Calorimetry Techniques*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, S. 2634-2641.
- [146] M. Ghaemy, S. Sadjady,  
*Study of the Curing Kinetics of DGEBA with Imidazoles and Property-Structure Relationships*,  
*Iranian Polymer Journal* **2006**, 15 (2), S. 103-110.
- [147] E. Verdonck, Ko Schaap, L. C. Thomas,  
*A Discussion of the Principles and Applications of Modulated Temperature DSC*,  
*International Journal of Pharmaceutics* **1999**, S. 3-20.
- [148] B. Müller, W. Rath,  
*Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*,  
Vincentz Network, Hannover, **2004**, ISBN 3-87870-791-6.
- [149] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani,  
*Reactions of Transition Metal-Coordinated Nitriles*,  
*Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 147, S. 299-338.
- [150] J.-Ch. Ehrström, Ch. Sigli, G. Pillet,  
*Aluminium-Silizium-Magnesium-Legierung für Fahrzeugkarrosserieblech*,  
Patent **2000**, Dokumentenidentifikation Nr. DE69702133T2 09.11.2000.
- [151] D. Buchenhorst,  
*Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren*,  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2005**.
- [152] M. Okrusch, S. Matthes,  
*Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*,  
7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2009**, ISBN 3-540-23812-3.

- [153] J. Kannelopoulos, D. Freude,  
*Untersuchung der Protonenbeweglichkeit in H-Zeolithen mit Hochtemperatur-MAS NMR*,  
Aufsatz (erhältlich bei Dechema e.V.), Universität Leipzig, **2005**.
- [154] J. Weitkamp, L. Puppe,  
*Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Applications*,  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1999**, ISBN 3-540-63650-1.
- [155] J.-O. Schulenburg, D. Vogt,  
*Persönliche Mitteilung*,  
Sika AG, Schweiz.
- [156] M. Noeske et al.,  
*Hauptrolle: Nanozeolithkapseln*,  
IFAM-Vortrag, 2. Halbjahrestreffen des BMBF-Projektes Nr. 03X0026, Rheinfelden,  
**2008**
- [157] K. Rischka, M. Noeske et al.,  
*Entwicklung vernetzungssteuernder Nanomodule mit controlled Release-Funktion für Polymerharzsysteme mit erhöhter Lagerstabilität und reduzierter Härtungstemperatur*,  
IFAM-Vortrag, 5. Halbjahrestreffen des BMBF-Projektes Nr. 03X0026, Planegg-Martinsried, **2009**
- [158] P. Gröppel, Th. Schlosser, St. Dieckhoff, F. Faupel, P. L. Geiß et al.,  
*Entwicklung vernetzungssteuernder Nanomodule mit controlled Release-Funktion für Polymerharzsysteme mit erhöhter Lagerstabilität und reduzierter Härtungstemperatur*,  
Antrag zum BMBF-Projekt Nr. 03X0026.
- [159] U. W. Gedde,  
*Polymer Physics*,  
Chapman & Hall, London, **1995**, ISBN 0-412-62640-3.
- [160] G. Z. Xiao, M. Delamar, M. E. R. Shanahan,  
*Irreversible Interactions between Water and DGEBA / DDA Epoxy Resin during Hygrothermal Aging*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69 (2), S. 449-458.
- [161] G. van Assche, A. van Hemelrijck, H. Rahier, B. van Mele,  
*Modulated Differential Scanning Calorimetry: Isothermal Cure and Vitrification of Thermosetting Systems*,  
*Thermochimica Acta* **1995**, 268, S. 121-142.
- [162] G. Beamson, D. Briggs, (Herausgeber),  
*High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*,  
John Wiley and Sons, Chichester, **1992**, ISBN 0-471-93592-1.
- [163] G. Meistermann,  
*Schweres Wasser als Sonde für Wasseraufnahme, Weichmachung und chemische Alterung von Klebungen unter hydrothermischen Bedingungen*,  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [164] G. Meistermann,  
*Mechanische Eigenschaften u. Alterung der Klebung Antriebskolben - Kolbenstange*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2010**.

- [165] T. Knecht,  
*Alterung beschleunigter und unbeschleunigter, DDA-basierter Epoxidklebstoffe*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2011**.
- [166] J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, P. Marino, J. F. Watts, W. Possart,  
*XPS-Study of the Hydrothermal Ageing of an Epoxy-Dicyandiamide Adhesive*,  
Poster, Tagungsband, *11<sup>th</sup> Triennial International Conference on the Science and  
Technology of Adhesion and Adhesives*, York, Großbritannien, **2011**, S. 183-186.
- [167] J. Ch. Gaukler, P. Fehling, W. Possart,  
*Thermo-oxidative and Hydrothermal Ageing of Epoxy-Dicyandiamide Adhesive in  
Bonded Stainless Steel Joints*,  
*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2009**, 5.
- [168] Cécile Dufloux,  
*Netzwerkbildung und Morphologie Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [169] K. Dušek,  
*Are Cured Thermoset Resins Inhomogeneous?*,  
*Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, 240 (1), S. 1-15.
- [170] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams,  
*Thermosetting Polymers*,  
Marcel Decker, Inc., New York, Basel, **2002**, ISBN 0-8247-0670-6.
- [171] U. T. Kreibich, F. Lohse, R. Schmid, G. Wegner,  
*Einfluss struktureller Merkmale*,  
H. Batzer (Herausgeber),  
*Polymere Werkstoffe*, Band I: Chemie und Physik, Kap. 6,  
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, ISBN 3-B13-648101-1,  
S. 587-714.
- [172] J. Mijović, L. Tsay,  
*Correlations between Dynamic Mechanical Properties and Nodular Morphology of  
Cured Epoxy Resins*,  
*Polymer* **1981**, 22 (7), S. 902-906.
- [173] Z. N. Sanjana,  
*The Use of Microdielectrometry in Monitoring the Cure of Resins and Composites*,  
*Polymer Engineering and Science* **1986**, 26 (5), S. 373-379.
- [174] Messer Group GmbH,  
*Stickstoff N<sub>2</sub>*,  
*Produktdatenblatt, Version 1.0*.
- [175] Messer Group GmbH,  
*Argon Ar*,  
*Produktdatenblatt, Version 1.0*.
- [176] G. R. Strobl,  
*Specific Relaxation Processes and Flow Behavior*,  
G. R. Strobl (Herausgeber),  
*The Physics of Polymers*, 2. Auflage: Concepts for Understanding Their Structures and  
Behavior, Abschn. 5.3,  
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1997**, ISBN 3-540-63203-4,  
S. 213-255.

- [177] W. Gruber,  
*Konstruktives Kleben,*  
*Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* **1995**, 43 (12), S. 1287-1291.
- [178] M. Q. Shaikh, K. Rätzke, J. Ch. Gaukler, W. Possart, F. Faupel,  
*Reactive Epoxies with Funktional Zeolite Fillers: IR spectroscopy and PALS Studies,*  
*Journal of Materials Research*, angenommen, **2011**.
- [179] U. Müller, M. Philipp, J. Ch. Gaukler, W. Possart, R. Sanctuary, W. Possart, J. K.  
Krüger,  
*Dissolution, Transport and Reaction at a Dicy / DGEBA Interface,*  
*Journal of Adhesion*, eingereicht, **2011**.

## 9 Anhang

### 9.1 Quantitative Auswertung der IR-Spektren

Zur Auswertung der IR-Spektren werden die drei in Abb. 9-1 gezeigten Methoden von OPUS 6.0 benutzt. Beim Typ M wird die Höhe als Intensität  $I_x$  ermittelt. Diese Höhe gleicht der Differenz der Ordinatenwerte von waagerechter Grundlinie (definiert mit einer Stützstelle) und dem Maximum zwischen den gegebenen Grenzen. Relativ zu ihr wird die Bandenhöhe am Maximum zwischen den gegebenen Grenzen bestimmt. Beim Typ K wird die Höhe dagegen bestimmt als Differenz der Ordinatenwerte von schiefer Grundlinie und dem Maximum zwischen den gegebenen Grenzen. Dabei sind die die Grenzen gleichzeitig die zwei Stützstellen der Grundlinie. Typ R erfasst die Höhe als Differenz der Ordinatenwerte von schiefer Grundlinie und dem Probenspektrum an der gegebenen Stelle. Beim Typ D wird Intensität  $I_x$  als Fläche ermittelt. Diese Fläche wird von waagerechter Grundlinie (definiert mit einer Stützstelle) und dem Probenspektrum zwischen den gegebenen Grenzen umrissen.

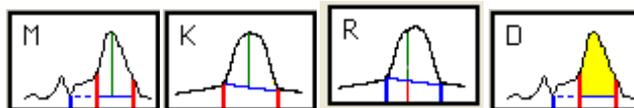


Abb. 9-1. Verwendete Auswertemethoden aus OPUS

Die Banden werden gemäß Tab. 9-1 ausgewertet. Die Bandenintensitäten  $I_x$  der Banden werden normiert, indem sie durch die Bandenhöhe  $I_{1509}$  der Referenzbande geteilt werden.

Tab. 9-1. Bandendefinition für die quantitative Auswertung von Bandenintensitäten im MIR

Name	Typ	Bandengrenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Grundlinienpunkte [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
		links	rechts	1.	2.
2187	R	2187 (Bandenmaximum)		2275	2115
2176	R	2176 (Bandenmaximum)		2275	2115
1755	D	1800	1715	1825	
1745	D	1800	1715	1825	
1685	M	1720	1671	1825	
1650	M	1668	1632	1825	
1575	M	1585	1575	1825	
1509	M	1550	1475	1825	
915	K	948	886	948	886

## 9.2 NMR-Spektren

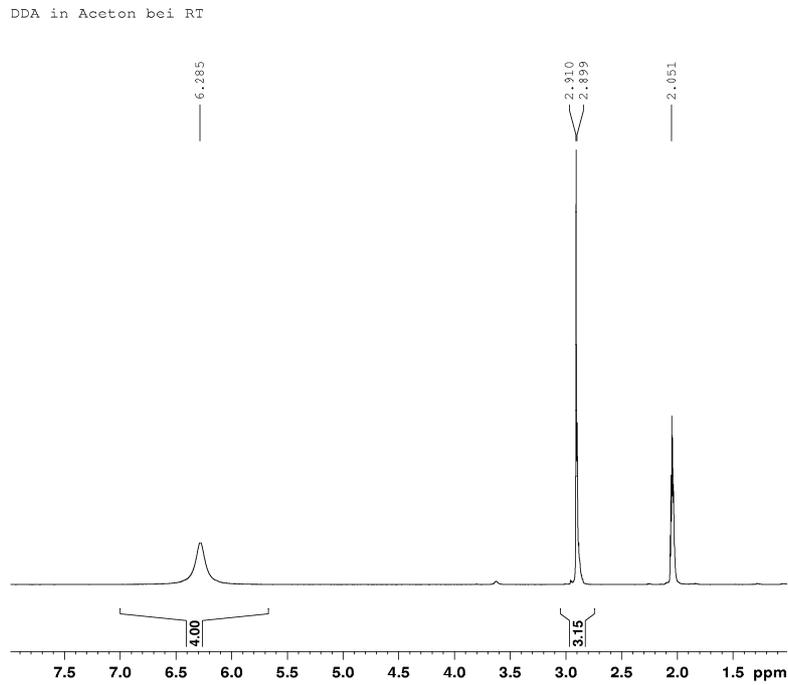


Abb. 9-2. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton bei 20 °C

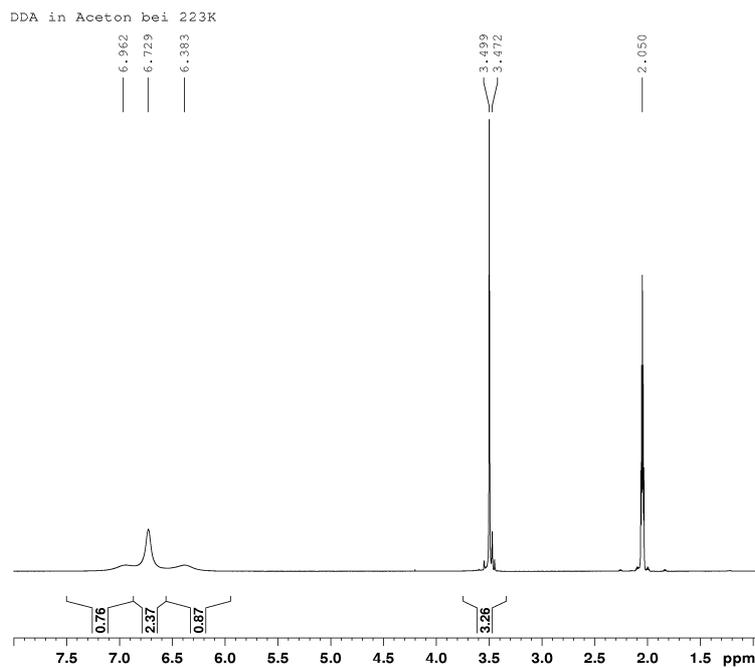


Abb. 9-3. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton bei -50 °C

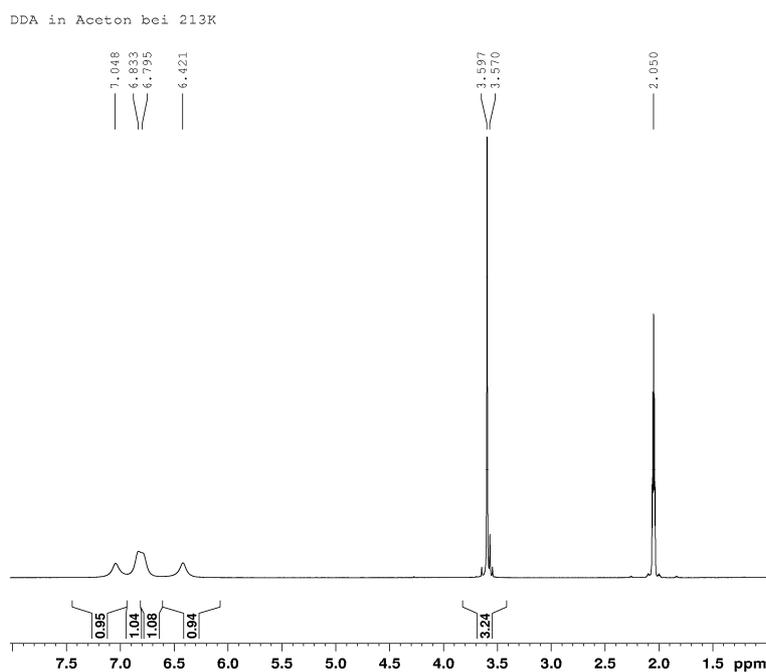


Abb. 9-4. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton bei -60 °C

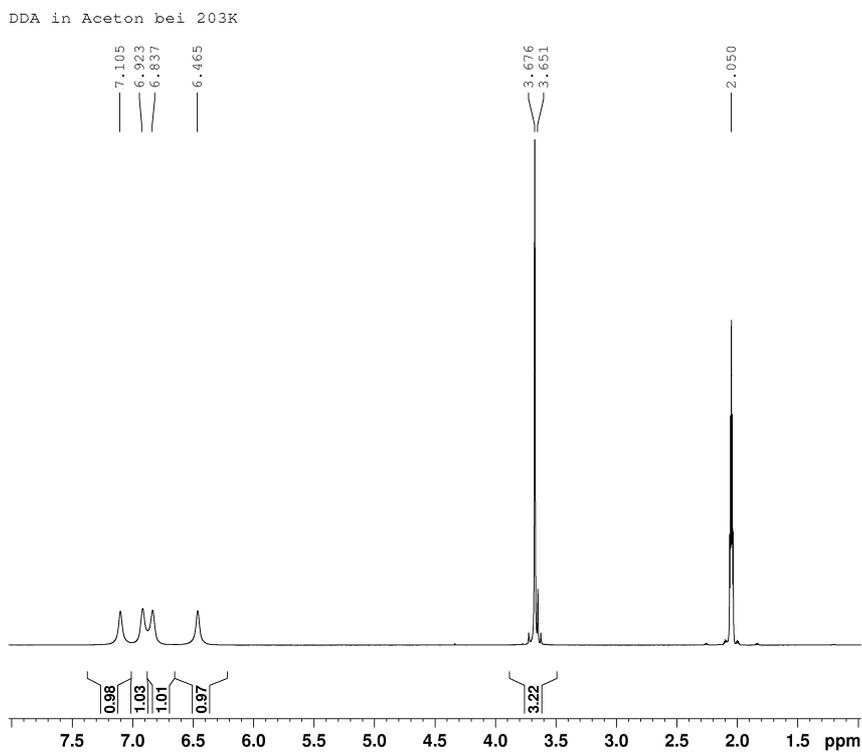


Abb. 9-5. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton bei -70 °C

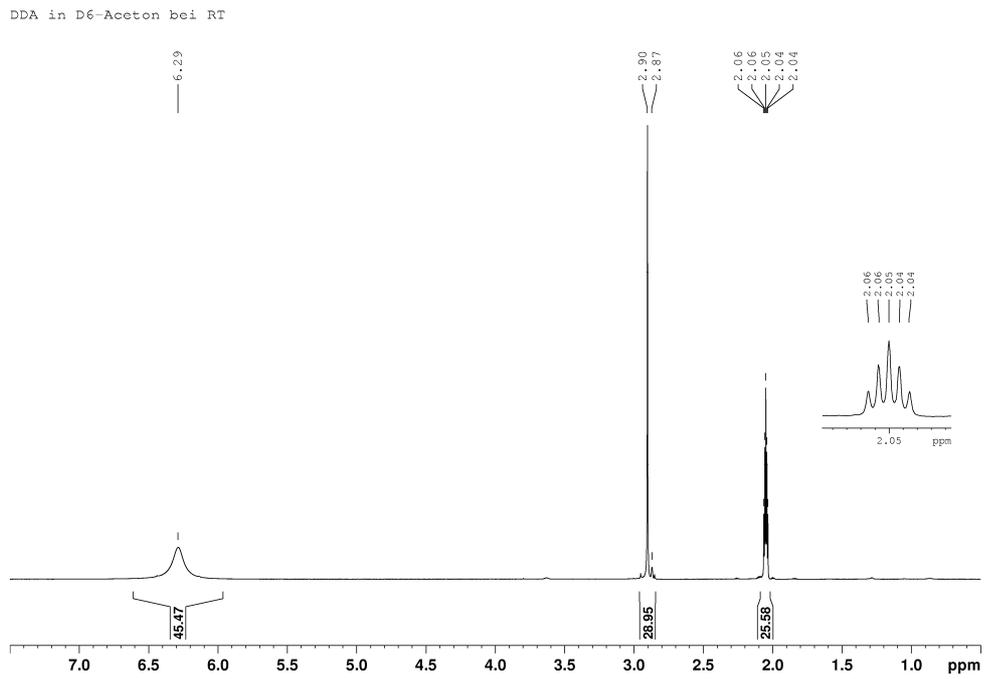


Abb. 9-6. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton<sup>(D<sub>6</sub>)</sup> bei 20 °C

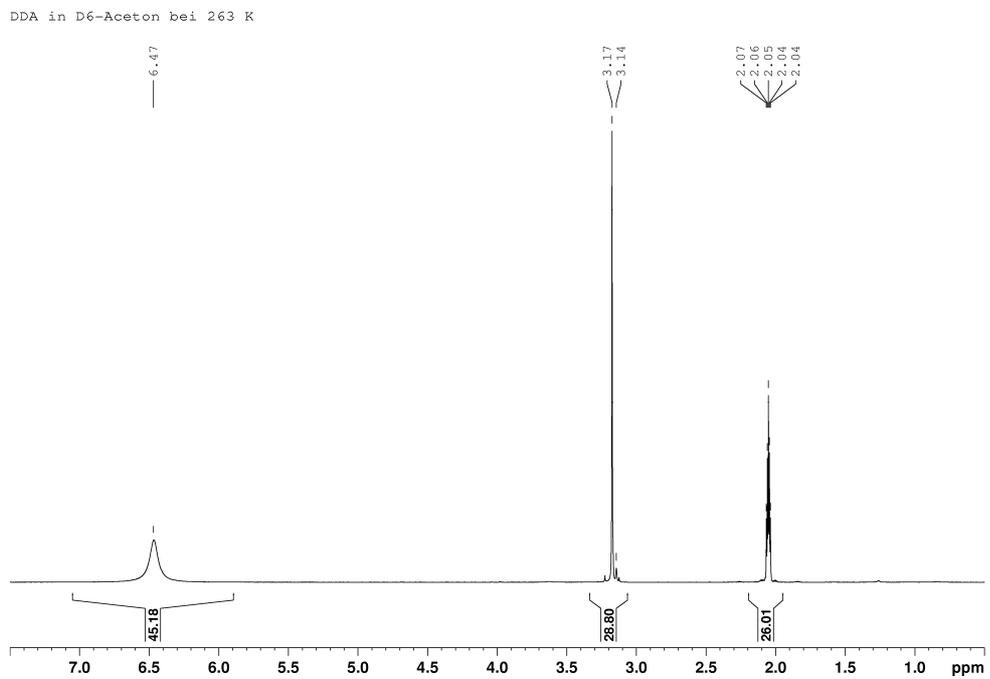


Abb. 9-7. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton<sup>(D<sub>6</sub>)</sup> bei -10 °C

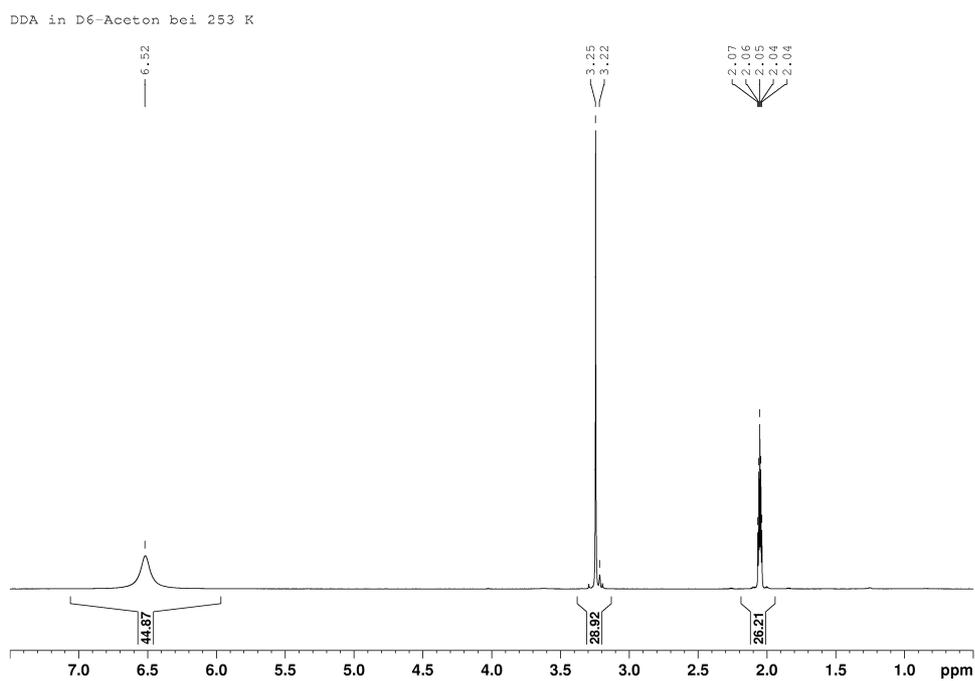


Abb. 9-8. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton<sup>(D<sub>6</sub>)</sup> bei -20 °C

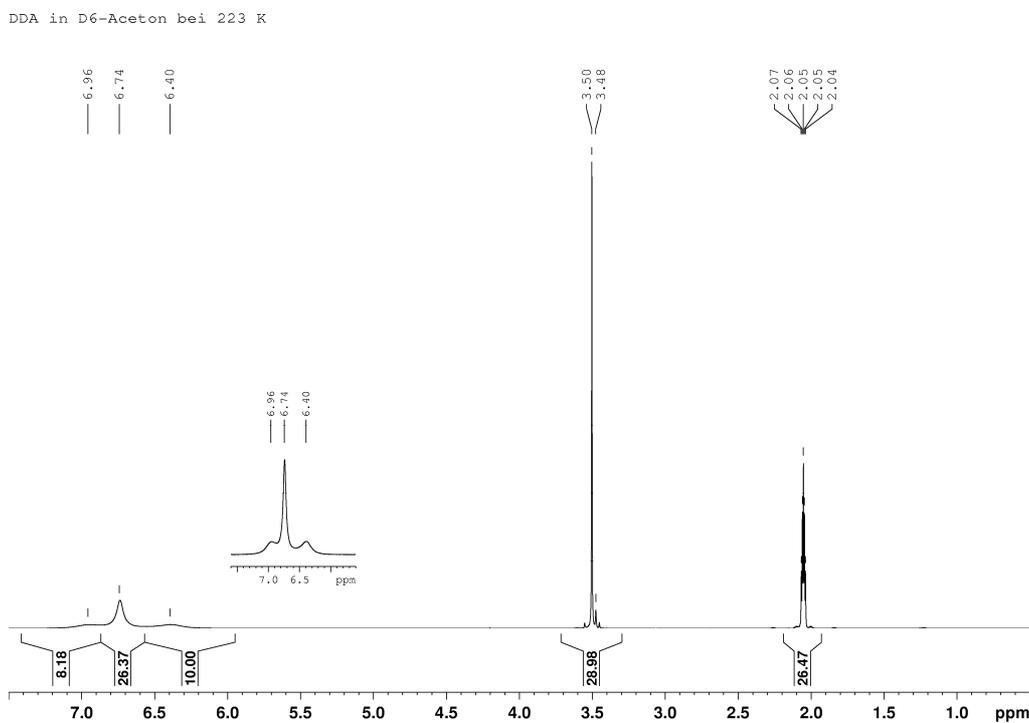


Abb. 9-9. NMR-Spektrum einer Lösung aus DDA und Aceton<sup>(D<sub>6</sub>)</sup> bei -50 °C

## 9.3 DES-Spektren

### 9.3.1 DGEBA

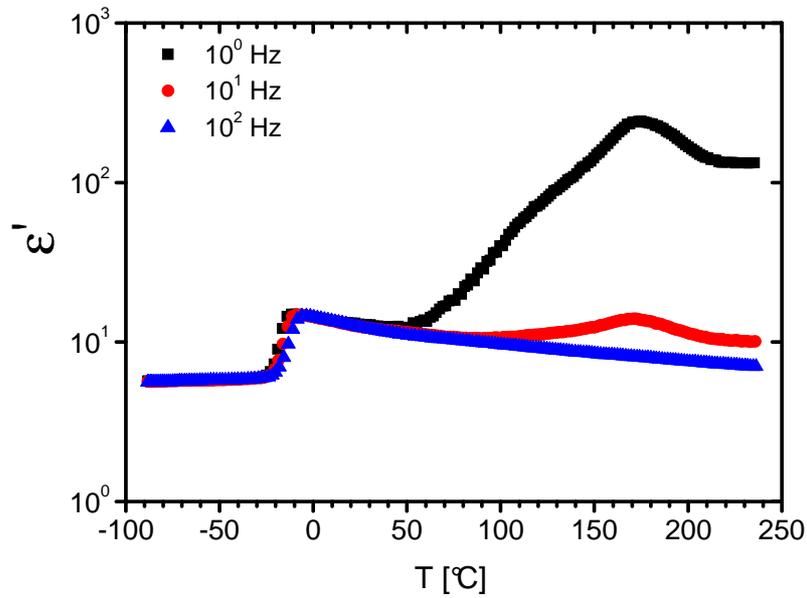


Abb. 9-10.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven des DGEBA für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

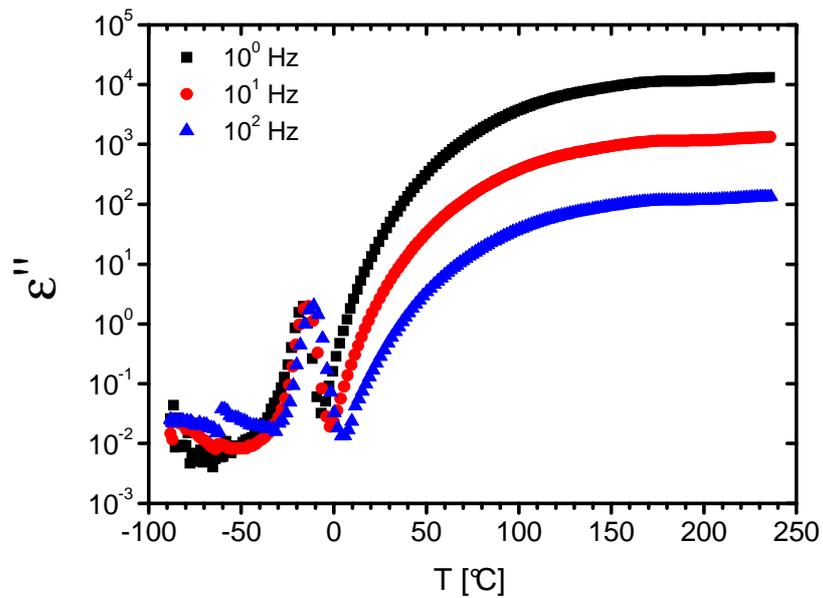


Abb. 9-11.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven des DGEBA für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

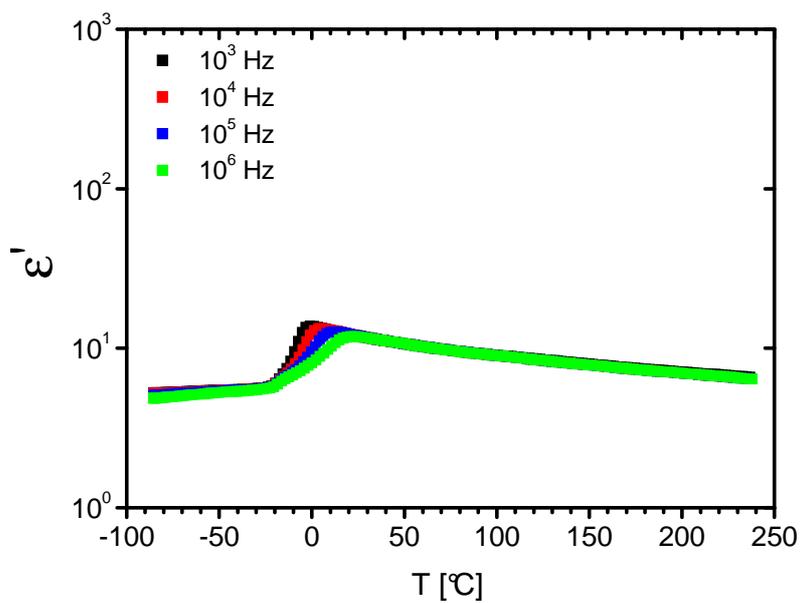


Abb. 9-12.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven des DGEBA für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

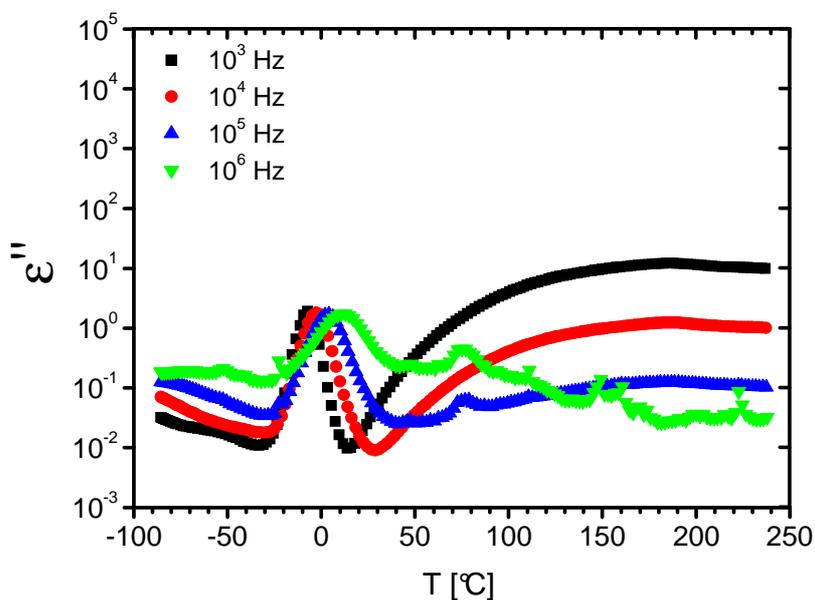


Abb. 9-13.  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven des DGEBA für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

### 9.3.2 Aushärtung von $EP_{\mu\text{-zeo}}$ , $EP_{n\text{-zeo}}$ , $EP_{\mu\text{-mod}}$ und $EP_{n\text{-mod}}$

$EP_{\mu\text{-zeo}}$

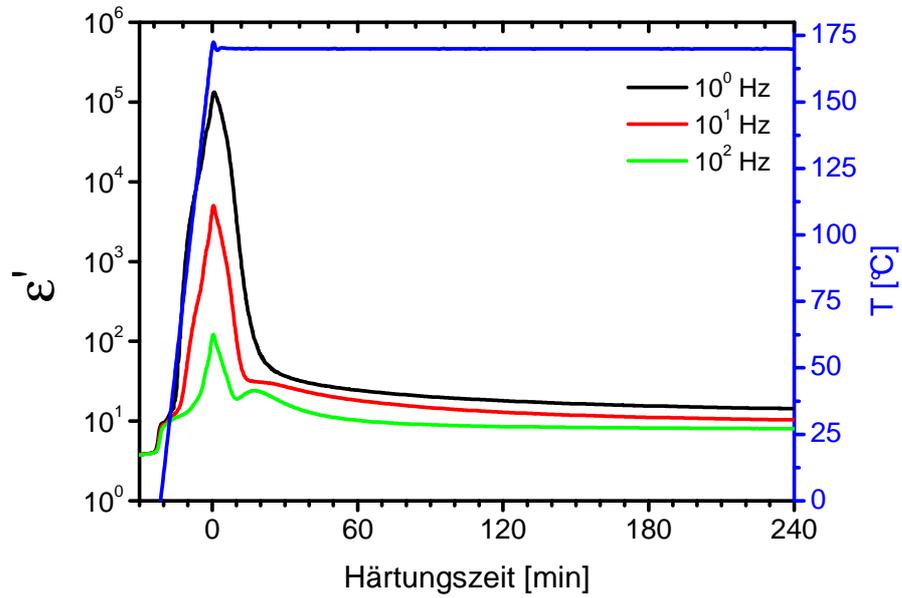


Abb. 9-14.  $\epsilon'(t)|_{f=const}$ -Kurven des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

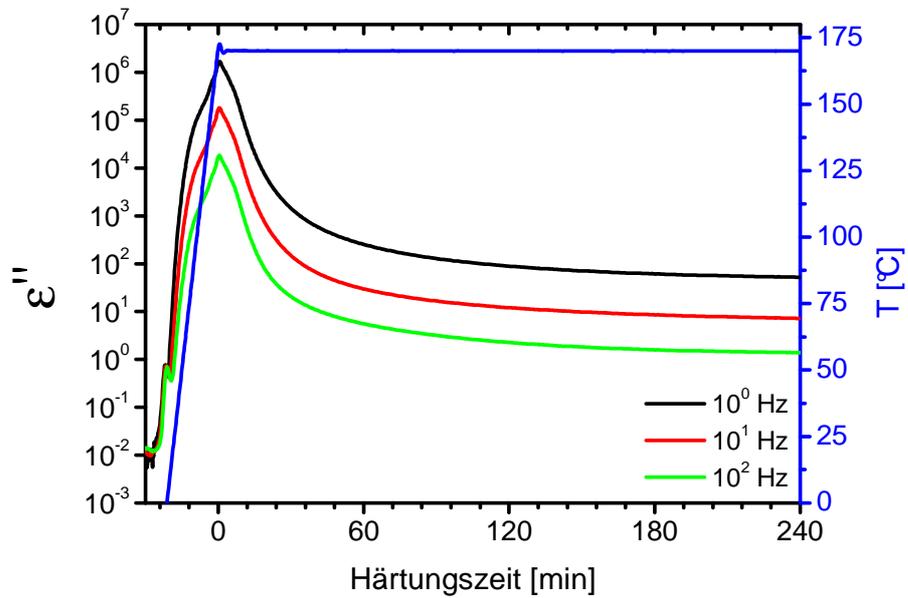


Abb. 9-15.  $\epsilon''(t)|_{f=const}$ -Kurven des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

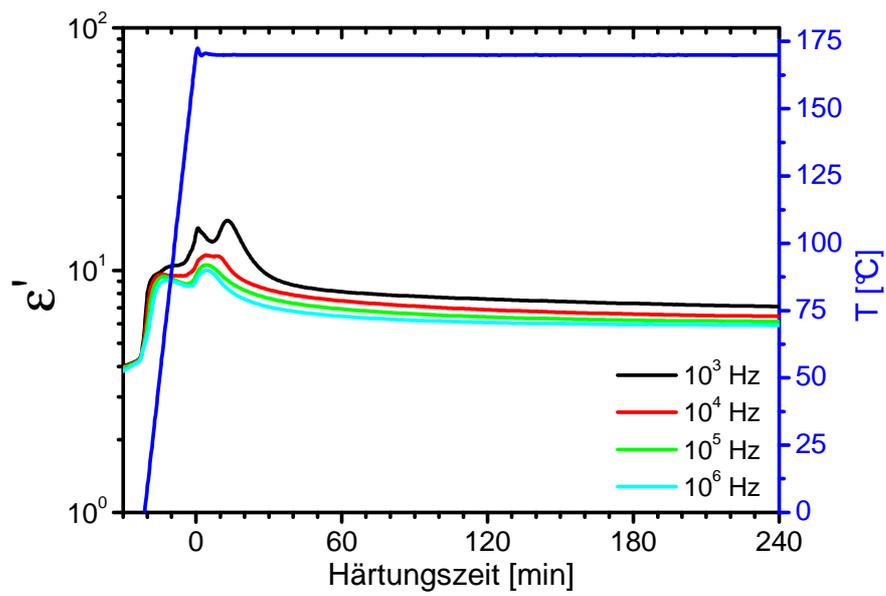


Abb. 9-16.  $\epsilon'(t)|_{f=const}$ -Kurven des EP $_{\mu\text{-zeo}}$  (Charge A) für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz u.  $10^6$  Hz

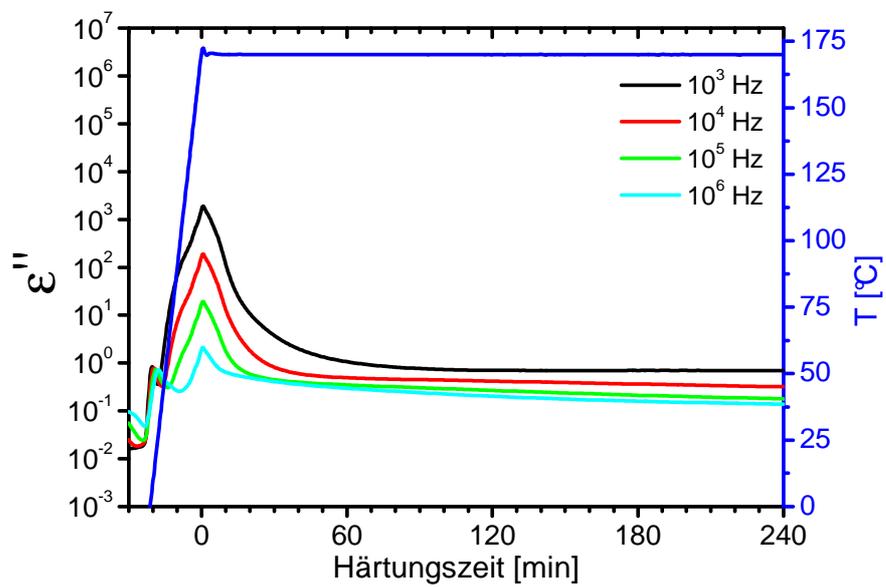


Abb. 9-17.  $\epsilon''(t)|_{f=const}$ -Kurven des EP $_{\mu\text{-zeo}}$  (Charge A) für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz u.  $10^6$  Hz

$EP_{\mu-zeo}$

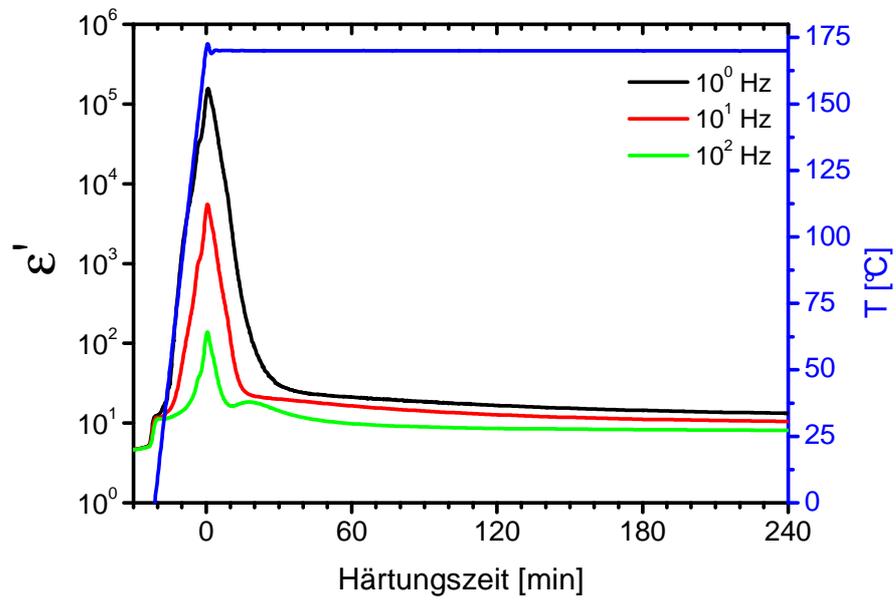


Abb. 9-18.  $\epsilon'(t)|_{f=const}$ -Kurven des  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

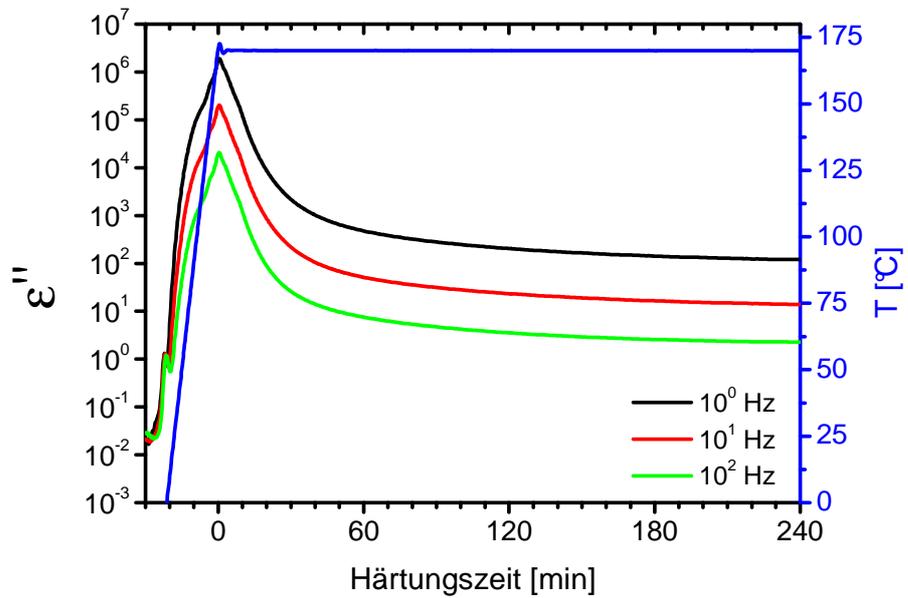


Abb. 9-19.  $\epsilon''(t)|_{f=const}$ -Kurven des  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

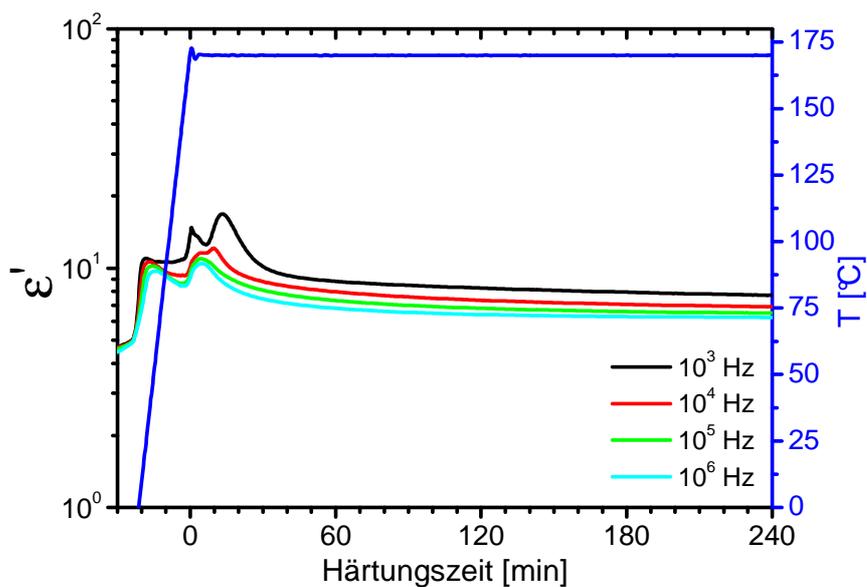


Abb. 9-20.  $\epsilon'(t)|_{f=const}$ -Kurven des EP<sub>n-zeo</sub> (Charge D) für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz u.  $10^6$  Hz

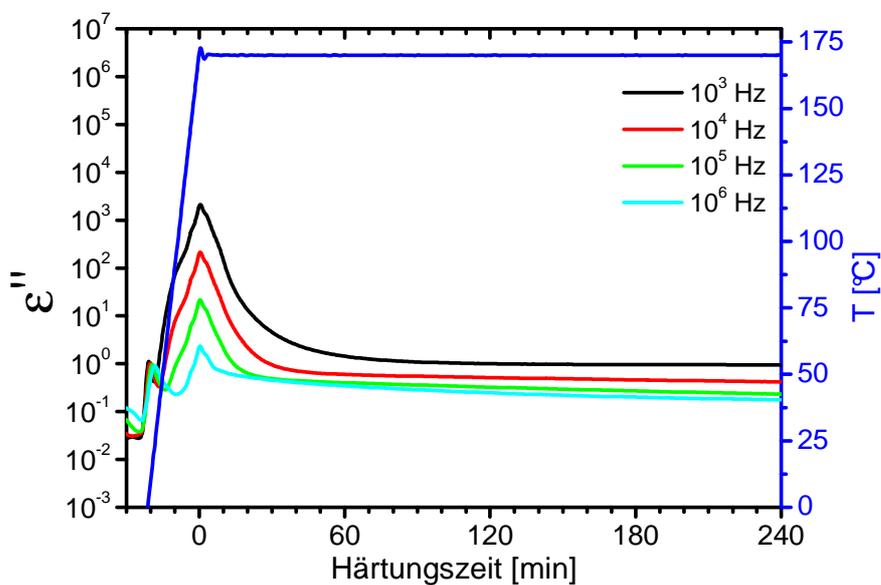


Abb. 9-21.  $\epsilon''(t)|_{f=const}$ -Kurven des EP<sub>n-zeo</sub> (Charge D) für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz u.  $10^6$  Hz

### 9.3.3 Erste Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes

$EP_{\mu\text{-zeo}}$

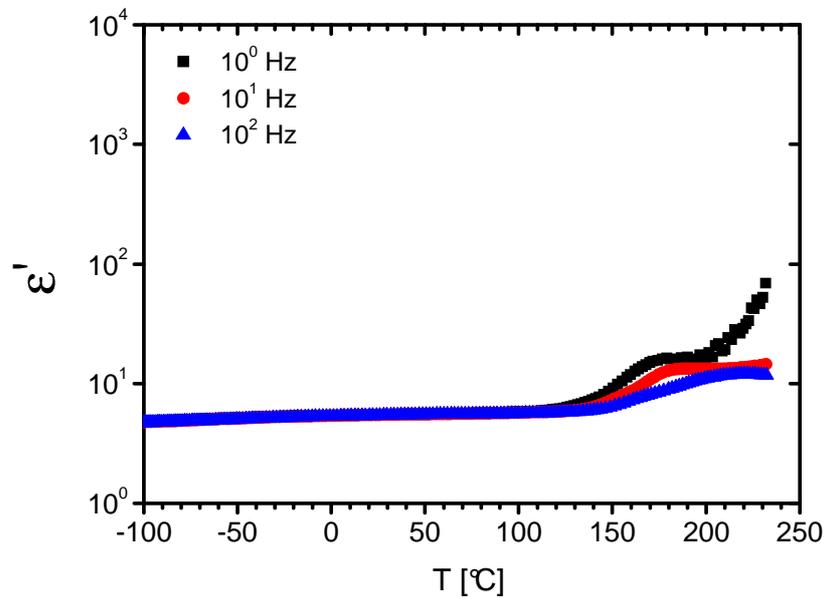


Abb. 9-22.  $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

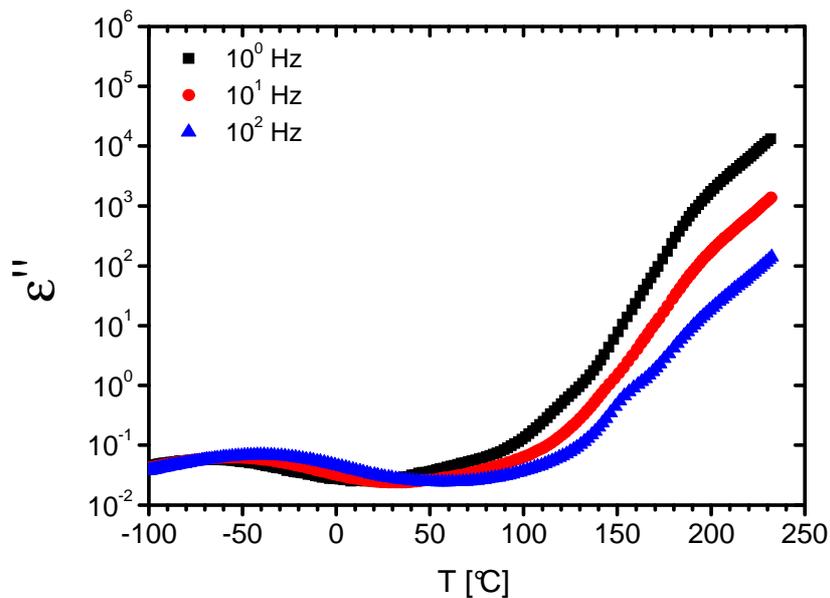


Abb. 9-23.  $\varepsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

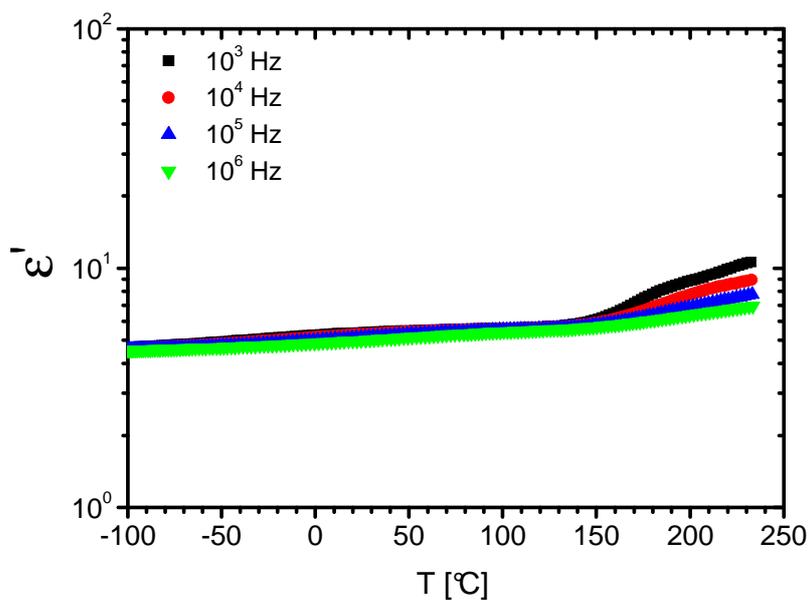


Abb. 9-24.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ - Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

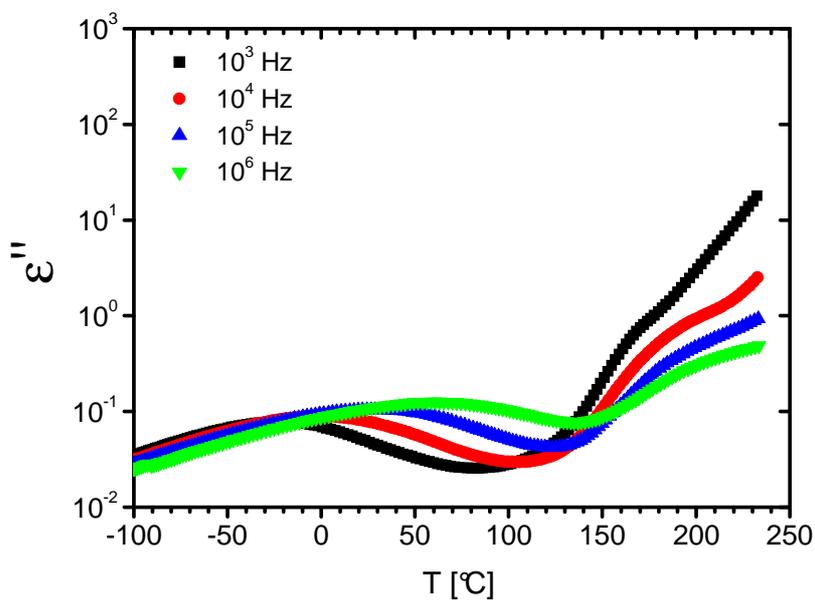


Abb. 9-25.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ - Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

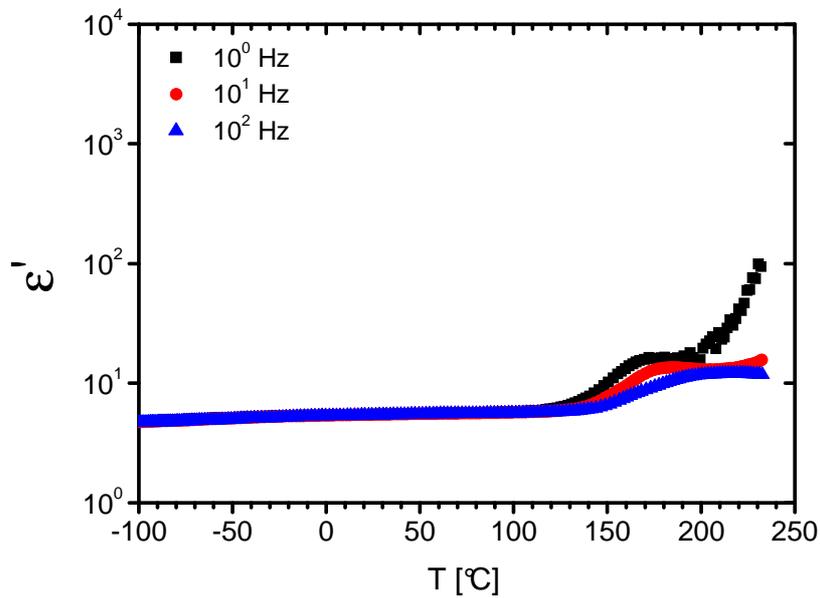


Abb. 9-26.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

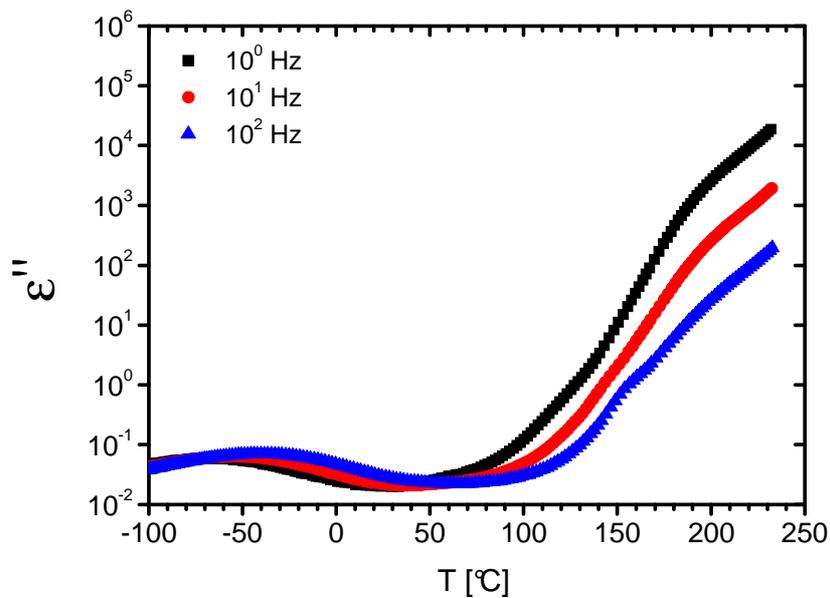


Abb. 9-27.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

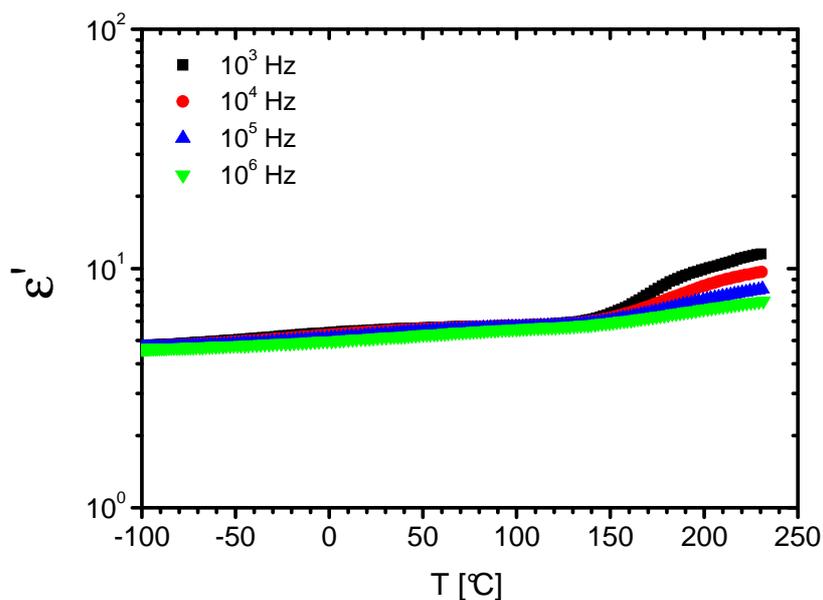


Abb. 9-28.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

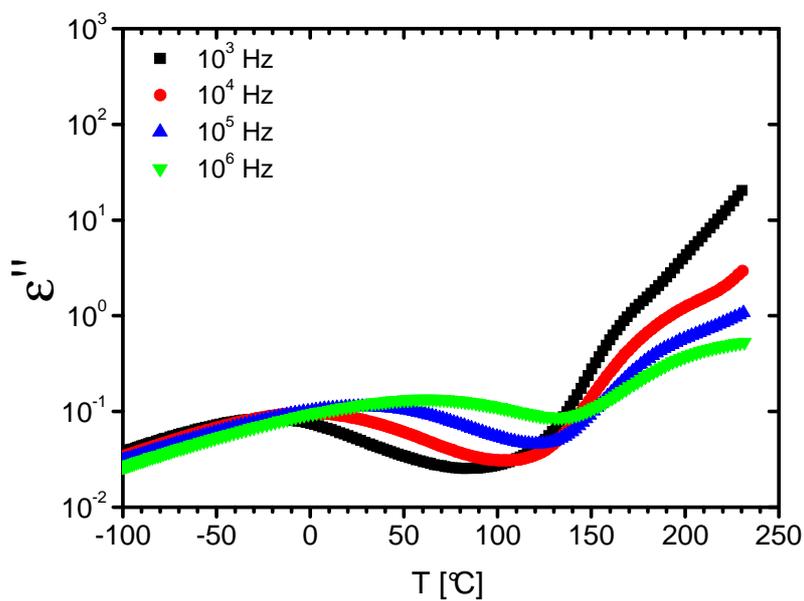


Abb. 9-29.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

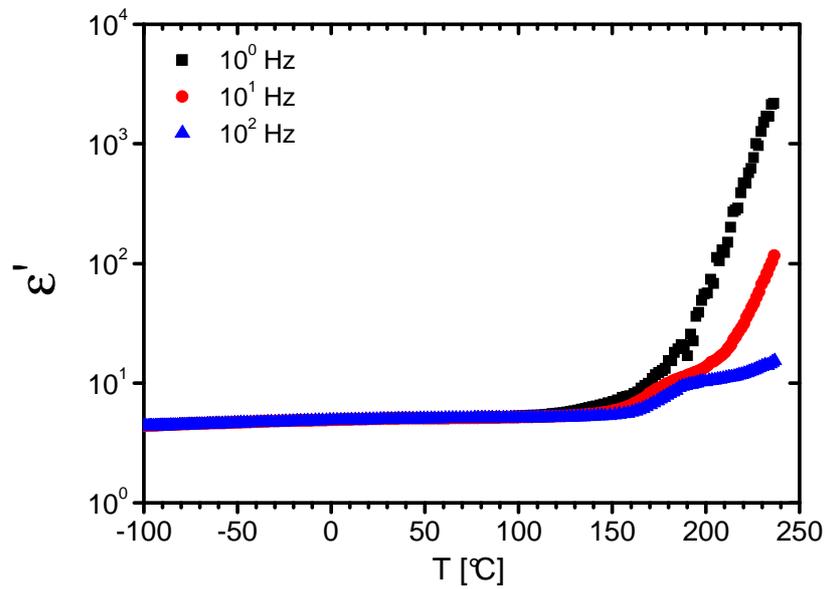


Abb. 9-30.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

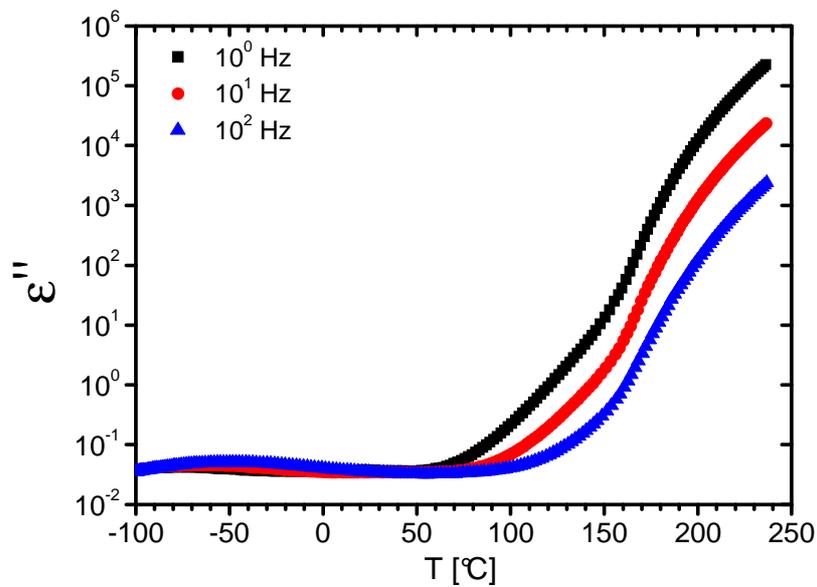


Abb. 9-31.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

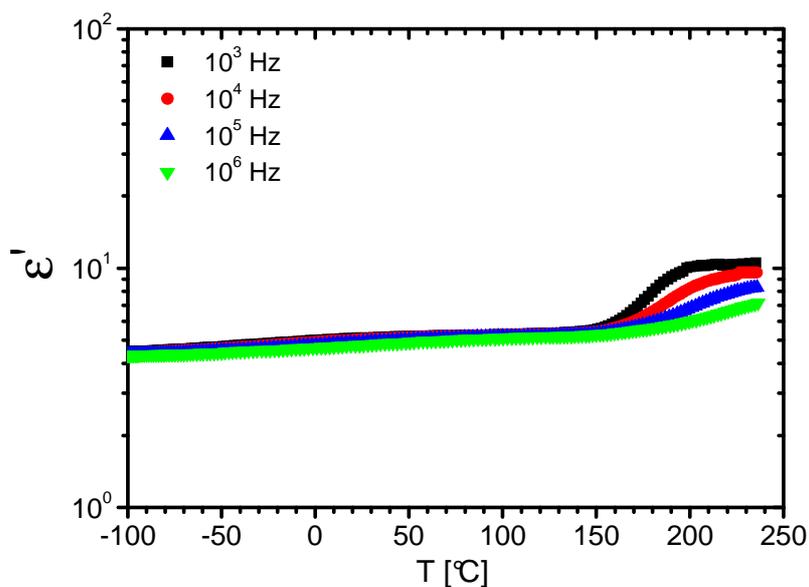


Abb. 9-32.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

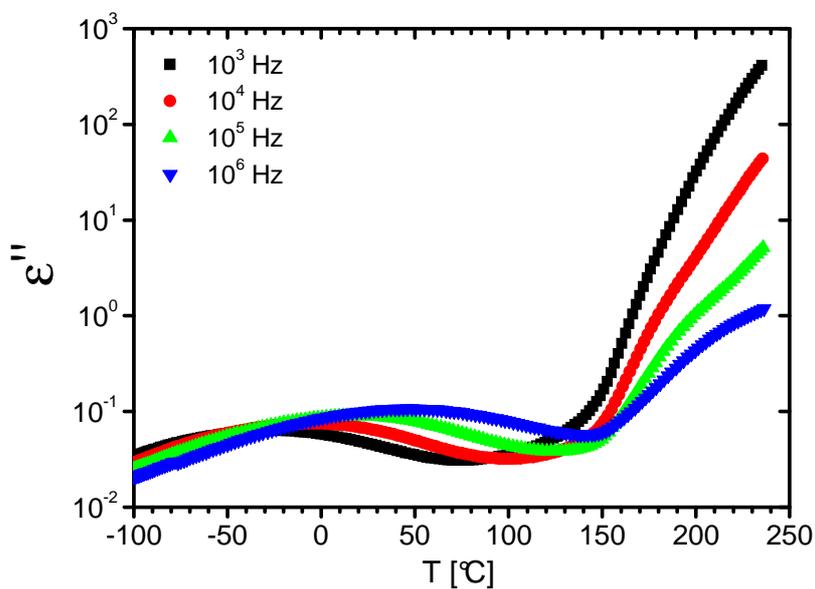


Abb. 9-33.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

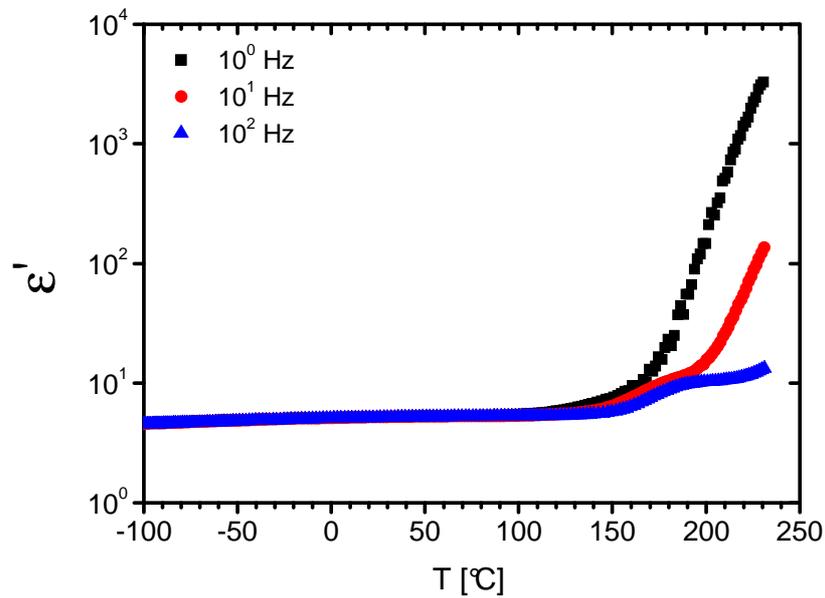


Abb. 9-34.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

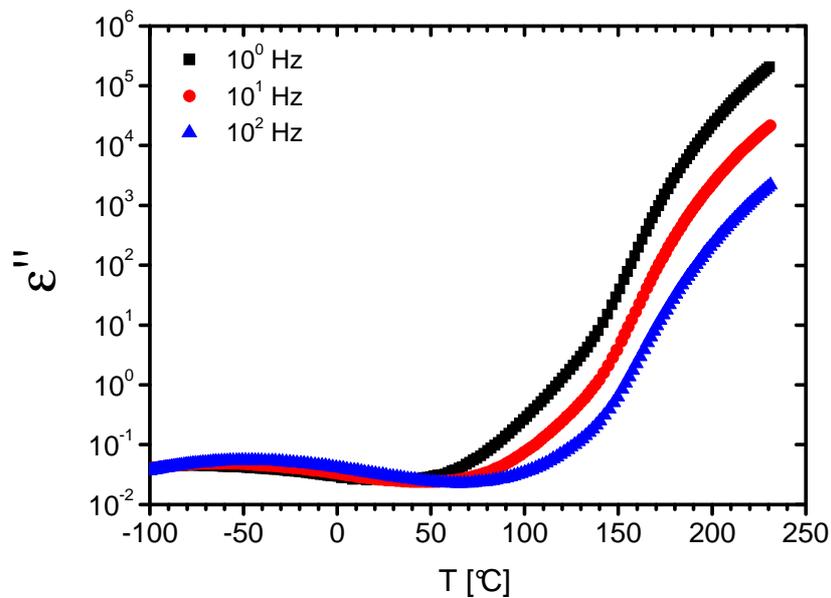


Abb. 9-35.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

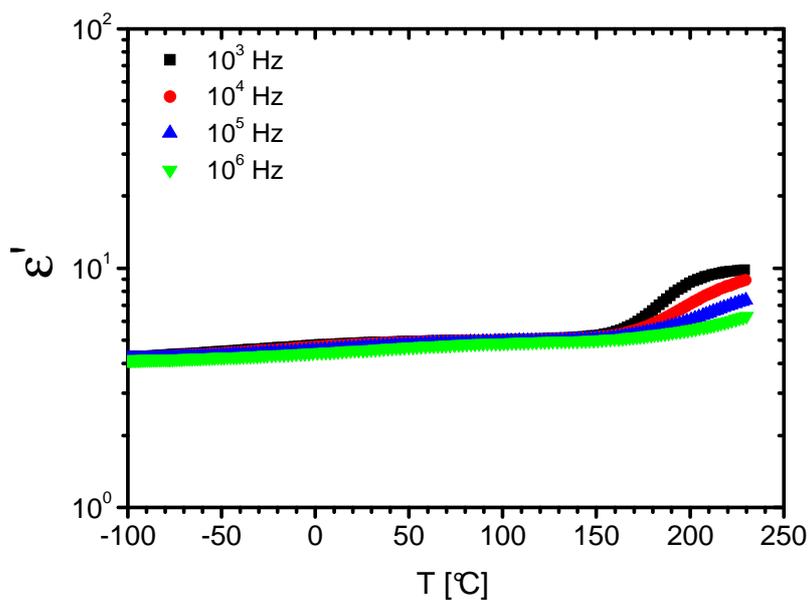


Abb. 9-36.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{n\text{-mod}}$  aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

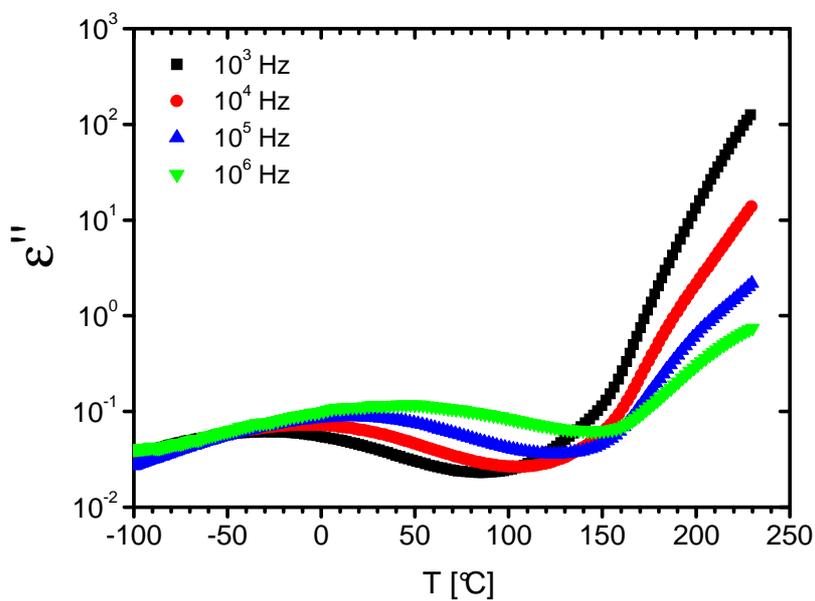


Abb. 9-37.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 1. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{n\text{-mod}}$  aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

### 9.3.4 Zweite Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes

EP

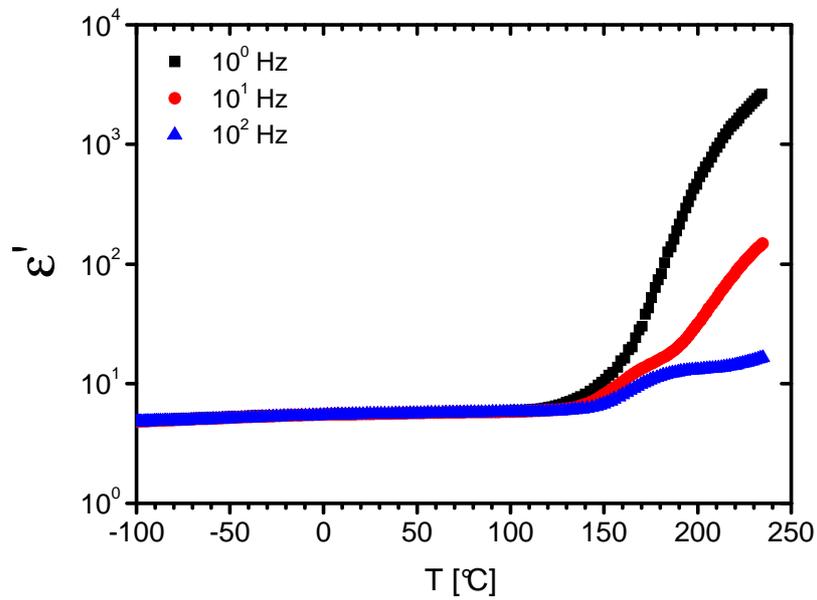


Abb. 9-38.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

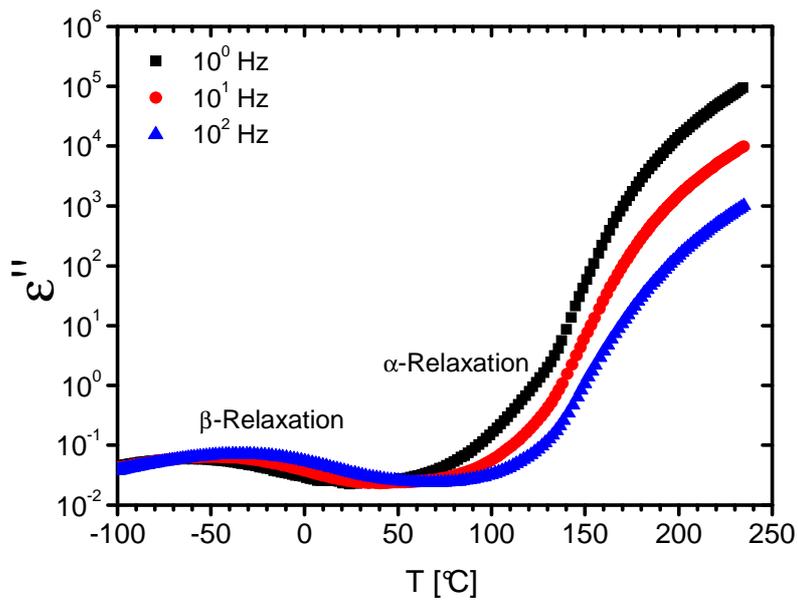


Abb. 9-39.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

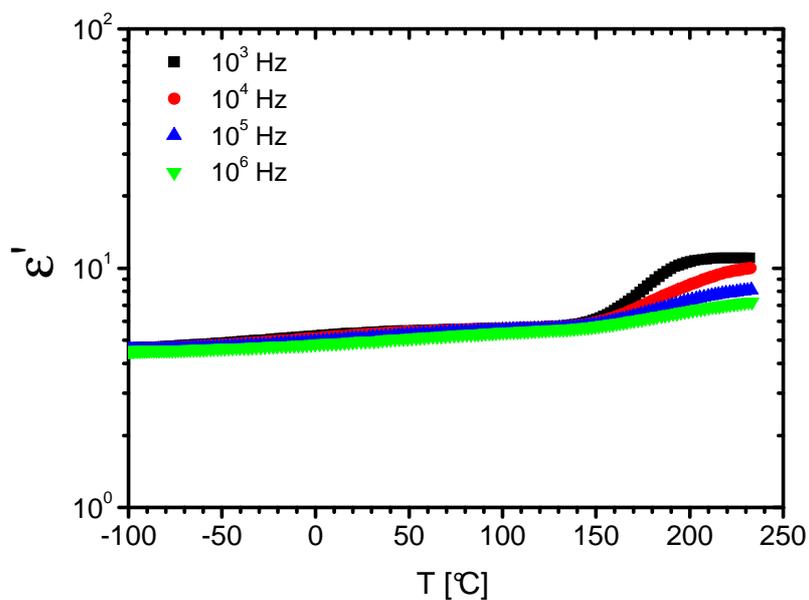


Abb. 9-40.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ - Kurven der 2. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

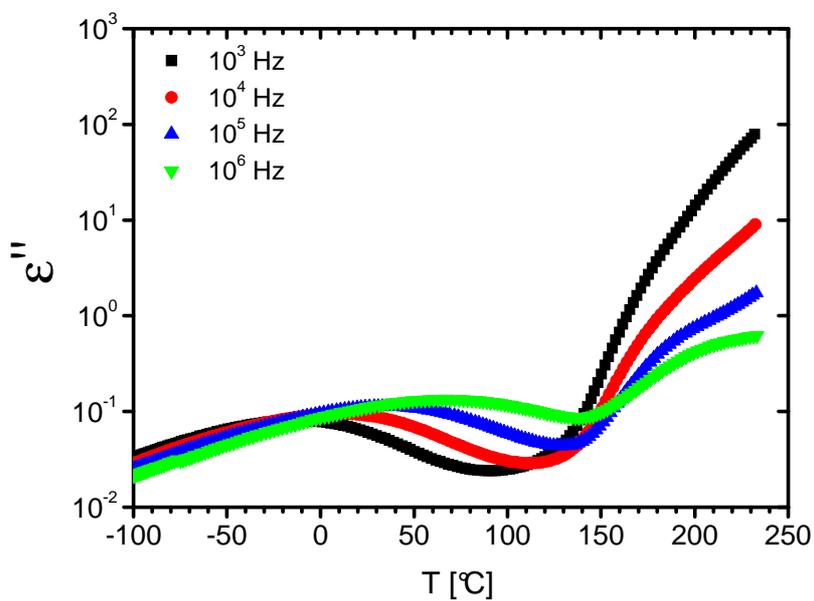


Abb. 9-41.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ - Kurven der 2. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

$EP_{\mu\text{-zeo}}$

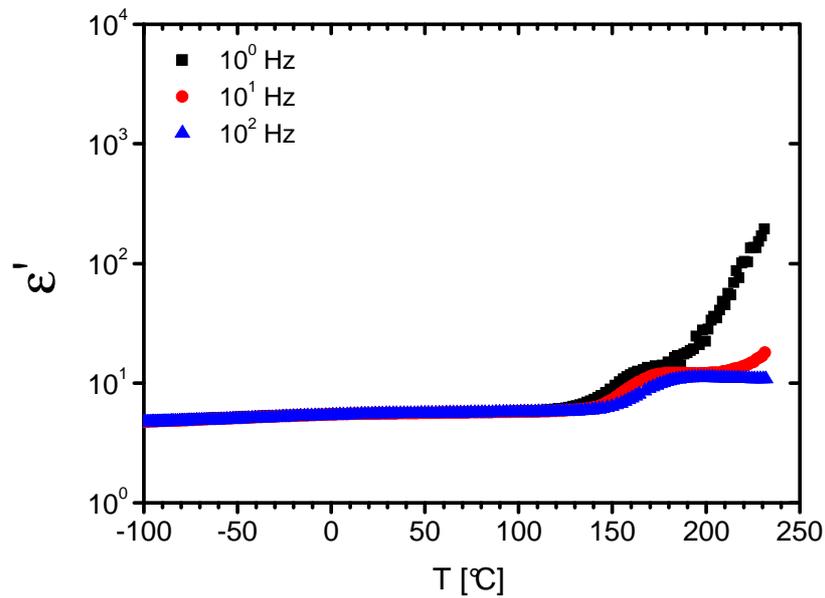


Abb. 9-42.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

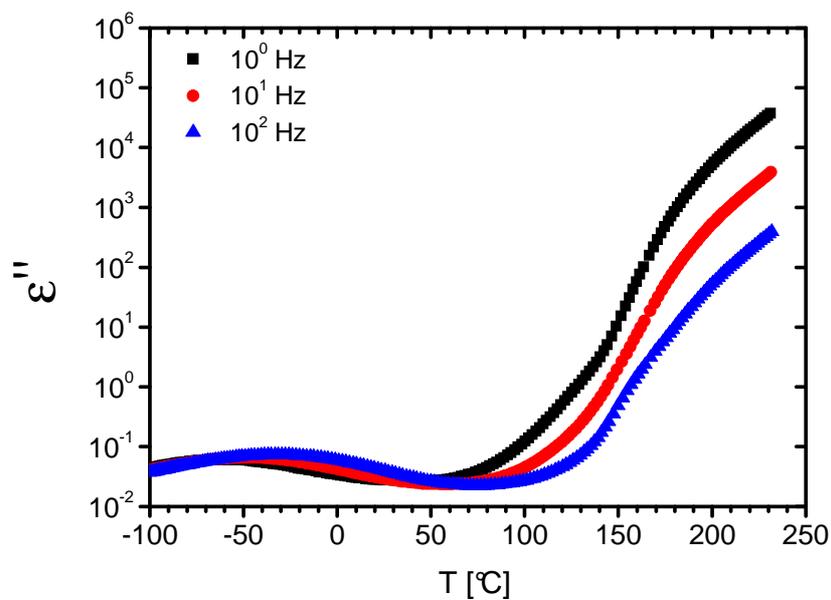


Abb. 9-43.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

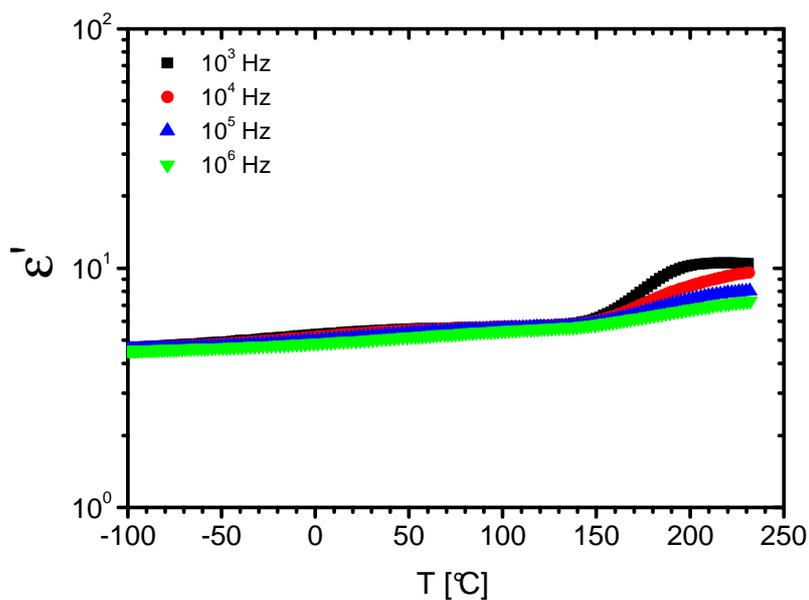


Abb. 9-44.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

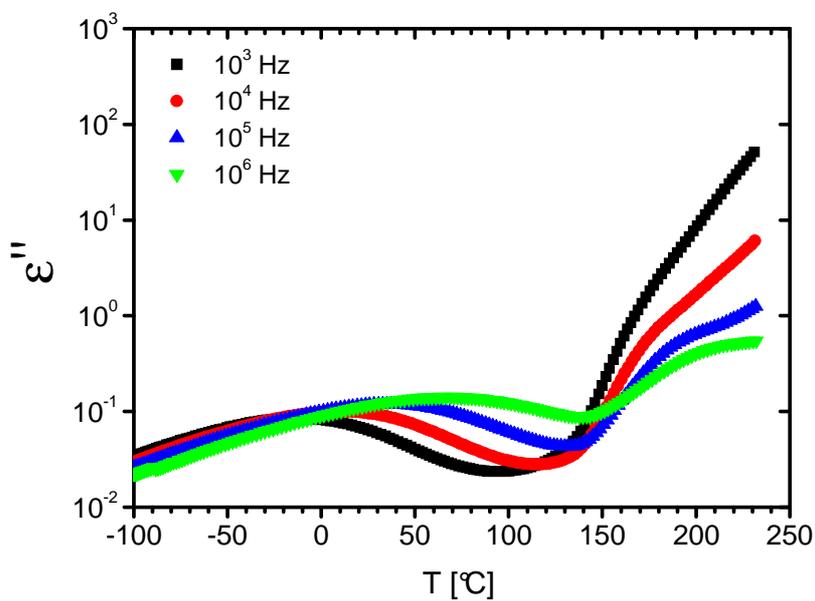


Abb. 9-45.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

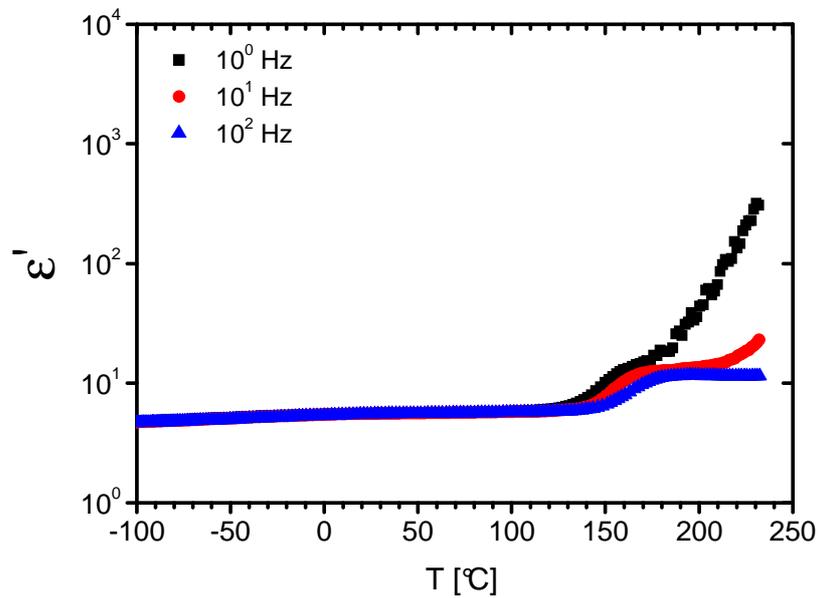


Abb. 9-46.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

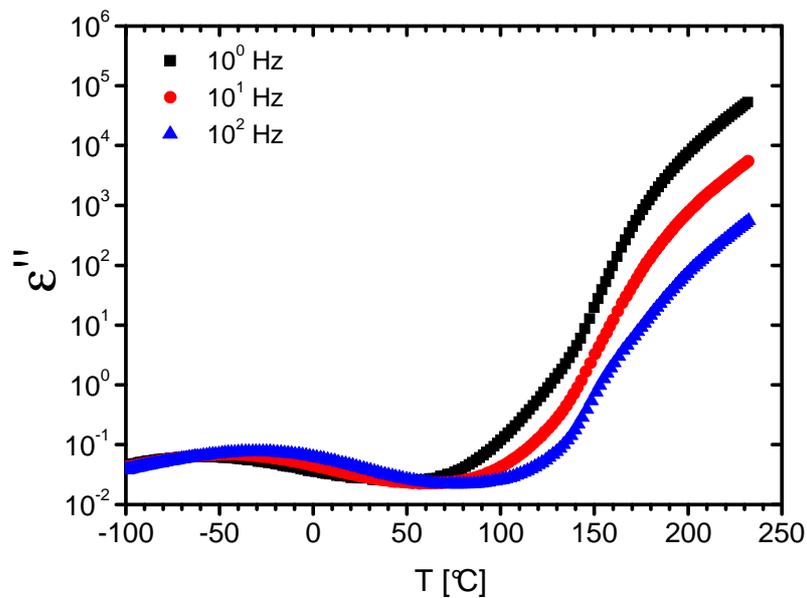


Abb. 9-47.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

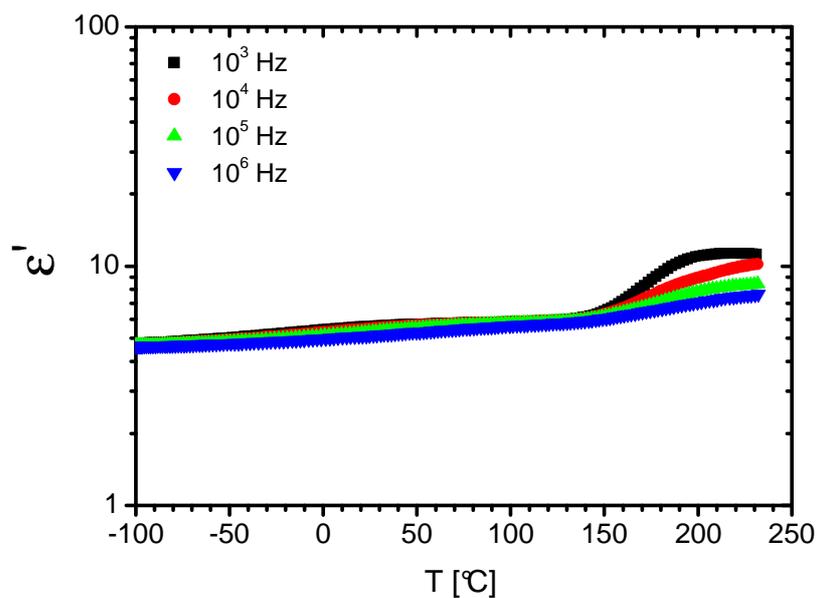


Abb. 9-48.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

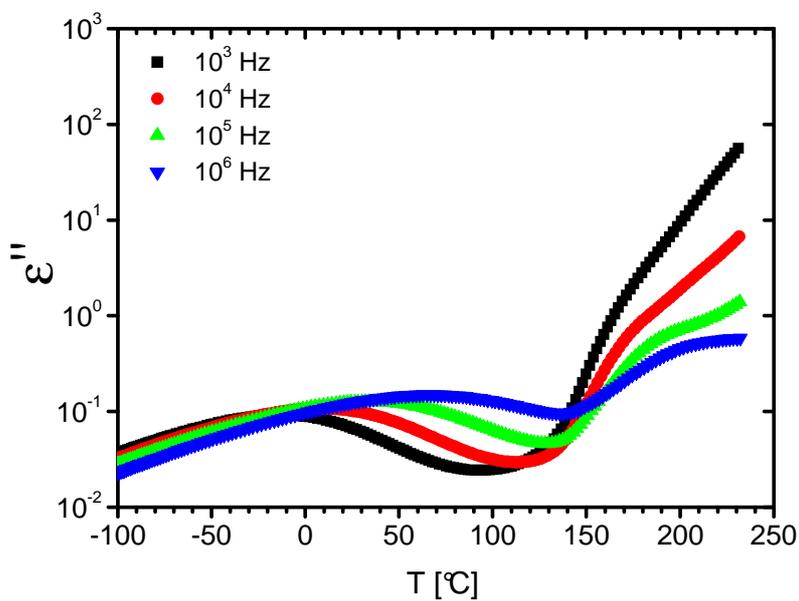


Abb. 9-49.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

Arrheniusgraphen von EP, EP<sub>μ-zeo</sub> und EP<sub>n-zeo</sub>

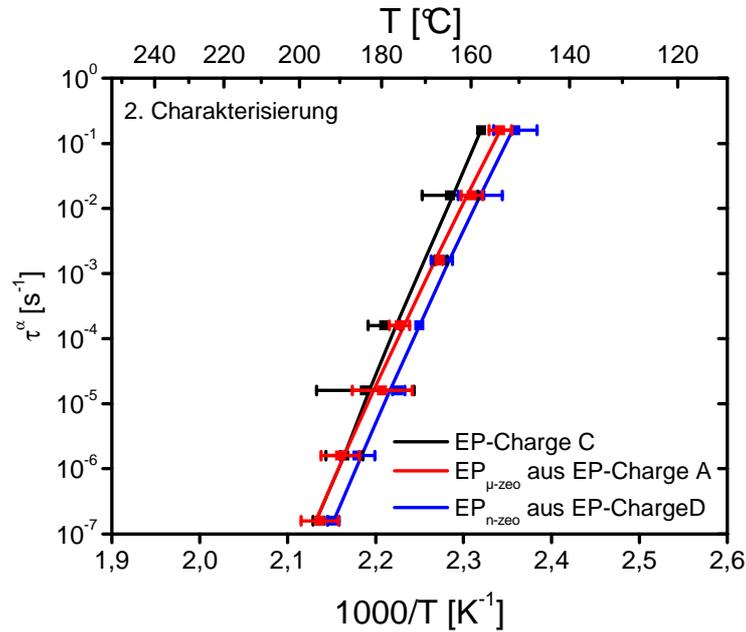


Abb. 9-50. 2. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des EP aus Charge C, des EP<sub>μ-zeo</sub> aus Charge A und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D in ausgehärtetem Zustand (Ausgehärteter EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D ist gemäß Abschn. 6.2.2 nicht direkt mit EP bzw. EP<sub>μ-zeo</sub> aus den Chargen C und A vergleichbar.)

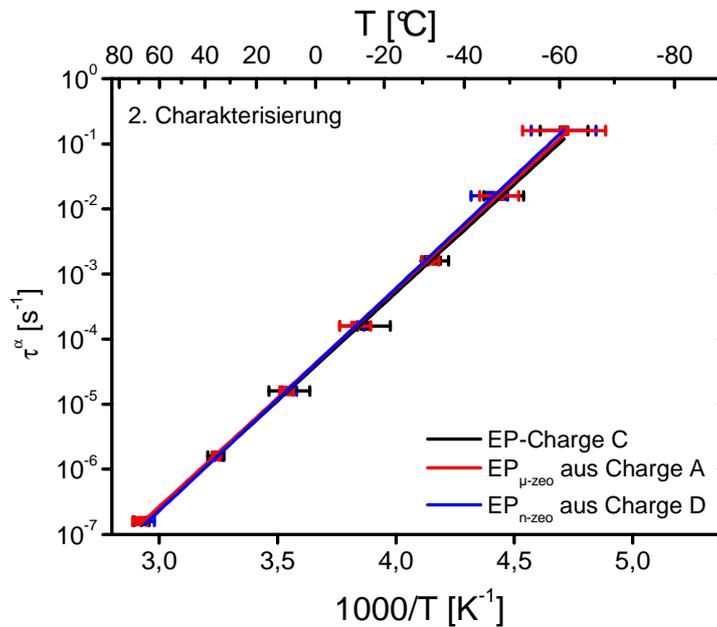


Abb. 9-51. 2. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxation der Charge C, des EP<sub>μ-zeo</sub> aus Charge A und des EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D in ausgehärtetem Zustand (Ausgehärteter EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D ist gemäß Abschn. 6.2.2 nicht direkt mit EP bzw. EP<sub>μ-zeo</sub> aus den Chargen C und A vergleichbar.)

$EP_{1-MI}$

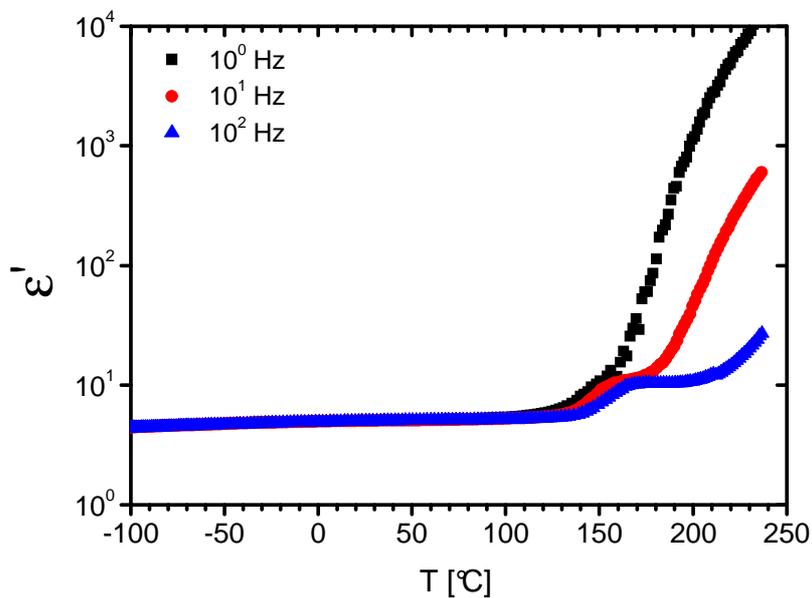


Abb. 9-52.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{1-MI}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

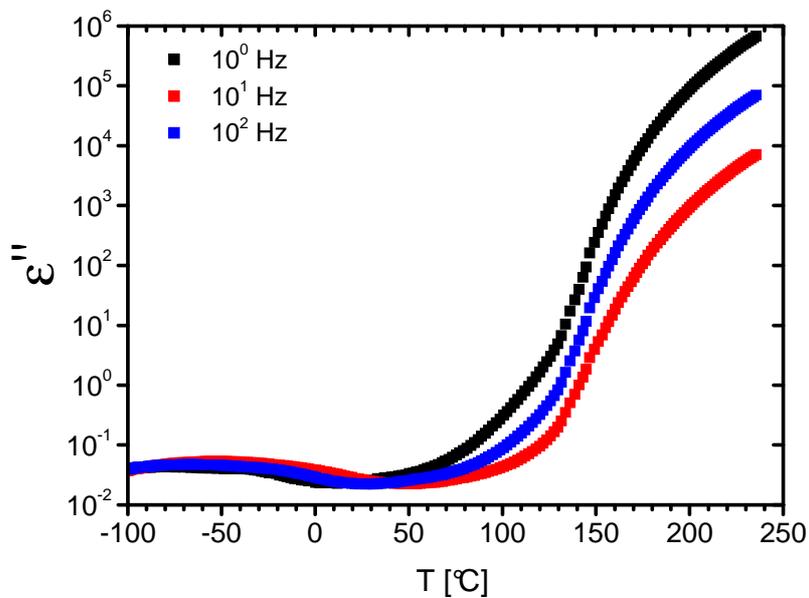


Abb. 9-53.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{1-MI}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

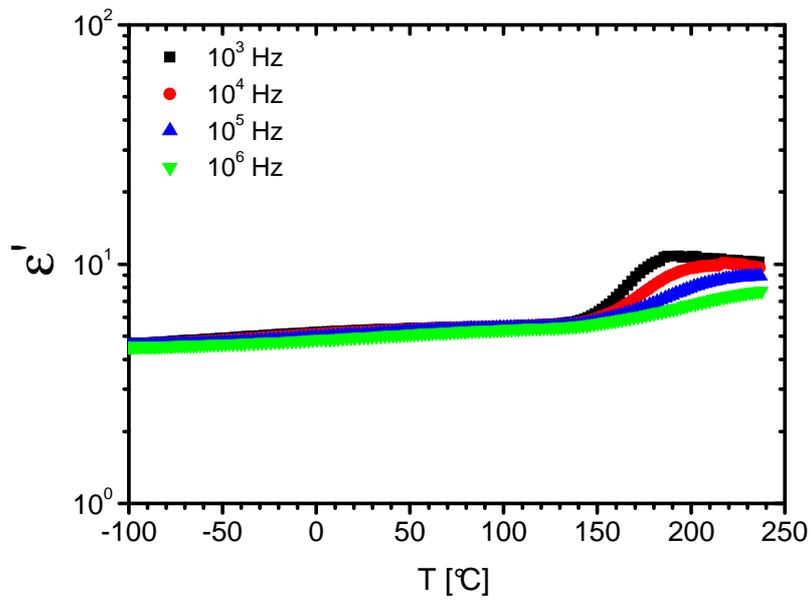


Abb. 9-54.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

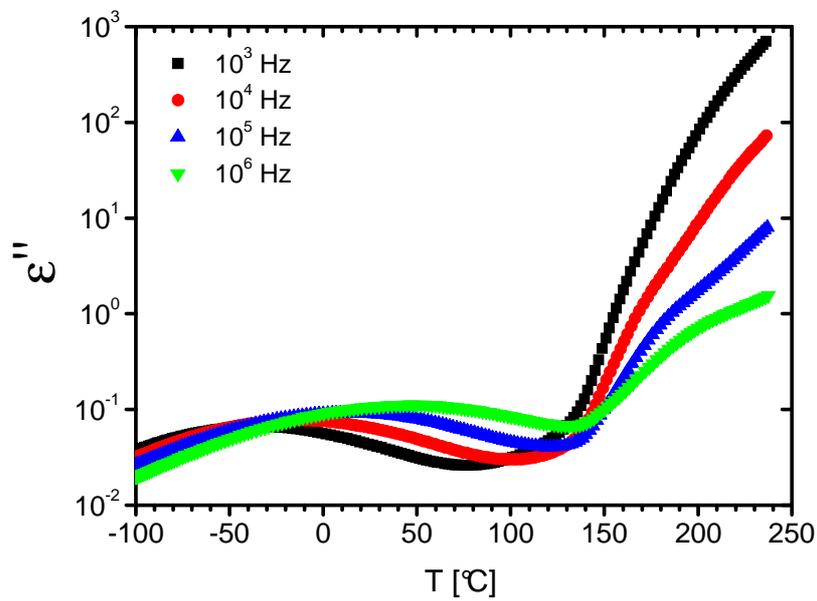


Abb. 9-55.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

$EP_{\mu-mod}$

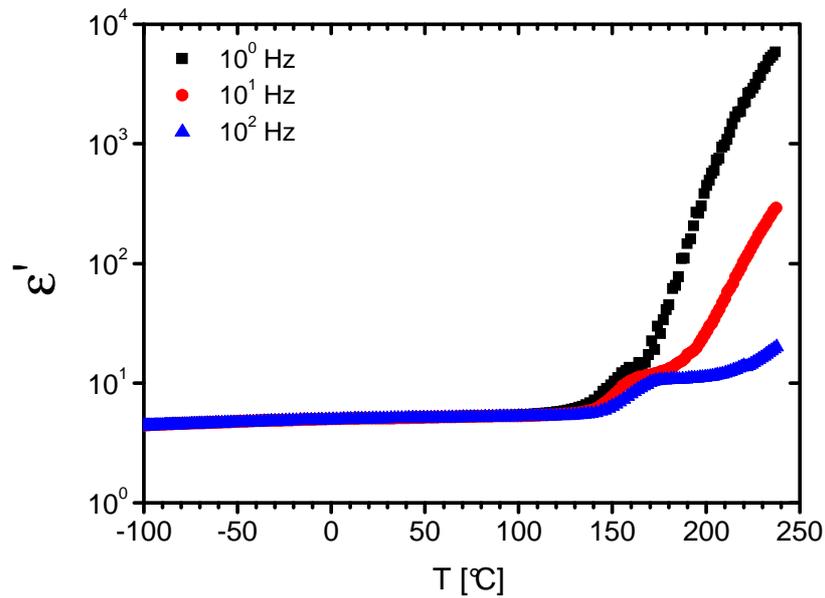


Abb. 9-56.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

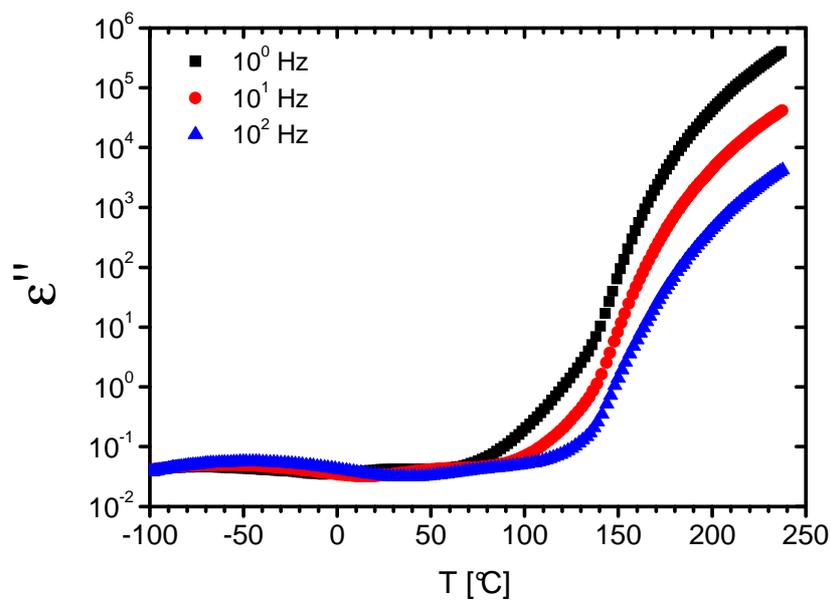


Abb. 9-57.  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

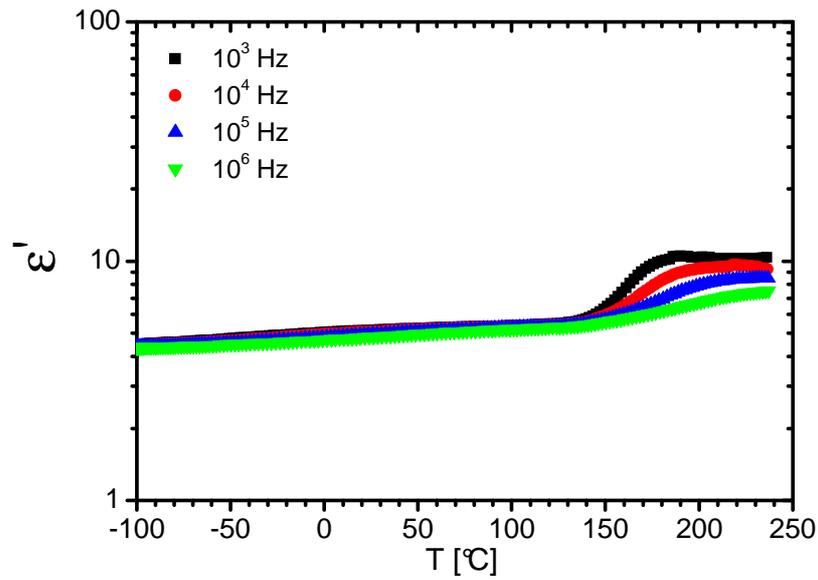


Abb. 9-58.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

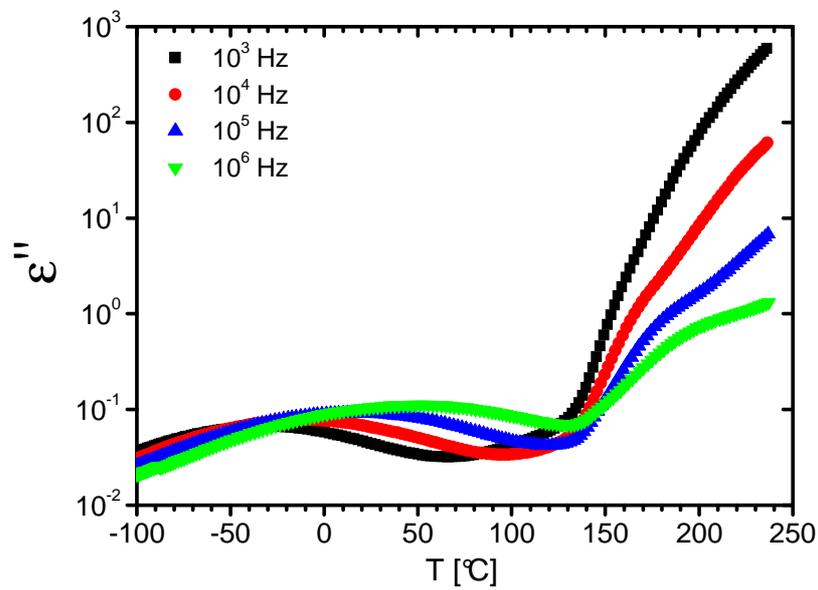


Abb. 9-59.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

$EP_{n-mod}$

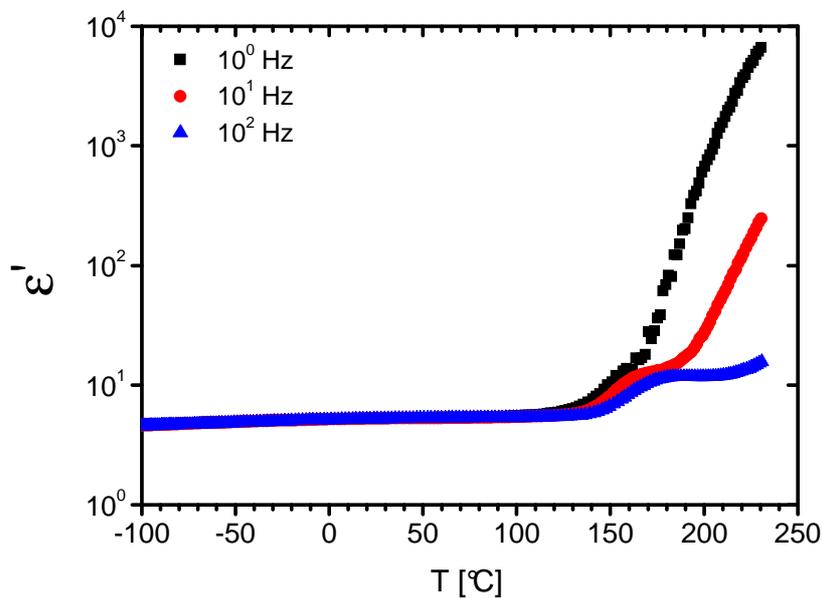


Abb. 9-60.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

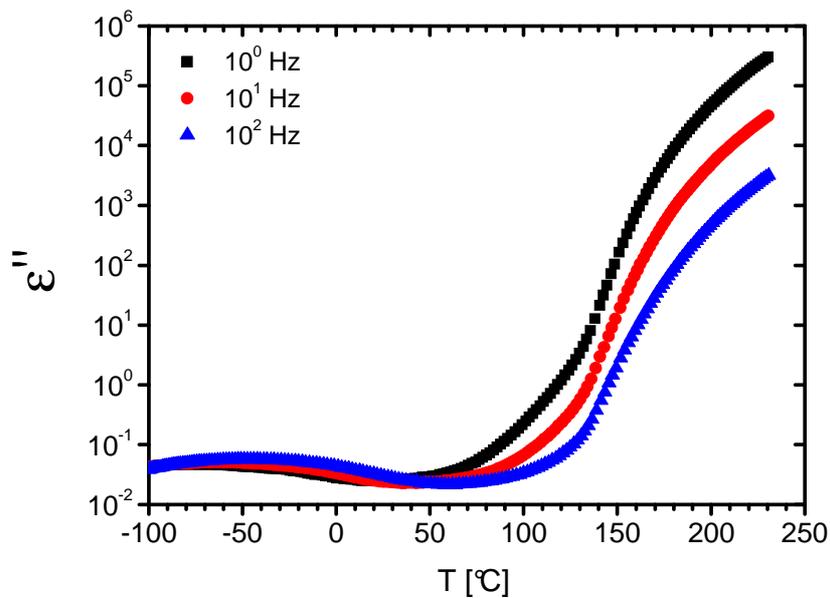


Abb. 9-61.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

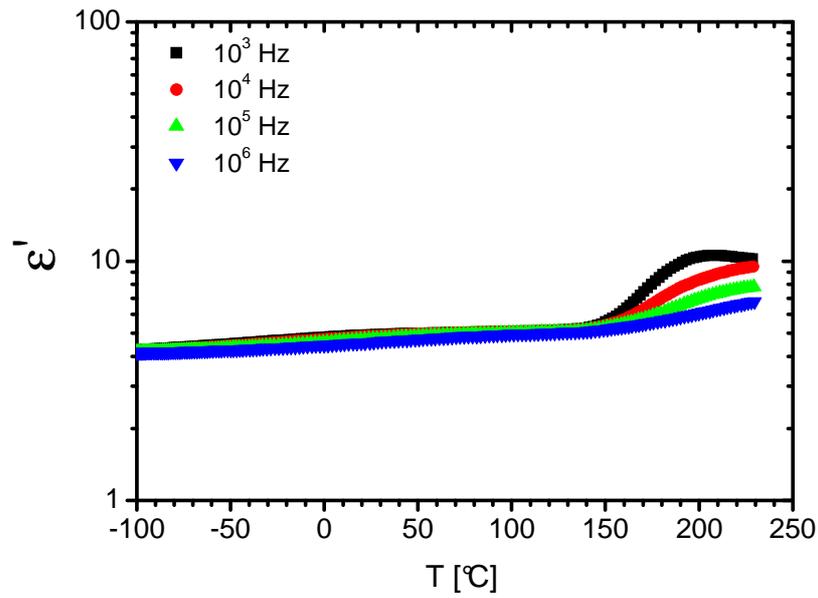


Abb. 9-62.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-mod</sub> aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

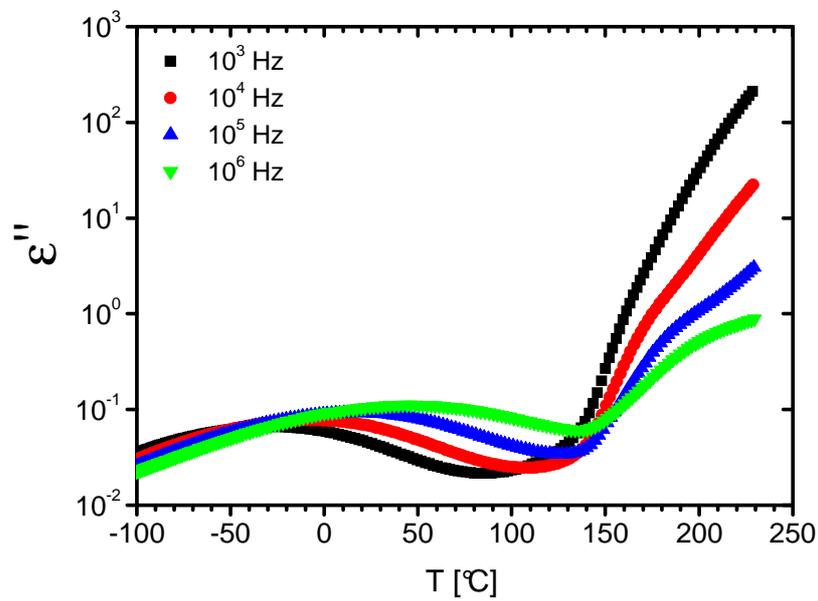


Abb. 9-63.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 2. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-mod</sub> aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

Arrheniusgraphen von  $EP_{1-MI}$ ,  $EP_{\mu-mod}$  und  $EP_{n-mod}$

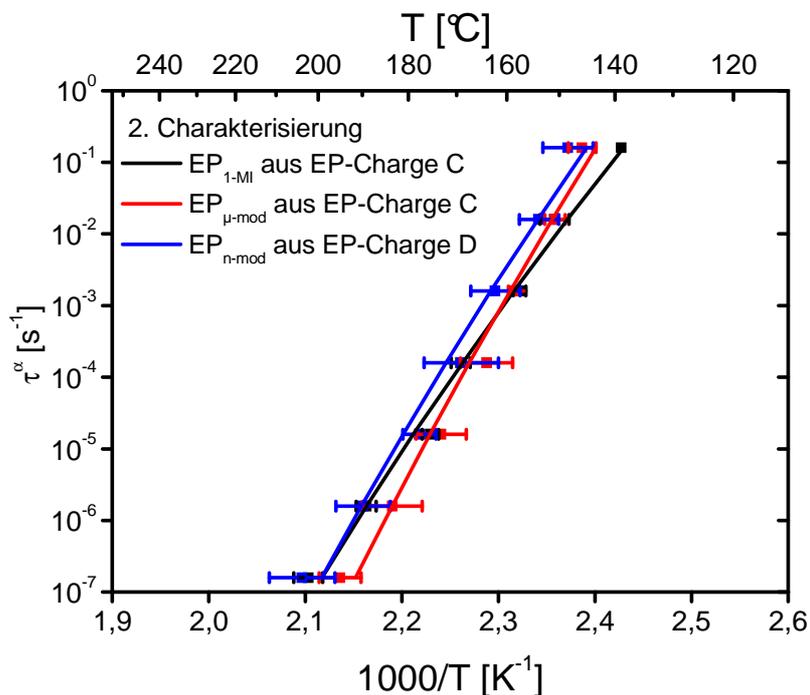


Abb. 9-64. 2. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\alpha$ -Relaxationen des  $EP_{1-MI}$  aus Charge C, des  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C und des  $EP_{n-mod}$  aus Charge D in ausgehärtetem Zustand

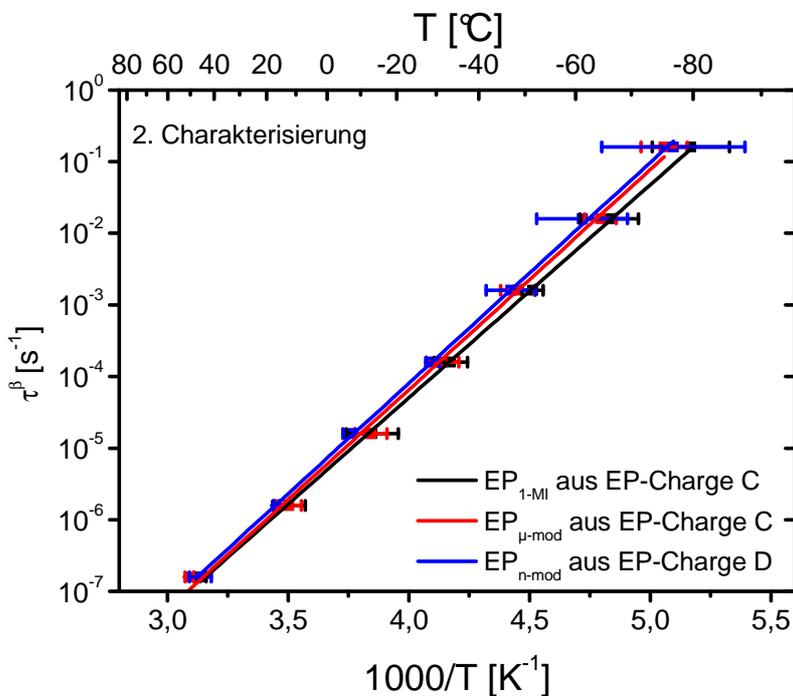


Abb. 9-65. 2. Charakterisierung: Arrheniusgraph der  $\beta$ -Relaxationen des  $EP_{1-MI}$  aus Charge C, des  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C und des  $EP_{n-mod}$  aus Charge D in ausgehärtetem Zustand

### 9.3.5 Dritte Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes

EP

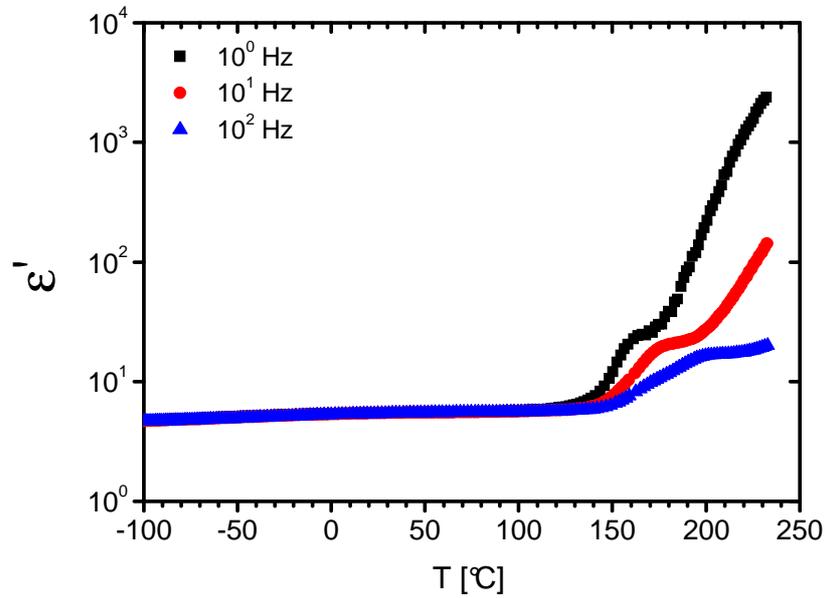


Abb. 9-66.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

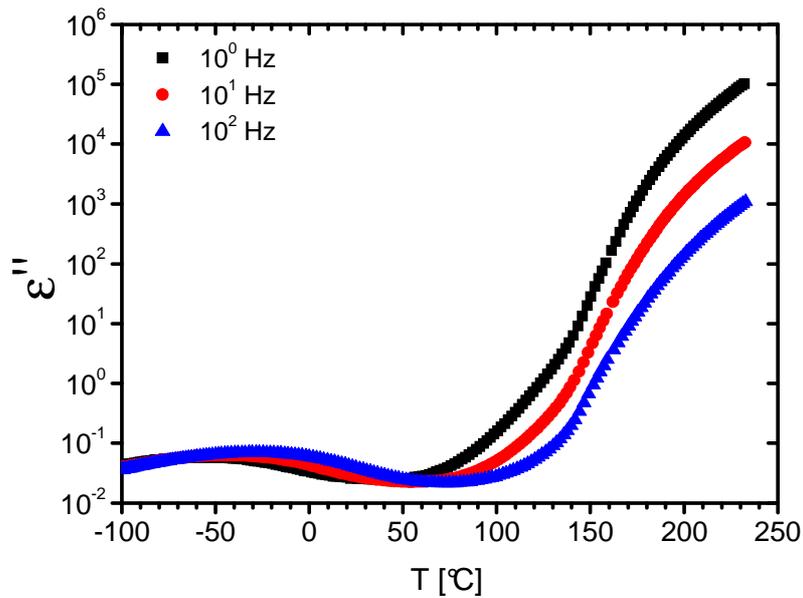


Abb. 9-67.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

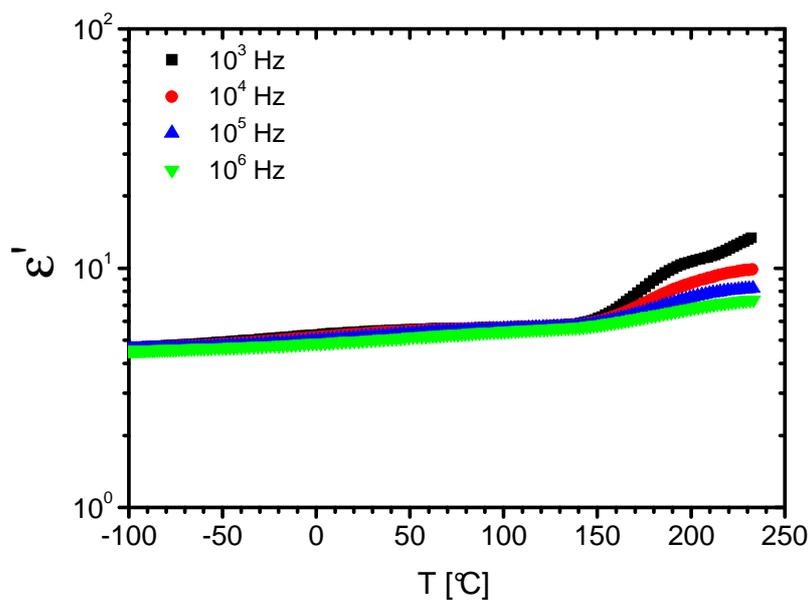


Abb. 9-68.  $\varepsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

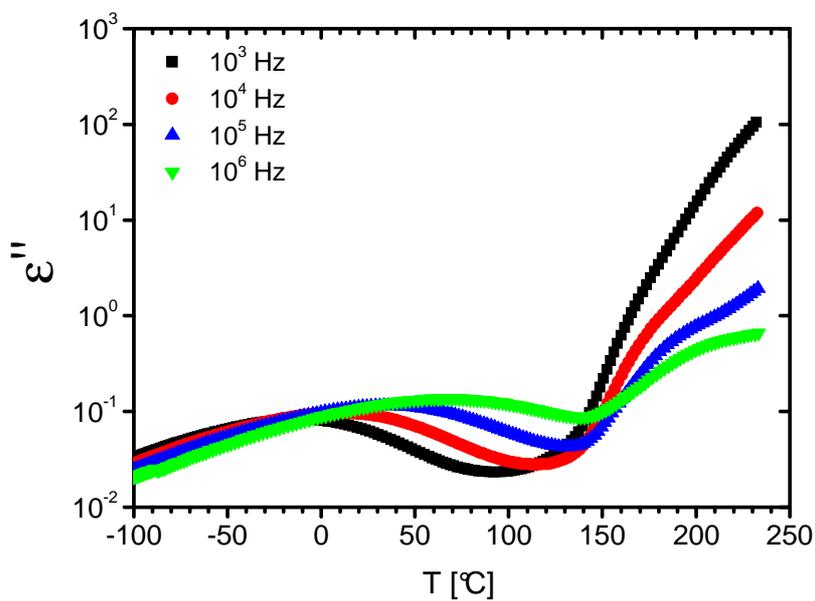


Abb. 9-69.  $\varepsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung der ausgehärteten Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

$EP_{\mu\text{-zeo}}$

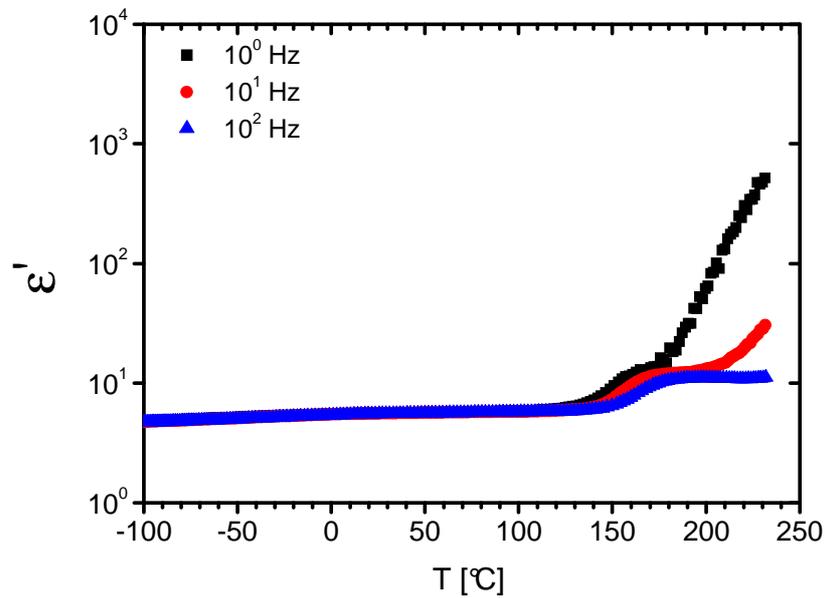


Abb. 9-70.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

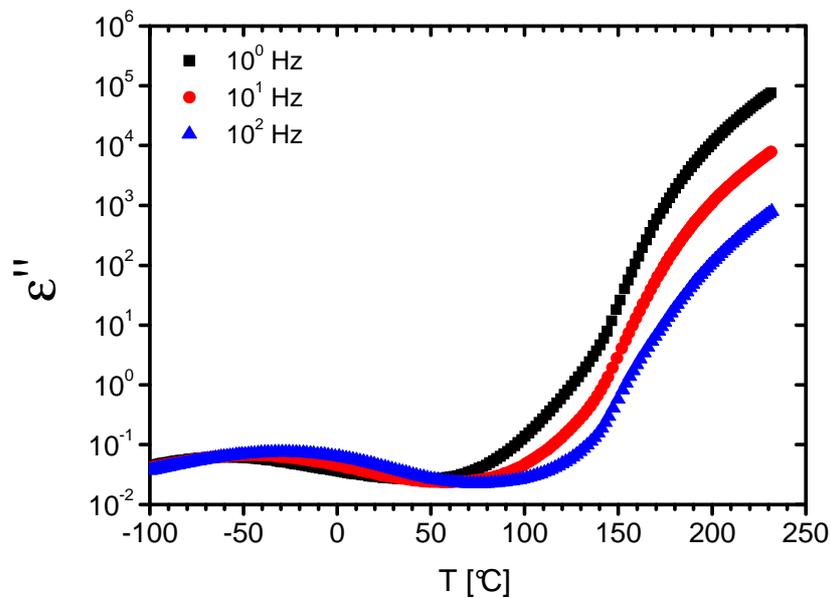


Abb. 9-71.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

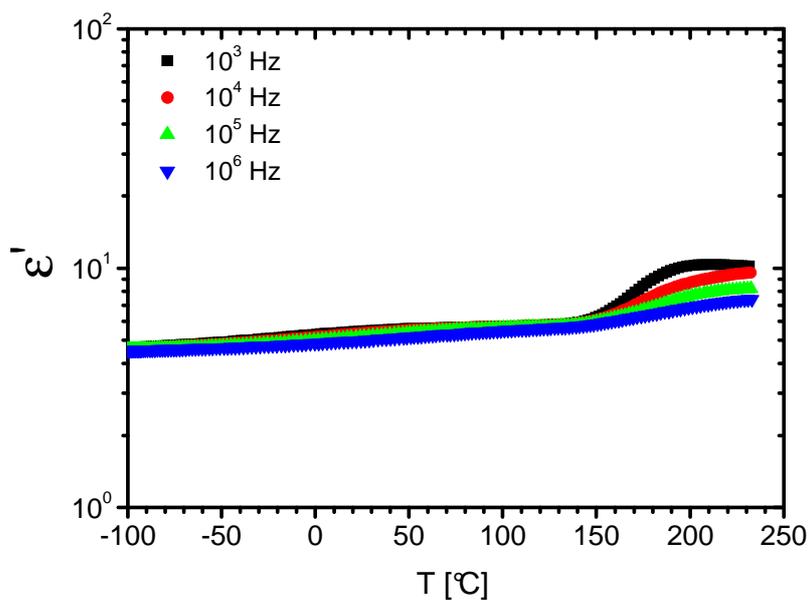


Abb. 9-72.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

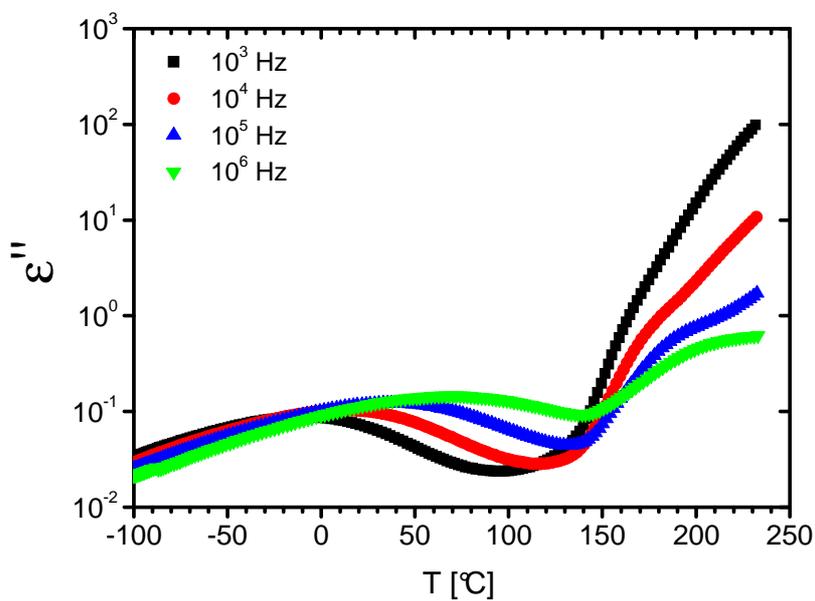


Abb. 9-73.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP $_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

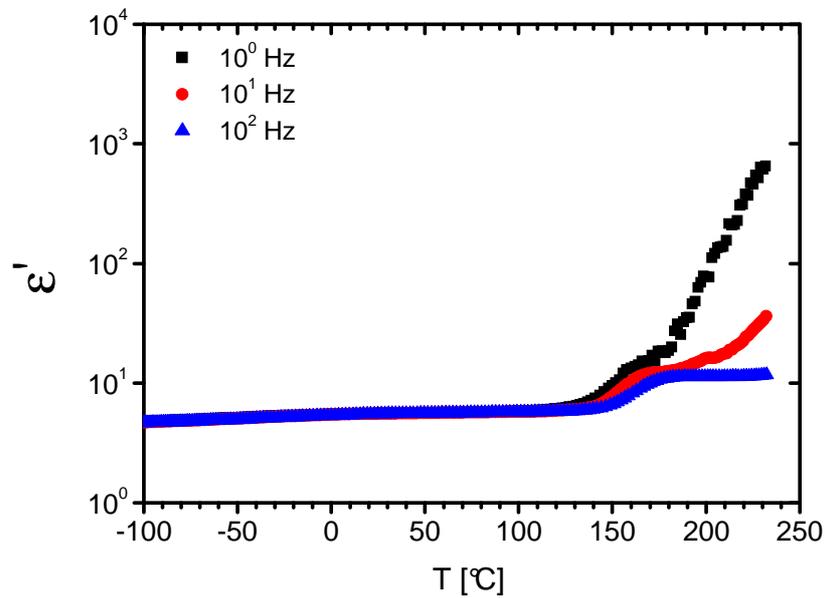


Abb. 9-74.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

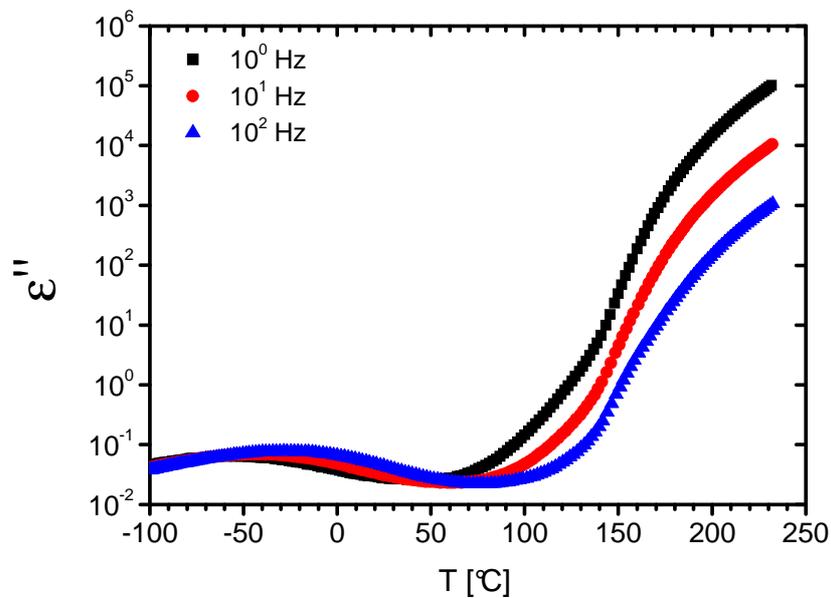


Abb. 9-75.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

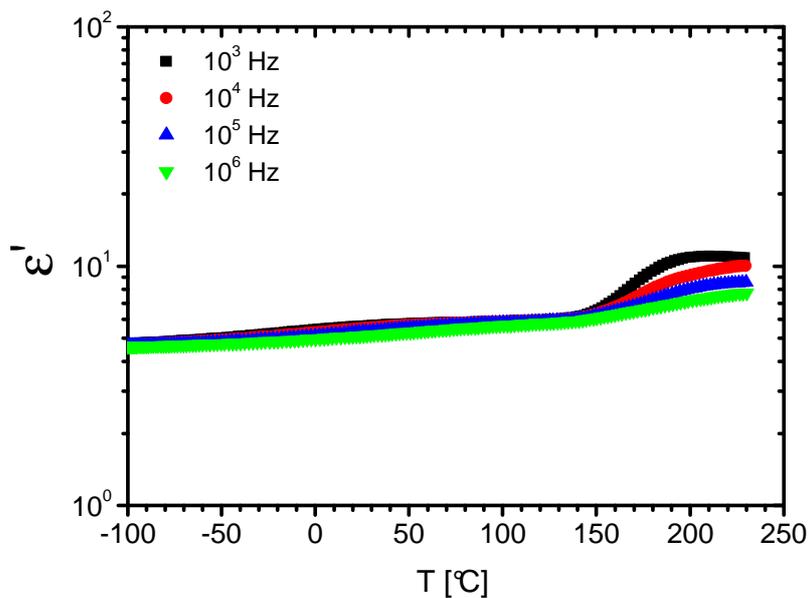


Abb. 9-76.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

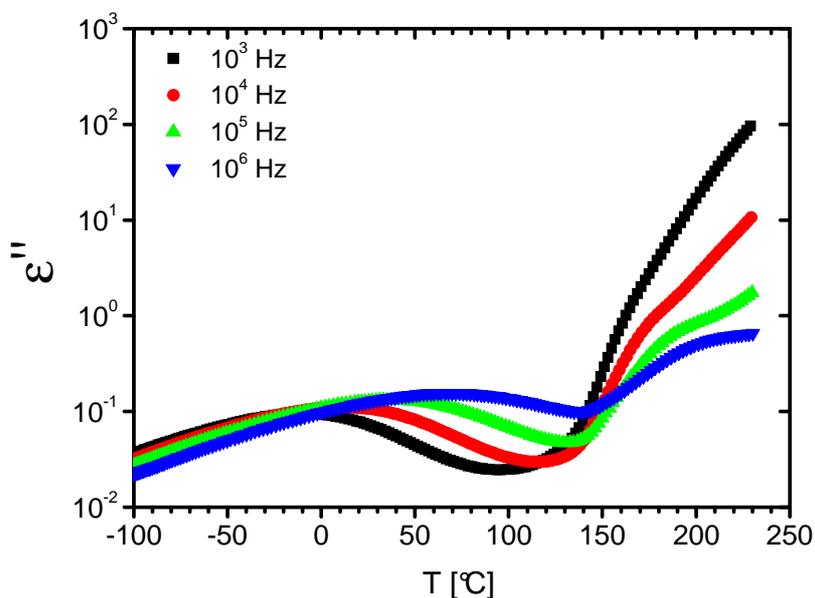


Abb. 9-77.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>n-zeo</sub> aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

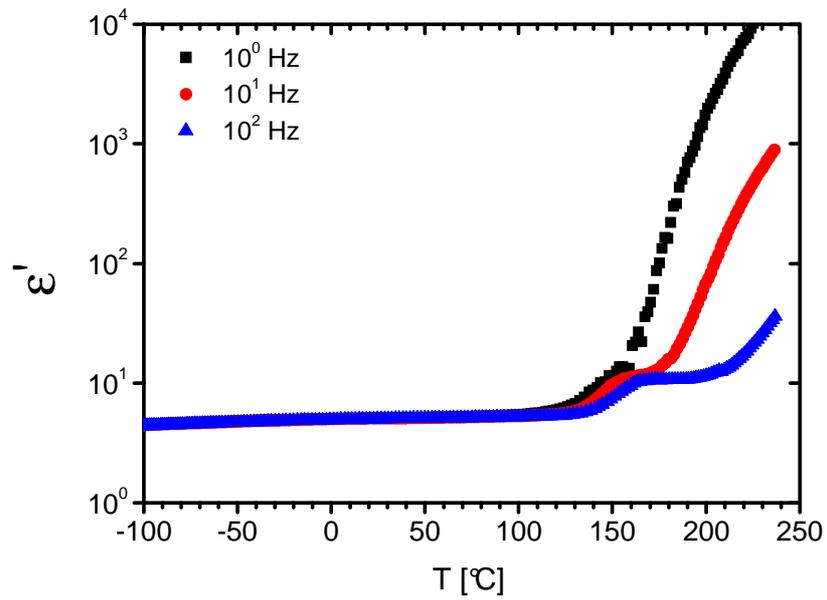


Abb. 9-78.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

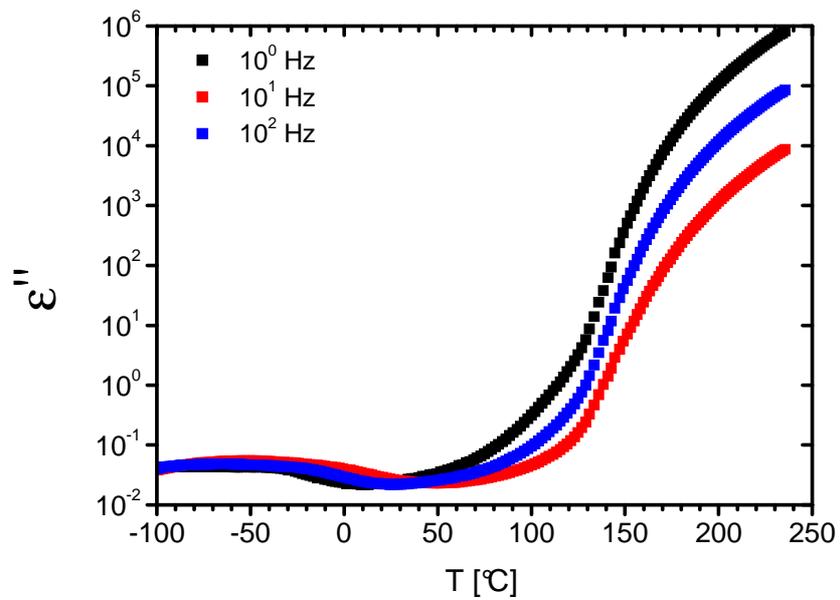


Abb. 9-79.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

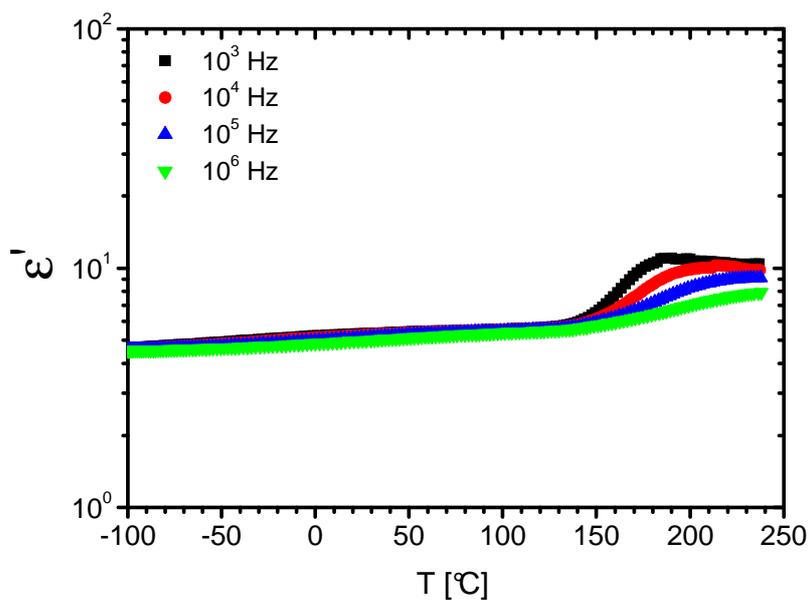


Abb. 9-80.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

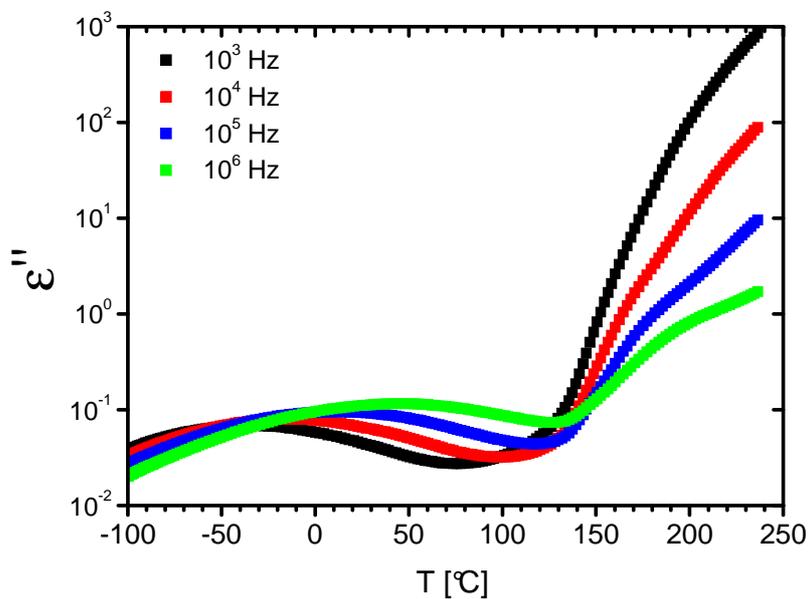


Abb. 9-81.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten EP<sub>1-MI</sub> aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

$EP_{\mu-mod}$

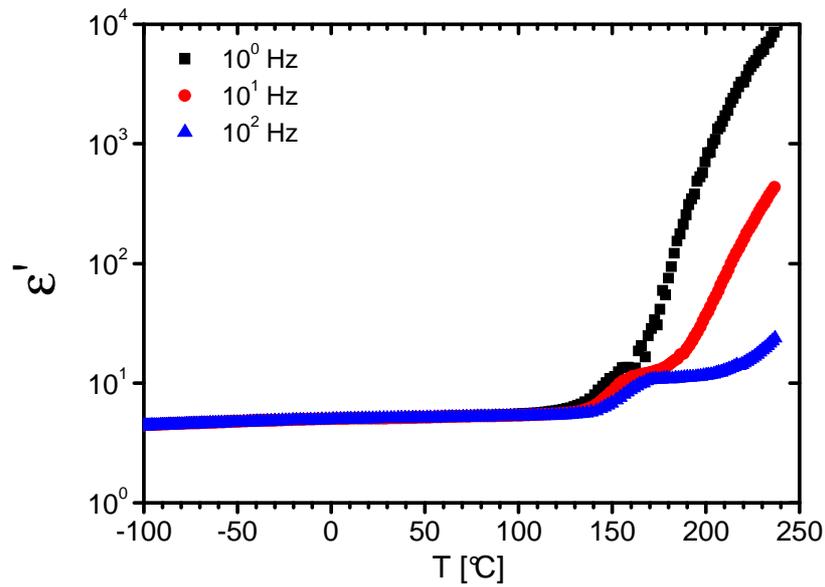


Abb. 9-82.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

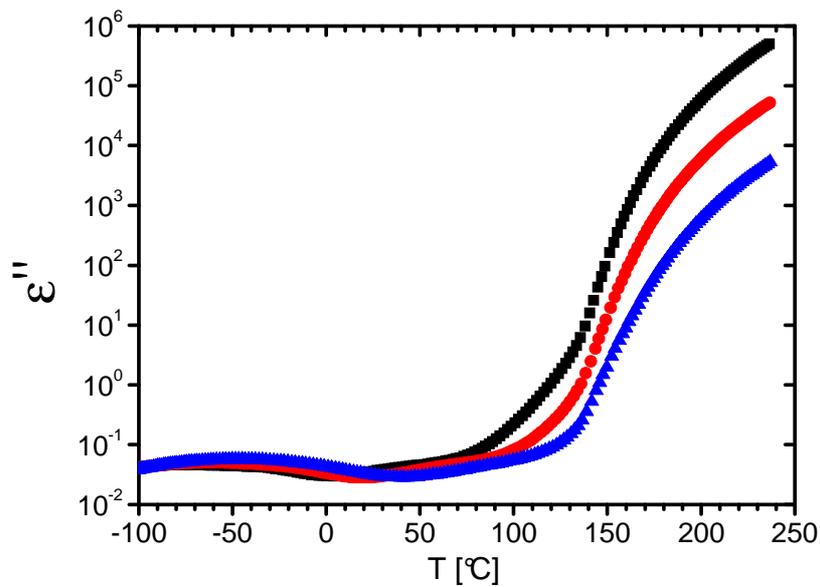


Abb. 9-83.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{\mu-mod}$  aus Charge C für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

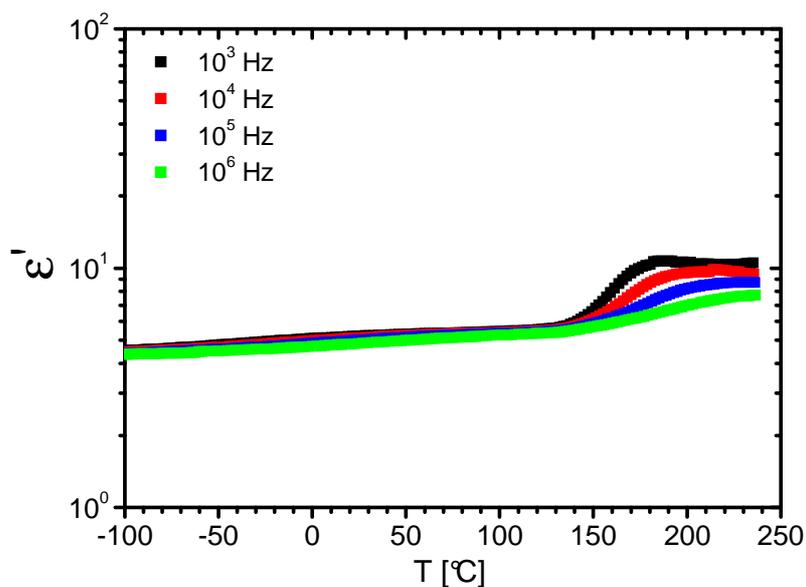


Abb. 9-84.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

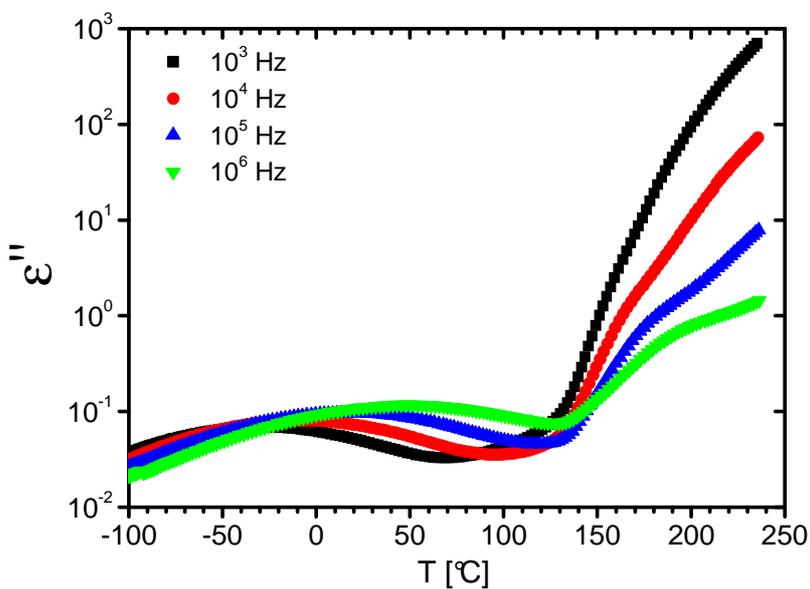


Abb. 9-85.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

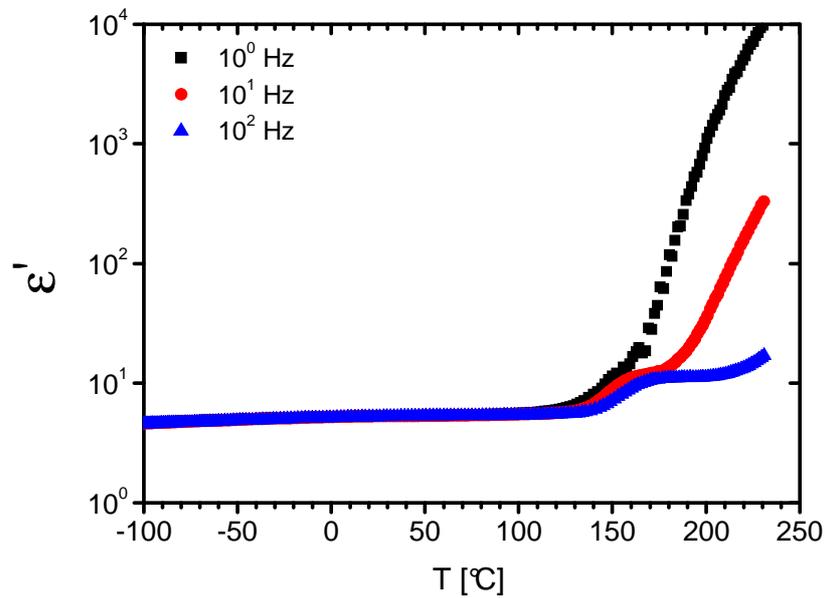


Abb. 9-86.  $\epsilon'(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

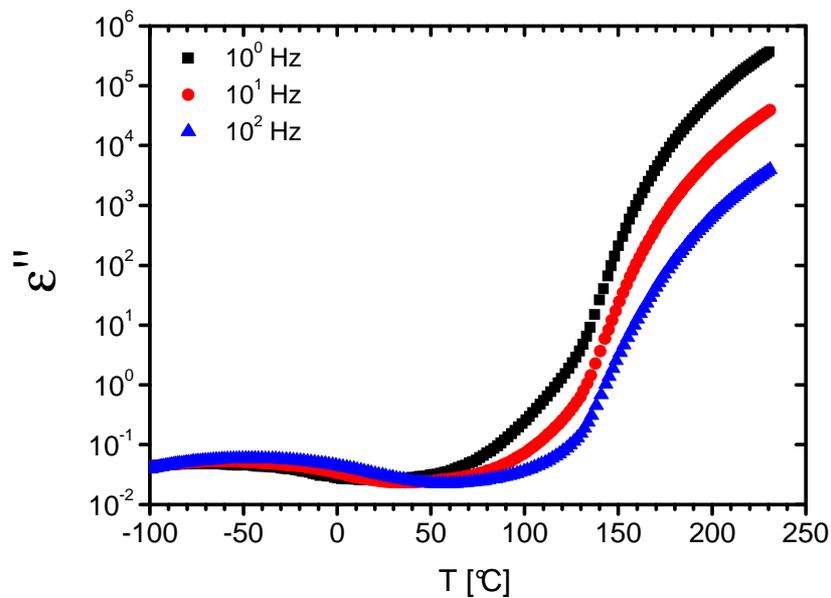


Abb. 9-87.  $\epsilon''(T)|_{f=const}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $EP_{n-mod}$  aus Charge D für  $10^0$  Hz,  $10^1$  Hz und  $10^2$  Hz

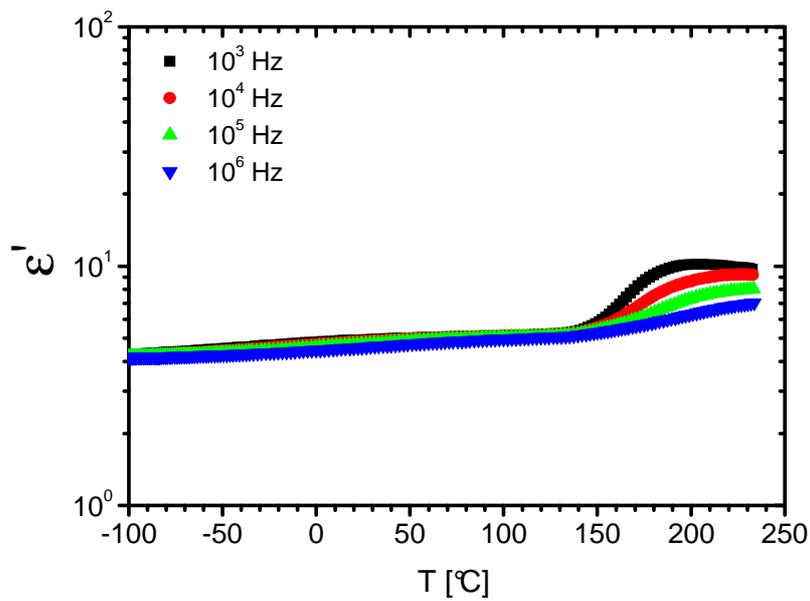


Abb. 9-88.  $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$  aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

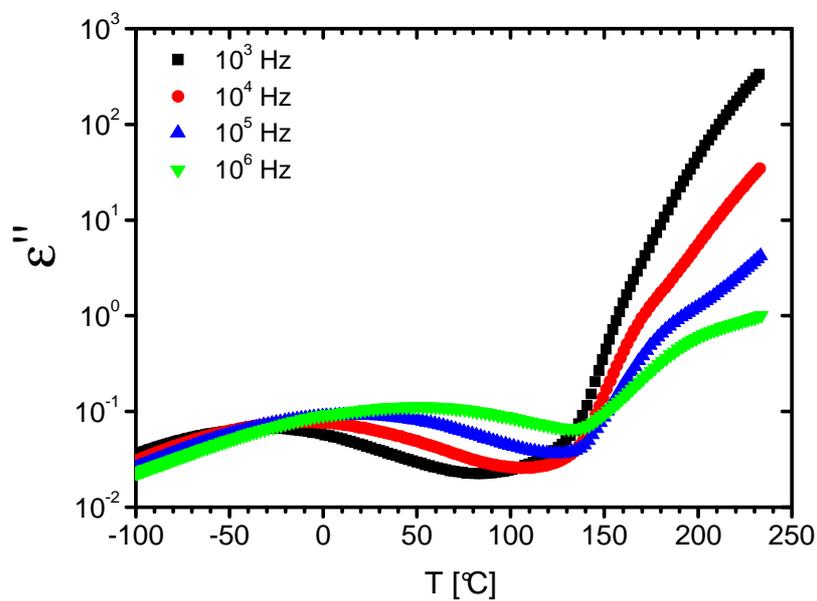


Abb. 9-89.  $\epsilon''(T)|_{f=\text{const}}$ -Kurven der 3. Charakterisierung des ausgehärteten  $\text{EP}_{\text{n-mod}}$  aus Charge D für  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz

## 9.4 Wärmestromkurven

$EP_{\mu\text{-zeo}}$

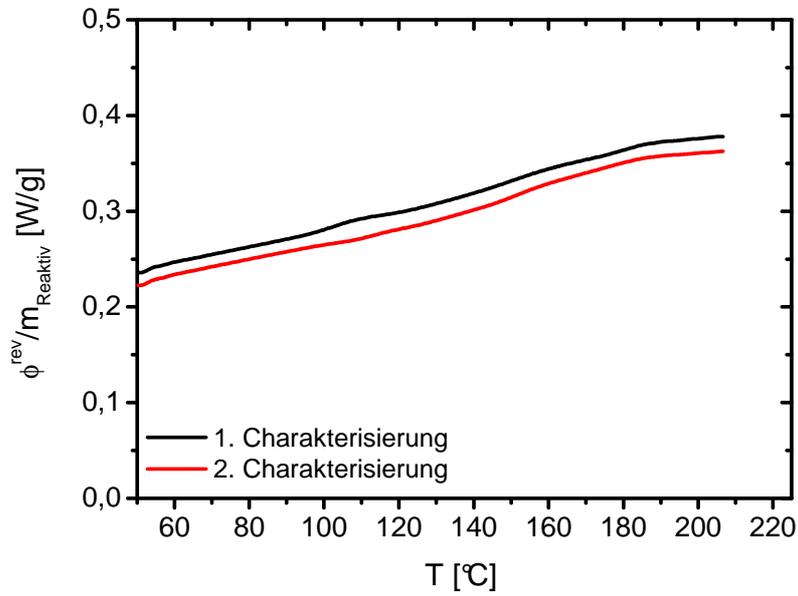


Abb. 9-90.  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A

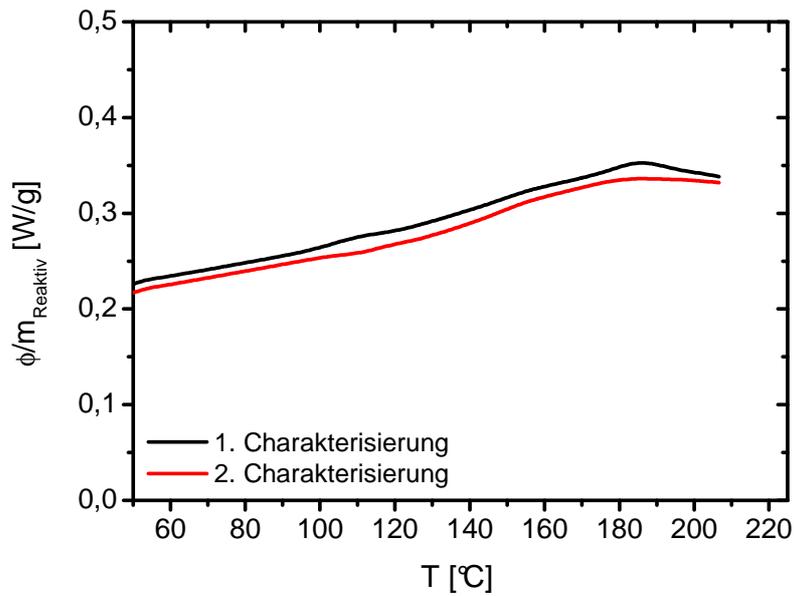


Abb. 9-91.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{\mu\text{-zeo}}$  aus Charge A

$EP_{n-zeo}$

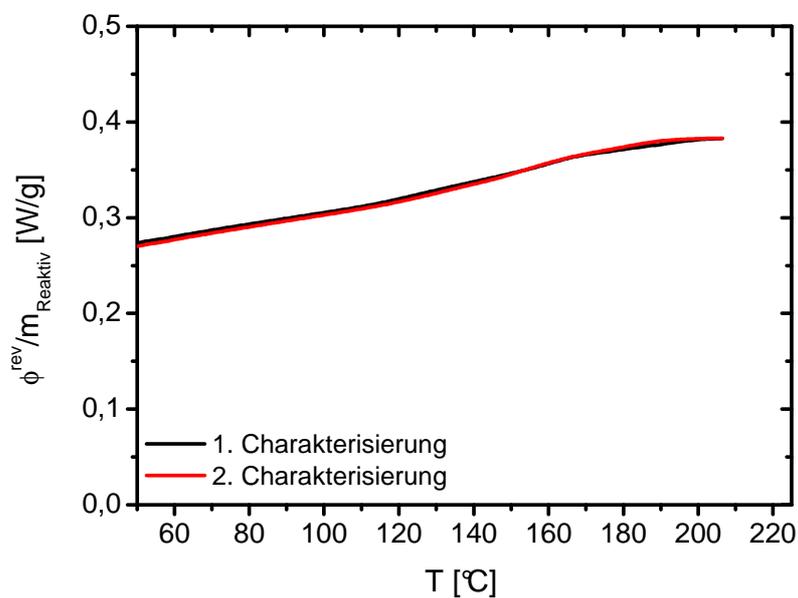


Abb. 9-92.  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D

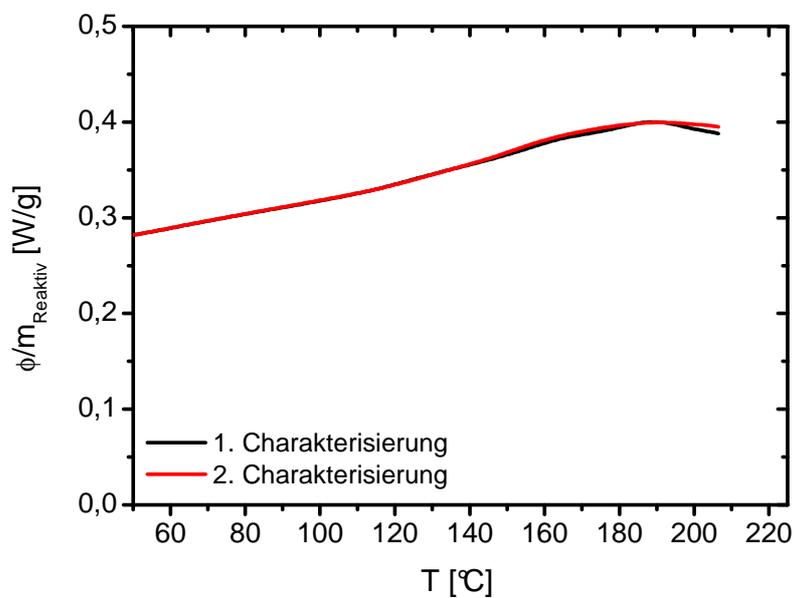


Abb. 9-93.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{n-zeo}$  aus Charge D

$EP_{\mu\text{-mod}}$

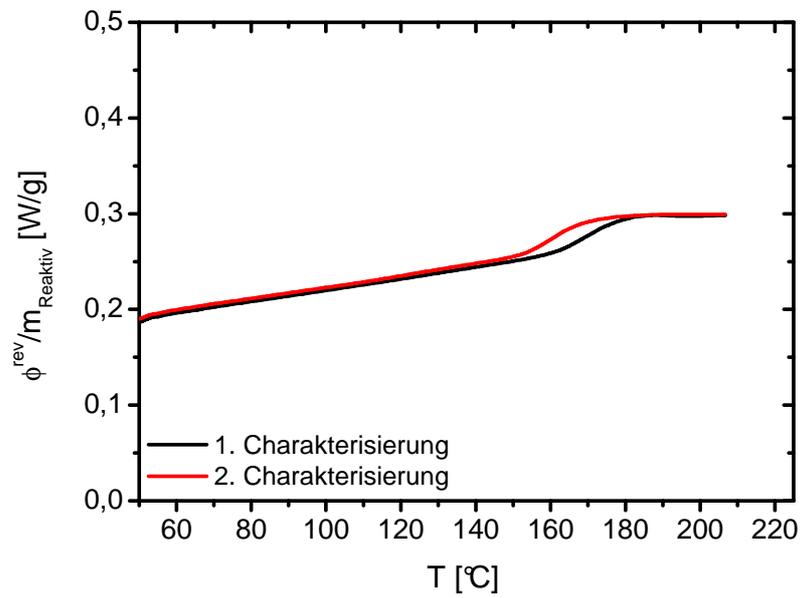


Abb. 9-94.  $\frac{\phi^{\text{rev}}(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C

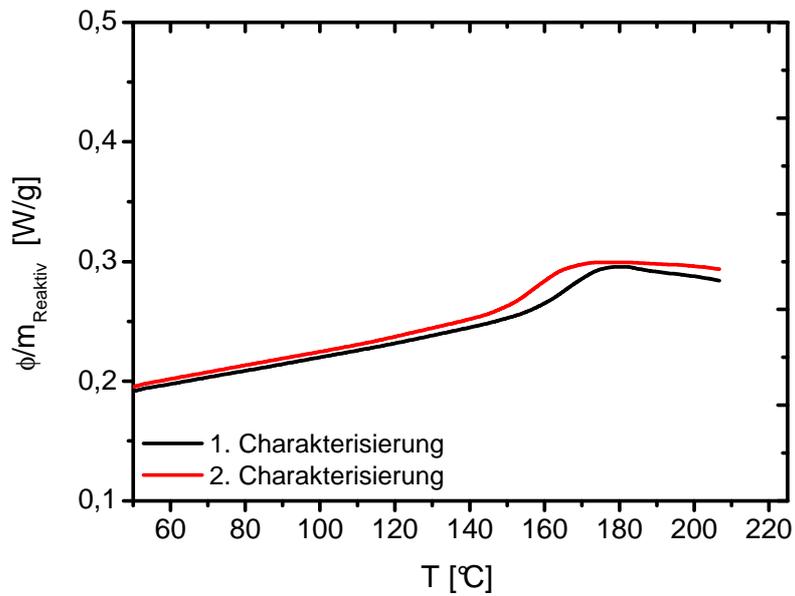


Abb. 9-95.  $\frac{\phi(T)}{m_{\text{Reaktiv}}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{\mu\text{-mod}}$  aus Charge C

$EP_{n-mod}$

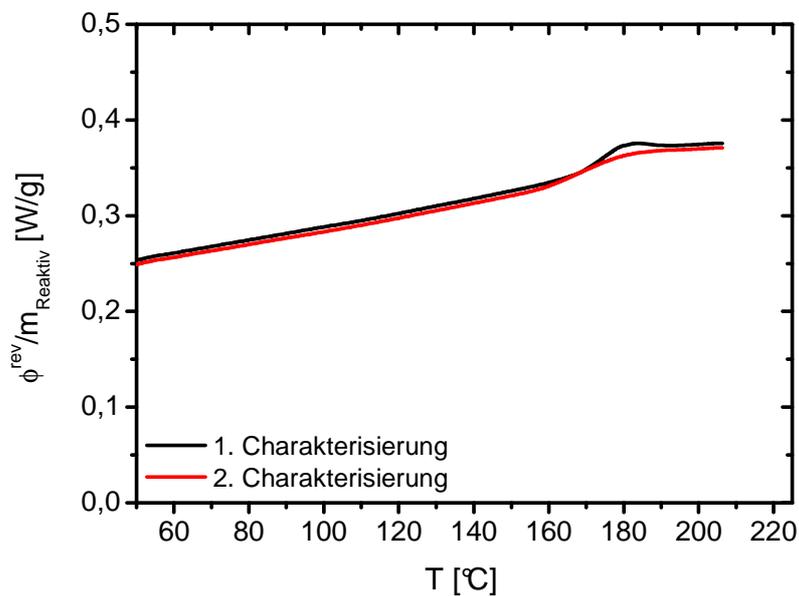


Abb. 9-96.  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{n-mod}$  aus Charge D

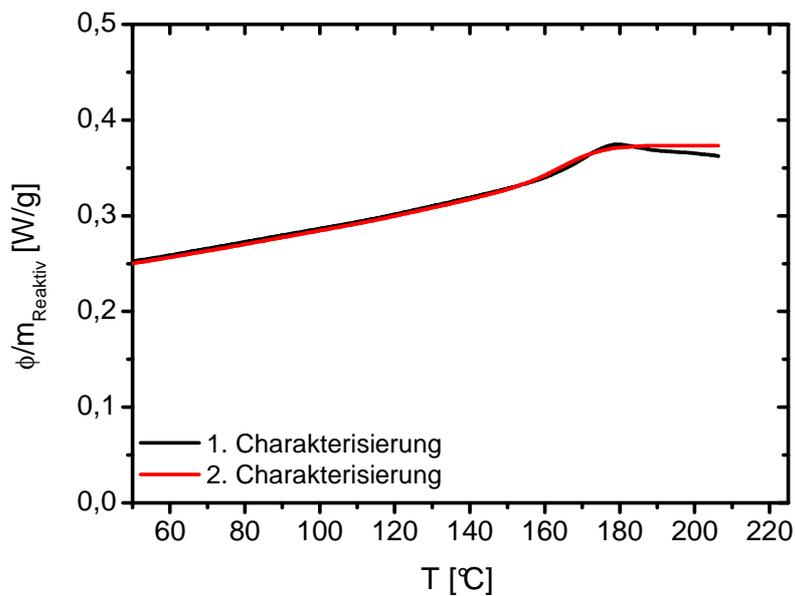


Abb. 9-97.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP_{n-mod}$  aus Charge D

$EP^*_{n-mod}$

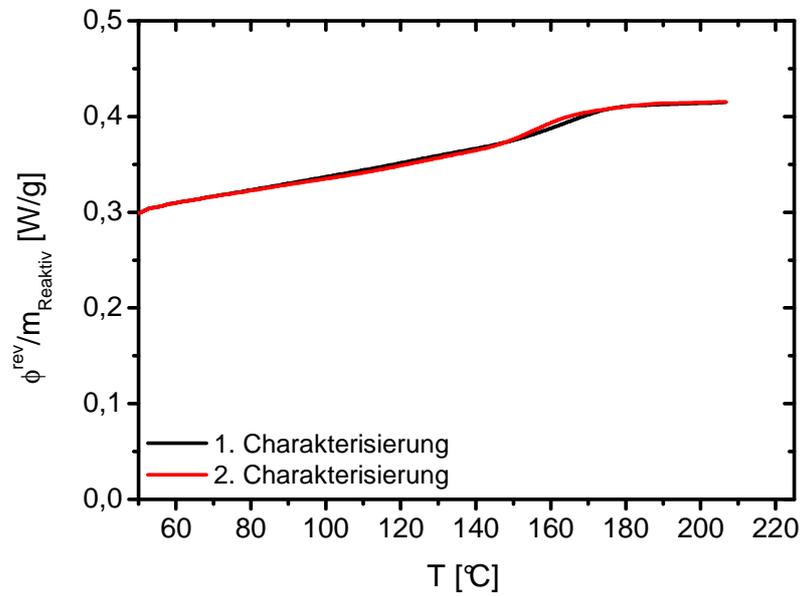


Abb. 9-98.  $\frac{\phi^{rev}(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP^*_{n-mod}$

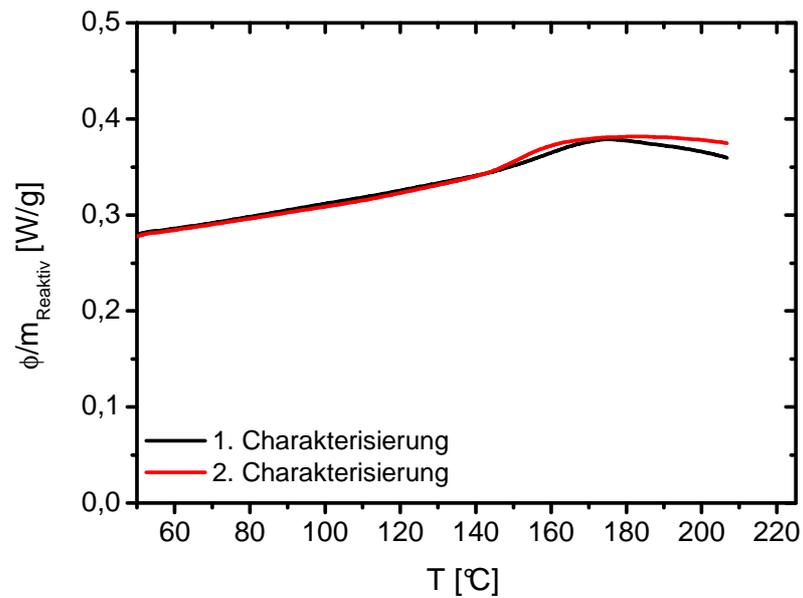


Abb. 9-99.  $\frac{\phi(T)}{m_{Reaktiv}}$ -Kurven der 1. und 2. Charakterisierung des  $EP^*_{n-mod}$

## 9.5 Eigene und weitere Veröffentlichungen

### *Studien- und Diplomarbeit*

J. Ch. Gaukler,  
*Beschaffenheit und Polymerisation reaktiver Systeme auf Methacrylat-Basis zur Herstellung hochbelastbarer Filterwerkstoffe*,  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.

J. Ch. Gaukler,  
*Werkstoffverbund aus nicht rostenden Cr-Mn-N-Stählen mit Dicyandiamid-basiertem Epoxidklebstoff – Vernetzung und Alterung*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.

### *Begutachtete Aufsätze in Fachzeitschriften*

J. Ch. Gaukler, P. Fehling, W. Possart,  
*Thermo-oxidative and Hydrothermal Ageing of Epoxy-Dicyandiamide Adhesive in Bonded Stainless Steel Joints*,  
*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2009**, 5,  
D.O.I.: 10.1088 / 1757 – 899X / 5 / 1 / 012002.

J. Ch. Gaukler, U. Müller, J. K. Krüger, W. Possart,  
*Shelf Life and Controlled Cure by Loaded Zeolite*,  
*Composite Interfaces* **2010**, 17, S. 743-755.

J. Ch. Gaukler, U. Müller, J. K. Krüger, W. Possart,  
*Functional Nano Fillers in Epoxy-Dicyandiamide Adhesives for Prolonged Shelf Life and Efficient Cure*,  
*e-polymers* **2011**, Nr. 010, ISSN 1618 – 7229.

M. Q. Shaikh, K. Rätzke, J. Ch. Gaukler, W. Possart, F. Faupel,  
*Reactive Epoxies with Functional Zeolite Fillers: IR spectroscopy and PALS Studies*,  
*Journal of Materials Research*, DOI: 10.1557 / jmr.2011.287, **2011**

M. Philipp, U. Müller, R. Sanctuary, J. Ch. Gaukler, C. Wehlack, W. Possart, J. K. Krüger,  
*Heterogeneous Transport Process and Unexpected Structure Formation in Layered Epoxy and Epoxy-Alumina Nanocomposite Systems*,  
*The Journal of Adhesion* **2011**, 87, S. 1073 – 1098.

U. Müller, M. Philipp, J. Ch. Gaukler, W. Possart, R. Sanctuary, J. K. Krüger,  
*Dissolution, Transport and Reaction at a Dicy / DGEBA Interface*,  
*The Journal of Adhesion*, im Druck, **2012**.

J. Ch. Gaukler,  
*Oligomer Formation in Epoxy-Dicyandiamide Systems*,  
*The Journal of Adhesion*, im Druck, **2012**.

## Beiträge auf Fachtagungen

J. Ch. Gaukler, C. Wehlack, W. Possart,  
*Spektroskopische Charakterisierung v. Epoxid-Amin-Klebstoffsystemen im NIR*,  
Vortrag, Fachtagung „Basics of Bonding 2005“, Saarbrücken, Deutschland, **2005**.

J. Ch. Gaukler, C. Wehlack, W. Possart,  
*NIR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Epoxidklebstoffen*,  
Vortrag, Fachtagung „Basics of Bonding 2006“, Heidelberg, Deutschland, **2006**.

J. Ch. Gaukler, P. Fehling, W. Possart,  
*Klebung nichtrostender Cr-Mn-N-Stähle mit Dicyandiamid-basiertem Epoxidklebstoff*,  
Vortrag, Fachtagung „Basics of Bonding 2007“, Bremen, Deutschland, **2007**.

J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Functional Fillers in Hot Curing Epoxies for Prolonged Shelf Life and Reduced Curing Temperature*,  
Poster, Tagungsband, 8<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2008, Oxford, Großbritannien, **2008**, S. 257-261.

D. Vogt, P. L. Geiß, P. Fehling, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Durability of Structural Stainless Steel Joints under the Influence of Corrosive and Humid Ageing Conditions*,  
Poster, Tagungsband, 8<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2008, Oxford, Großbritannien, **2008**, S. 283-287.

P. Fehling, J. Ch. Gaukler, W. Possart, P. L. Geiß, D. Vogt,  
*Ageing of Adhesively-Bonded Stainless Steel Joints under Thermo-Oxidative, Hydrothermal and Industrial Standard Conditions*,  
Poster, Tagungsband, 8<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2008, Oxford, Großbritannien, **2008**, S. 295-291.

J. Ch. Gaukler, P. Fehling, W. Possart,  
*Ageing Behaviour of a Hot Curing Epoxy System in Stainless Steel Joints*,  
Vortrag, Tagungsband, 8<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2008, Oxford, Großbritannien, **2008**, S. 487-490

J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Beschleuniger und ihr Einfluss auf die Vernetzung Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe: IR-Spektroskopie und Dynamische Differenzkalorimetrie*,  
Vortrag, Fachtagung „Basics of Bonding 2008“, Osnabrück, Deutschland, **2008**

L. Krogh, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Beschleuniger und ihr Einfluss auf die Vernetzung Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe: Dielektrische Spektroskopie*,  
Vortrag, Fachtagung „Basics of Bonding 2008“, Osnabrück, Deutschland, **2008**

J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Functional Fillers in Hot Curing Epoxies for Prolonged Shelf Life and Reduced Curing Temperature*,  
Poster, Tagungsband, 5<sup>th</sup> International Conference of Advanced Materials Research, Nancy, Frankreich, **2009**, S. 41.

- L. Krogh, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Molecular Dynamics of an Epoxy-Dicyandiamide Adhesive: Curing, Chemical Vitrification and States of the Network*,  
Poster, Tagungsband, *5<sup>th</sup> International Conference of Advanced Materials Research*,  
Nancy, Frankreich, **2009**, S. 42.
- J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Functional Nano Fillers in Hot Curing Epoxies for Prolonged Shelf Life and Reduced Curing Temperature*,  
Poster, Tagungsband, *33<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society*, Daytona Beach,  
USA, **2010**, S. 150-152.
- L. Krogh, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Molecular Dynamics of an Epoxy-Dicyandiamide Adhesive: Curing, Chemical Vitrification and States of the Network*,  
Poster, Tagungsband, *33<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society*, Daytona Beach,  
USA, **2010**, S. 163-165.
- J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, W. Possart,  
*Beschleuniger und ihr Einfluss auf die Vernetzung Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe: IR- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie*,  
Vortrag, Fachtagung „*Basics of Bonding 2010*“, Kaiserslautern, Deutschland, **2010**.
- T. Knecht, G. Meistermann, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Beschleuniger und ihr Einfluss auf die hydrothermische Alterung Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe: IR-Spektroskopie und Dynamische Differenzkalorimetrie*,  
Vortrag, Fachtagung „*Basics of Bonding 2010*“, Kaiserslautern, Deutschland, **2010**.
- U. Müller, M. Philipp, J. Ch. Gaukler, W. Possart, J. K. Krüger,  
*Dissolution, Transport and Reaction at a Dicy / DGEBA Interface*,  
Vortrag, Tagungsband, *4<sup>th</sup> World Congress on Adhesion and Related Processes WCARP 2010*, Arcachon, Frankreich, **2010**, S. 19.
- J. Ch. Gaukler, P. Dezalys, W. Possart,  
*Functional Nano Fillers in Hot Curing Epoxies for Prolonged Shelf Life and Reduced Curing Time*,  
Vortrag, Tagungsband, *4<sup>th</sup> World Congress on Adhesion and Related Processes WCARP 2010*, Arcachon, Frankreich, **2010**, S. 31.
- J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, P. Marino, J. F. Watts, W. Possart,  
*Curing Processes of Epoxy-Dicyandiamide Adhesives Affected by an Accelerator*,  
Poster, Tagungsband, *4<sup>th</sup> World Congress on Adhesion and Related Processes WCARP 2010*, Arcachon, Frankreich, **2010**, S. 172.
- L. Krogh, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Molecular Dynamics During Cure and Chemical Vitrification in an Epoxy-Dicyandiamide Adhesive*,  
Poster, Tagungsband, *4<sup>th</sup> World Congress on Adhesion and Related Processes WCARP 2010*, Arcachon, Frankreich, **2010**, S. 174.
- J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, P. Marino, J. F. Watts, W. Possart,  
*How does an Accelerator affect the Curing of Epoxy-Dicyandiamide Adhesives?*,  
Vortrag, Tagungsband, *11<sup>th</sup> Triennial International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives*, York, Großbritannien, **2011**, S. 19-22.

J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, P. Marino, J. F. Watts, W. Possart,  
*XPS-Study of the Hydrothermal Ageing of an Epoxy-Dicyandiamide Adhesive*,  
Poster, Tagungsband, *11<sup>th</sup> Triennial International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives*, York, Großbritannien, **2011**, S. 183-186.

J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, L. Krogh, W. Possart,  
*Differences in the Molecular Dynamics of Epoxy-Dicyandiamide Adhesives Depending on the Presence of an Accelerator*,  
Poster, *Proceedings of the 35<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society, INC.*, New Orleans, USA, **2012**.

#### *Projekt- und Forschungsberichte*

C. Ambroise, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Charakterisierung der Komponenten eines Reaktivsystems für polymere Hohlhochdruckgussformen - Abschlussbericht*,  
Projekt im Auftrage der Villeroy & Boch AG, Saarbrücken, **2006**.

C. Ambroise, J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Kunststoff für Hohlhochdruckgussverfahren - 1. Teil: Abschlussbericht*,  
Projekt im Auftrage der Villeroy & Boch AG, Saarbrücken, **2006**.

P. L. Geiß, W. Possart, O. Deutscher, H. Schäfer et al.,  
*Ermittlung der Schädigungsmechanismen in Klebungen mit nichtrostenden Stählen als Beitrag zur Fertigungssicherheit und Zuverlässigkeit*,  
Forschungsbericht des AiF-Projektes P680, IGF-Nr. 14704 N, Kaiserslautern, **2008**.

J. Ch. Gaukler, U. Müller, J. K. Krüger, W. Possart,  
*Vernetzungssteuerung Dicyandiamid-basierter EP-Klebstoffe mittels Mikro- und Nanomodulen - Abschlussbericht*,  
Projekt im Auftrage des IFAM Bremen, Saarbrücken, **2009**.

J. Ch. Gaukler, W. Possart,  
*Vernetzungssteuerung Dicyandiamid-basierter EP-Klebstoffe mittels Mikro- und Nanomodulen – Bericht über zusätzliche Arbeiten*,  
Projekt im Auftrage des IFAM Bremen, Saarbrücken, **2009**.

#### *Vom Autor betreute Forschungs-, Bachelor-, Studien- und Diplomarbeiten*

L. Krogh,  
*Möglichkeiten der dielektrischen Spektroskopie zur Untersuchung Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe*,  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.

Cécile Dufloux,  
*Netzwerkbildung und Morphologie Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.

L. Krogh,  
*Molekulare Beweglichkeit Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe: Chemische Verglasung und Netzwerkzustände*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.

- O. Devriendt,  
*Molekulare Beweglichkeit partikelgefüllter, Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe und -matrixharze*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- G. Meistermann,  
*Schweres Wasser als Sonde für Wasseraufnahme, Weichmachung und chemische Alterung von Klebungen unter hydrothermischen Bedingungen,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- T. Knecht,  
*Hydrothermische Alterung unbeschleunigter und beschleunigter Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- O. Devriendt,  
*XPS Investigation of Two Hot Curing Epoxy Adhesives in Unaged and in Hydro Thermally Aged State,*  
Studentische Forschungsarbeit, Universität von Surrey (Großbritannien) und Universität des Saarlandes, **2009**.
- O. Devriendt,  
*Molekulare Beweglichkeit Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe in Abhängigkeit von der Aushärtungstemperatur,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- P. Dezalys,  
*Lagerungsbeständigkeit und molekulare Beweglichkeit von Epoxid-Zeolith-Verbundwerkstoffen,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2010**.
- T. Knecht,  
*Alterung beschleunigter und unbeschleunigter, Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2011**.
- Ch. Otto,  
*Auslegung eines Gerätes zur Erzeugung von Klebstoffmonomermonolagen auf Metallen,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2011**.
- Ch. Otto,  
*Auslegung eines Gerätes zur Erzeugung von Klebstoffmonomermonolagen auf Metallen,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2011**.
- M. Weidner,  
*Dielektrisches Verhalten des Dicyandiamids beim Lösen in epoxidähnlichem Lösemittel,*  
Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, **2012**.