

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe
veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

IV. Füllstoffe und spezielle Zusätze

Über den Einfluß von Füllstoffen und Additiven auf die Eigenschaften gehärteter Epoxydharze*

Von R. SCHMID und R. STIERLI

Kunststoffabteilung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Epoxydharzen eine starke Ausdehnung erfahren. Dies ist dadurch begründet, daß sich Epoxydharze sehr einfach verarbeiten lassen, mit geringem Schwund aushärten und die Haftfestigkeit auf den meisten Werkstoffen gut ist. Ferner zeichnen sie sich im gehärteten Zustand durch gute mechanische und dielektrische Eigenschaften sowie gute Chemikalien- und Alterungsbeständigkeit aus.

Heute wird eine große Auswahl an Epoxydharzen angeboten. Neben den «klassischen» Epoxydharzen auf Basis von Diphenylolpropan und Epichlorhydrin sind neuerdings cycloaliphatische Epoxydharze, epoxydierte Novolake, aliphatische sowie stickstoffhaltige Epoxydharze im Handel. Diese Harze werden mit verschiedenen Härtungsmitteln, wie z.B. aliphatischen und aromatischen Polyaminen, Dicarbonsäureanhydriden, BF_3 -Komplexen usw., verarbeitet.

Je nach Anwendung des Epoxydharzes ist es jedoch notwendig, die Harzeigenschaften, sei es in bezug auf die Verarbeitung oder auf das Fertigprodukt, durch Zugabe von Additiven in einer bestimmten Richtung zu beeinflussen. So werden Zusatzstoffe zur Verringerung der Viskosität von Harz-Härter-Mischungen, zur Senkung der Materialkosten sowie zur Verbesserung mechanischer, thermischer und dielektrischer Eigenschaften des gehärteten Formstoffes eingesetzt; die Herstellung thixotroper Flüssigkeiten, die Verbesserung der Kriechstrom- und Lichtbogenfestigkeit sowie der Flamm-

beständigkeit erfordern wiederum Zusatzstoffe mit ganz spezifischer Wirkung.

Dank verschiedenen Veröffentlichungen über Epoxydharzzusatzstoffe (z. B.^{1, 2, 3, 4}) ist bereits eine ganze Reihe von Meßresultaten bekannt. Bei der heute sehr großen Auswahl an Harzen, Härtern und Zusatzstoffen müßten jedoch die Unterlagen um ein Vielfaches erweitert werden. Uns scheint es nun von besonderem Interesse zu sein, anhand ausgewählter Beispiele einige möglichst allgemeingültige Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Zusatzstoffe und ihrer Wirkung auf die Eigenschaften der gehärteten Epoxydharzformstoffe aufzuzeigen.

Bei den in den vorliegenden Ausführungen erwähnten Handelsprodukten handelt es sich um Verbindungen folgender chemischer Konstitution:

Es werden Beispiele von pulverförmigen (Quarzmehl, Kreidemehl, Aluminiumoxydhydrat) und faserförmigen (Glasfasern) Füllstoffen sowie von Flexibilisatoren erläutert. Bei den Flexibilisatoren wurden zwei Typen von charakteristisch verschiedener Flexibilisierungsart ausgewählt:

- a) Polyglykol (DY 040): bewegliche, relativ polare Gruppe in der Hauptkette.
- b) Härter HY 964: ein Dicarbonsäureanhydrid mit unpolarer aliphatischer Seitenkette als flexibilisierend wirkende Gruppe.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ E. ROST, *Kunststoffe* 52 (1962) 61.

² G. WEIGEL, *Kunststoffe - Plastics* 9 (1962) 498.

³ G. WEIGEL, *Kunststoffe - Plastics* 10 (1963) 391.

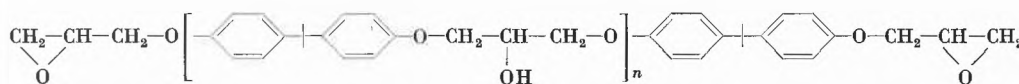
⁴ K. BLINNE und W. MÖLLER, *Kunststoffe - Plastics* 10 (1963) Heft 1.

Epoxydharze:

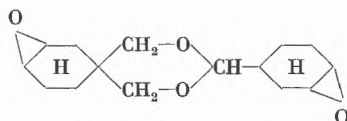
® Araldit B (CT 200)

 $n = \text{etwa } 1,6$

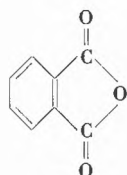
® Araldit F (CY 205)

 $n = \text{etwa } 0,15$ 

® Araldit CY 175

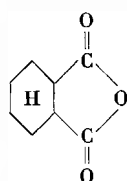


Härter: HT 901



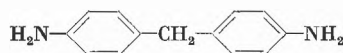
Phthalsäureanhydrid

HT 907



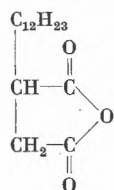
Hexahydrophthalsäureanhydrid

HT 972



Diaminodiphenylmethan

HY 964



Dodecylbernsteinsäureanhydrid

HY 905

flüssiges
Dicarbonsäureanhydridgemisch

Flexibilisator: DY 040

Polyglykol

Einfluß auf Homogenität und Isotropie

Ungefüllte Kunstharzformstoffe kann man, makroskopisch betrachtet, im spannungsfreien Zustand als homogen und isotrop bezeichnen. Durch Zugabe von Füllstoffen können jedoch inhomogene und auch anisotrope Formstoffe entstehen; so ist z. B. ein mit Quarzmehl gefüllter Gießharzkörper aus Phasen mit verschiedener Dielektrizitätskonstante zusammengesetzt.

Ein solcher Körper weist in einem bestimmten Frequenzbereich, dem Wagner- oder Inhomogenitätenbereich, höhere dielektrische Verluste auf, als aus den Werten der einzelnen Komponenten zu erwarten wäre. Abb. 1 ($\text{tg } \delta = \text{Ordinate}$, $f = \text{Abszisse}$) zeigt die relativ hohen dielektrischen Verluste der gefüllten Systeme im Bereich von 50 bis 10^4 Hz. Die Verluste des gefüllten Systems sind etwa sechsmal größer als diejenigen des Reinharzes (Kurve 5), obschon Quarz auch in diesem

Frequenzbereich wesentlich niedrigere Verluste hat als das Reinharz. Dieser Inhomogenitäteneffekt ist beim grobkörnigen Quarzmehl K 8 (Kurve 7) stärker ausgeprägt als beim feinkörnigen Quarzmehl K 13 (Kurve 8). Beim Quarzmehl ist die Wirkung der Inhomogenität bzw. der Zwischenschichtpolarisation infolge einer dünnen Wasserschicht auf den Füllstoffpartikeln besonders ausgeprägt. Es ist auch bekannt, daß die dielektrischen Verluste bei Zugabe von geglühtem Quarzmehl niedriger sind. Nach längerer Lagerung dieser Formstoffe bei Raumbedingungen steigen die Verluste infolge Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft mit der Zeit wieder an, ohne jedoch die Werte mit nichtbehandeltem Quarzmehl zu erreichen. Bei Verwendung von Glasfasern als Füllstoff (z. B. Glasgewebelaminat) begegnet man dem analogen Inhomogenitäteneffekt.

Das Laminat hat bei Frequenzen unterhalb 10^4 Hz höhere Verluste als das Reinharz, obschon die Verhältnisse auch bei dem hier verwendeten Harz-Härter-System Araldit F (CY 205)/HT 907 gerade umgekehrt

® = registrierte Marke.

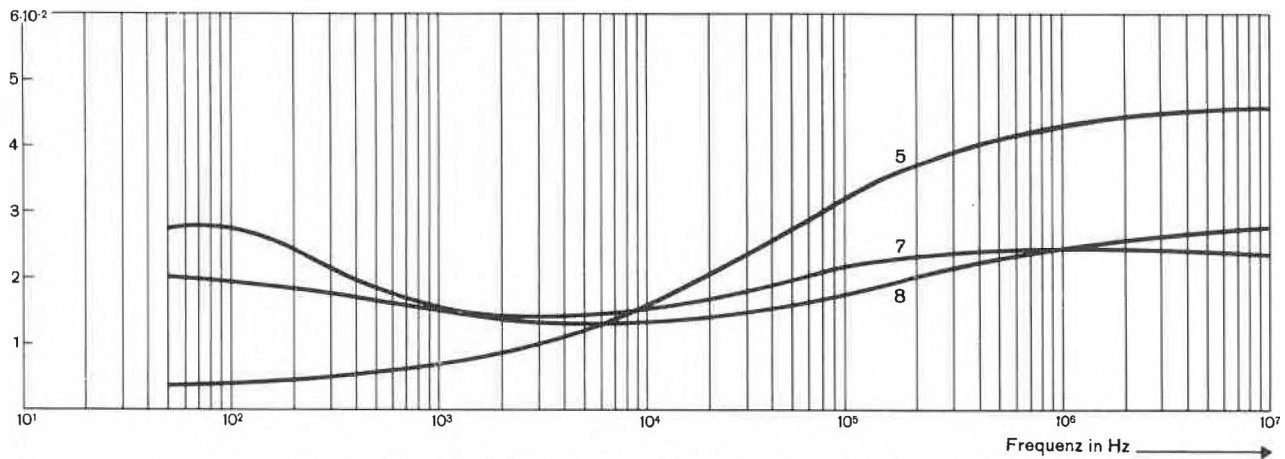


Abb. 1. Verlustfaktor $\text{tg} \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Quarzmehles

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05, 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260
 Meßzelle: (wtw) MFM 5 T
 Prüfplatten: 140 × 59 × 2 mm, mit Leitsilberbelag versehen
 Meßmethode: Substitution

Mischungen:

	Harz	Härter	Füllmittel	Gewichtsteile	Aushärtung
5:	Araldit B (CT 200)	HT 901	—	100 : 30	24 h 160°C + 72 h 160°C
7:	Araldit B (CT 200)	HT 901	Quarzmehl K 8	100 : 30 : 200	24 h 160°C + 72 h 160°C
8:	Araldit B (CT 200)	HT 901	Quarzmehl K 13	100 : 30 : 200	14 h 130°C

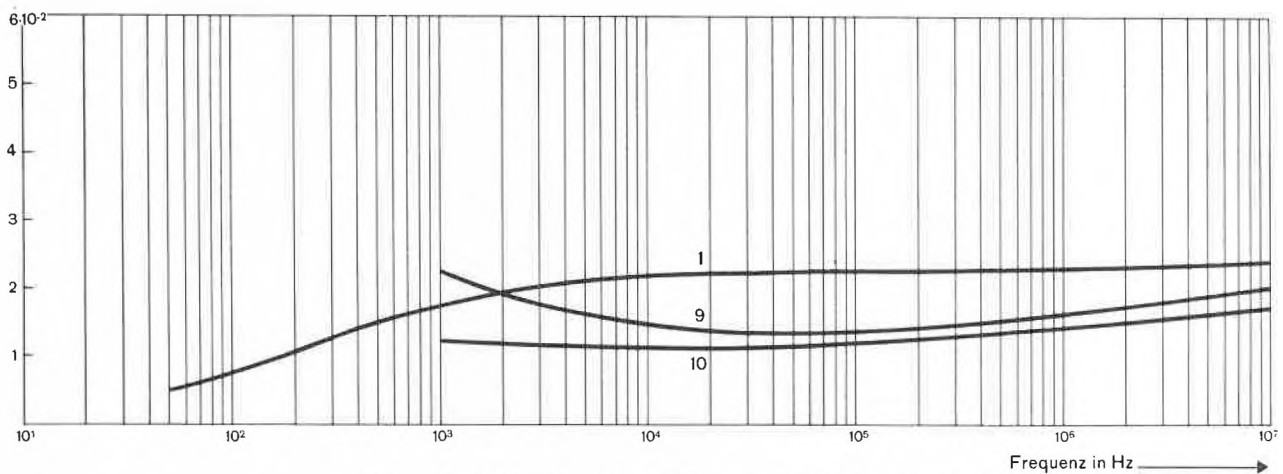


Abb. 2. Verlustfaktor $\text{tg} \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Glasgewebes

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05
 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260
 Meßzelle: (wtw) MFM 5 T
 Prüfplatten: 140 × 59 × 2 und 4 mm
 Meßmethoden: Substitution

Mischungen:

1:	Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile	Härter HT 907 80 Gewichtsteile	Beschleuniger DY 061 0,5 Gewichtsteil	Aushärtung: 14 h 130°C
9:	Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile	Härter HT 907 65 Gewichtsteile	Härter HY 960 1 Gewichtsteil	Prüftemperatur 20°C Plattendicke: 2 mm Preßtemperatur: 80°C/1h Härtung: 130°C/6 h Prüftemperatur: 28°C Plattendicke: 4 mm
10:	13 Lagen Glasgewebe 91145 (finish A 1100, Glasgehalt: 51,1%) wie 9, jedoch 13 Lagen Glasgewebe 91145 finish Volan A. (Glasgehalt: 51,5%)			

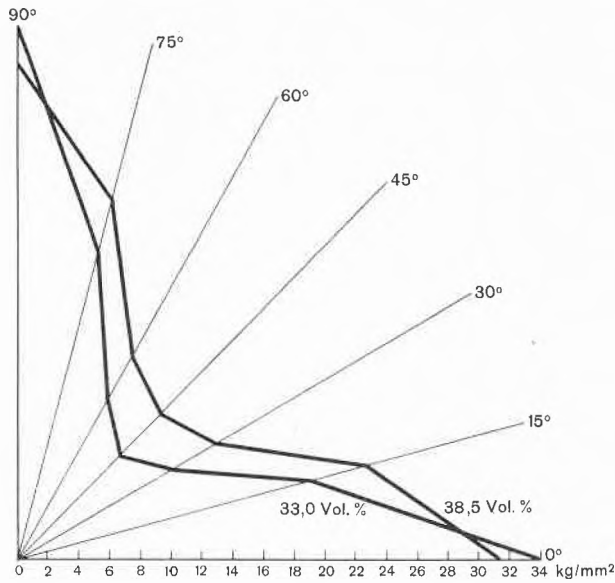


Abb. 3. Zugfestigkeit von Glaslaminat in Abhängigkeit von der Beanspruchungsrichtung. Epoxydharz mit Glasgewebe 801 (Leinenbindung)

Winkel zwischen Prüfspannungs- und Glasfaser- richtung	Zugfestigkeit mit 38,5 Volumen- % Glas	Zugfestigkeit mit 33 Volumen- % Glas
0 und 90°	34,0 kg/mm ²	31,5 kg/mm ²
75°	20,5 kg/mm ²	23,1 kg/mm ²
15°	19,2 kg/mm ²	24,1 kg/mm ²
60°	11,6 kg/mm ²	14,5 kg/mm ²
30°	11,6 kg/mm ²	15,0 kg/mm ²
45°	9,6 kg/mm ²	13,3 kg/mm ²

sind. Die Zwischenschichtpolarisation und damit auch die dielektrischen Verluste bei niedrigen Frequenzen sind bei Glasfaserschichtstoffen zudem in starkem Maße von der Art der Schlichte bzw. vom Finish abhängig. Die Zwischenschichtpolarisation scheint mit Silan-Schichten stärker ausgeprägt zu sein als bei gleichem Harz und Gewebe mit einer Schlichte auf Basis von Chrom-Methacrylat. Zugabe von Glasfasern ergibt jedoch nicht nur inhomogene, sondern auch anisotrope Formkörper. Abb. 3 zeigt die Zugfestigkeit eines Epoxydharz-Glasgewebelaminates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsrichtung.

Je höher der Glasgehalt, desto höher ist die Zugfestigkeit in der Faserrichtung, während im Winkel von 45° die Zugfestigkeitswerte auf etwa ein Drittel absinken. Mit 33 Volumenprozent Glas betrug die Festigkeit 13,3 kg/mm², mit 38,5 Volumenprozent Glas nur noch 9,6 kg/mm²; je höher der Glasgehalt des Laminates, desto ausgeprägter ist also auch dessen Anisotropie.

Zugabe von löslichen Flexibilisatoren hat nur insofern einen Einfluß auf Homogenität und Isotropie der gehärteten Epoxydharze, als beim flexibilisierten System innere Spannungen und damit auch die Anisotropie in stärkerem Maße abgebaut werden.

Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften und das Fließvermögen

Form, *E*-Modul und mechanische Eigenschaften der Füllstoffe wirken sich in charakteristischer Weise auf die mechanischen Eigenschaften und das Fließvermögen des gehärteten Harzes aus, was besonders im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zum Ausdruck kommt.

Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb.4) ist der steilere Anstieg der Kennlinie der gefüllten Systeme deutlich erkennbar. Dies gilt sowohl für die Kombination Araldit B (CT 200)/HT 901 wie Araldit F (CY 205)/HT 907. Der hohe Elastizitätsmodul von Quarz bewirkt einen erhöhten *E*-Modul des gefüllten Systems. Die Zugfestigkeit der gefüllten Systeme liegt jedoch etwas unterhalb derjenigen der ungefüllten Systeme, d.h. die hohe mechanische Festigkeit des Quarzes kann nicht ausgenutzt werden.

Abb.5 zeigt nochmals die gleichen Versuche, jedoch bei 80°C durchgeführt. Das ungefüllte Harz Araldit B (CT 200)/HT 901 (I) hat wiederum einen elastischen Bereich, beginnt aber bereits bei etwa 180 kg Belastung zu fließen, während bei 20°C erst bei 360 kg Belastung ein Fließen beobachtet werden kann. Die erhöhte Temperatur bewirkt demnach vor allem eine Erhöhung der

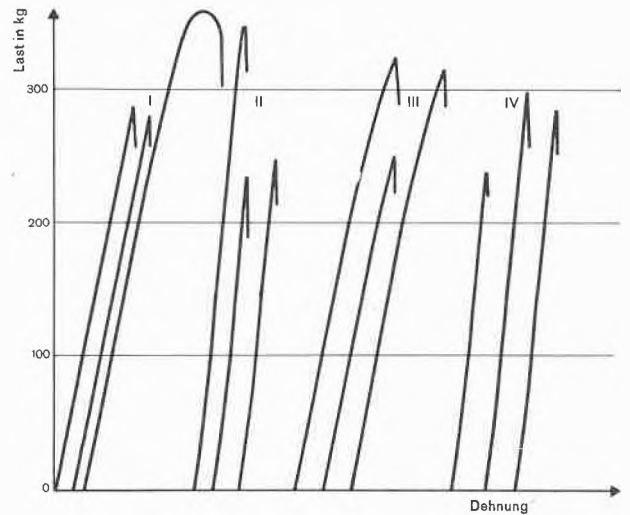


Abb. 4. Zugversuch, Belastungs-Dehnungs-Schaubild. Zugstäbe nach DIN 16945 (4 mm Dicke). Prüftemperatur: 20°C. Laststufe 500 kg. Prüfungsgeschwindigkeit: 12 mm/min

	Mischungen :			
	I	II	III	IV
B (CT 200)	100	100	—	—
HT 901	30	30	—	—
QM K13	—	200	—	300
F (CY 205)	—	—	100	100
HT 907	—	—	80	80
DY 061	—	—	0,5	0,5

Aushärtung:
I, II = 14 h 130°C III, IV = 5 h 80°C + 24 h 140°C

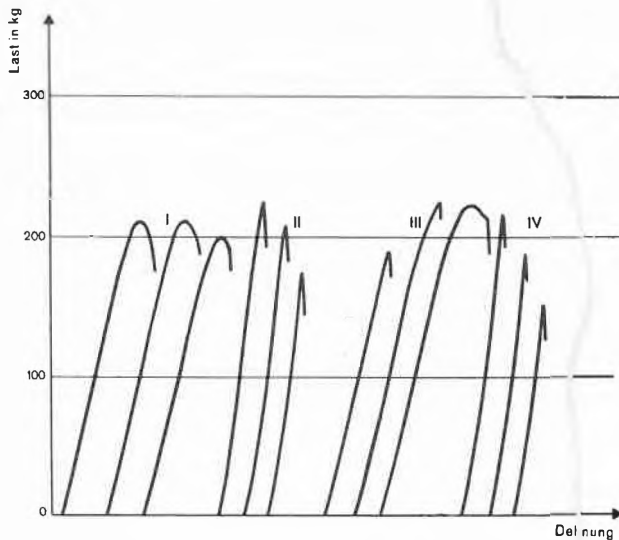


Abb. 5. Zugversuch, Belastungs-Dehnungs-Schaubild. Zugstäb: nach DIN 16945 (4 mm Dicke). Prüftemperatur: 80°C. Laststufe: 500 kg. Prüfgeschwindigkeit: 12 mm/min

Mischungen:				
	I	II	III	IV
B (CT 200)	100	100	-	-
HT 901	30	30	-	-
QM K 13	-	200	-	300
F (CY 205)	-	-	100	100
HT 907	-	-	80	80
DY 061	-	-	0,5	0,5

Aushärtung:
 I, II = 14 h 130°C III, IV = 5 h 80°C + 24 h 140°C

Fließgeschwindigkeit. Der *E*-Modul (Steilheit der Kennlinie) ist durch die Temperaturerhöhung etwas kleiner geworden. Der Einfluß auf die Fließgeschwindigkeit ist jedoch viel ausgeprägter als auf den *E*-Modul. Während beim System Araldit B (CT 200)/HT 901 der Bruch erst nach Überschreiten einer Maximallast eintritt, findet der Bruch bei den gefüllten Systemen im elastischen Bereich statt. Im ersten Fall wurde eine Maximallast gemessen, welche praktisch nur von der Fließgeschwindigkeit abhängig ist, bei den gefüllten Systemen wird hingegen die eigentliche Bruchfestigkeit bestimmt. Inhomogenitäten, wie Blasen, Kerben, innere Spannungen usw., beeinflussen nur im zweiten Fall den Wert der Bruchfestigkeit merklich. Dementsprechend haben die gefüllten Systeme eine viel höhere Streuung der Festigkeitswerte, wie aus Abb.5 hervorgeht oder durch statistische Auswertung einer größeren Reihe von Versuchsergebnissen leicht nachgewiesen werden kann. Der Bruch der gefüllten Formkörper wird in der Regel durch das Fließen der Harze eingeleitet.

Mit faserförmigen Zusatzstoffen kann die Festigkeit des verstärkten Materials ein Vielfaches der Festigkeit des ungefüllten Harzes betragen. Während bei pulverförmigen Füllstoffen die Festigkeit des gefüllten Systems

relativ wenig vom Füllstoffgehalt abhängt, ist bei glasfaserverstärkten Systemen eine Zunahme der Festigkeit festzustellen, vorausgesetzt, daß die Bruchdehnung des Reinharzes genügend groß ist, um die Festigkeit der Glasfasern bzw. des Glasfaserbündels voll auszunützen. Bei Beanspruchung schräg zur Faserrichtung muß die Bruchdehnung des Harzes entsprechend höher sein, um auch hier die Festigkeit der Glasfasern möglichst gut auszunützen. Aus der Zugspannungs-Dehnungs-Kurve von Abb.6 kann auch abgeleitet werden, daß die relativ hohen Festigkeiten von Kunststoff-Fäden, z. B. Nylon, bei weitem nicht voll ausgenützt werden können, da die Bruchdehnung des Harzes hierzu nicht ausreicht, bzw. der *E*-Modul des fadenförmigen Zusatzstoffes zu niedrig ist. Der Kurvenverlauf würde etwa demjenigen des Reinharzes entsprechen. Während unlösliche Zusatzstoffe, wie Quarzmehl und Glasfasern, entscheidenden Einfluß auf den *E*-Modul des gefüllten Systems haben, wirkt sich der Zusatz eines Flexibilisators bis zu einem gewissen Prozentsatz nur unwesentlich auf den *E*-Modul des flexibilisierten Systems aus. Trotz einer deutlichen Flexibilisierung wird mit einem Zusatz von 25% Flexibilisator DY 040 (bezogen auf die Harzkomponente) zum System Araldit F (CY 205)/Härter HY 905 der *E*-Modul nicht verändert (Abb.7). Der Anstieg der Kurve im Biegediagramm erfolgt mit und ohne Flexibilisator gleich schnell. Auch wird der nach der Norm berechnete Wert der Biegefestigkeit kaum verändert. Das flexibilisierte System hat jedoch eine höhere Fließgeschwindigkeit. Dadurch erfolgt der Bruch erst nach Überschreiten der maximalen Biegespannung und nach einem deutlichen Fließen, während die nichtflexibilisierten Systeme den Bruch im allgemeinen im elastischen Bereich haben. Ähnlich wie durch Temperaturerhöhung kann die Streu-

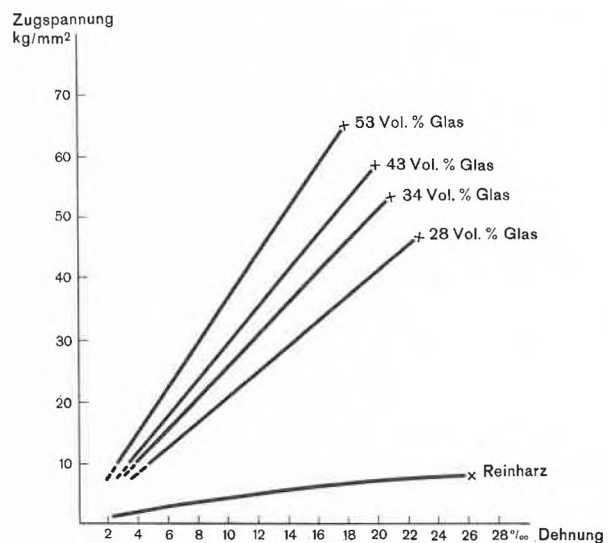


Abb. 6. Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm von Glaslaminaten mit verschiedenem Glasgehalt. Zusammensetzung: Glasgewebe: Rovtex AvG 5, unidirektional. Harz: Araldit LY 553 + Härter HY 956. x = Bruch

ung der Festigkeitswerte durch die Flexibilisatorzugabe stark herabgesetzt werden. Der *E*-Modul wird hingegen auch bei Zugabe von 50% Flexibilisator DY 040 relativ geringfügig beeinflusst, während bei 75% Flexibilisator ein plötzlicher Abfall des *E*-Moduls erfolgt, da der Körper verhältnismäßig rasch vom hartelastischen in den gummielastischen Zustand übergeht. Verbesserte Fließeigenschaften sind in vielen Fällen erforderlich, besonders dann, wenn ein Metallkörper mit Gießharz umgossen wird.

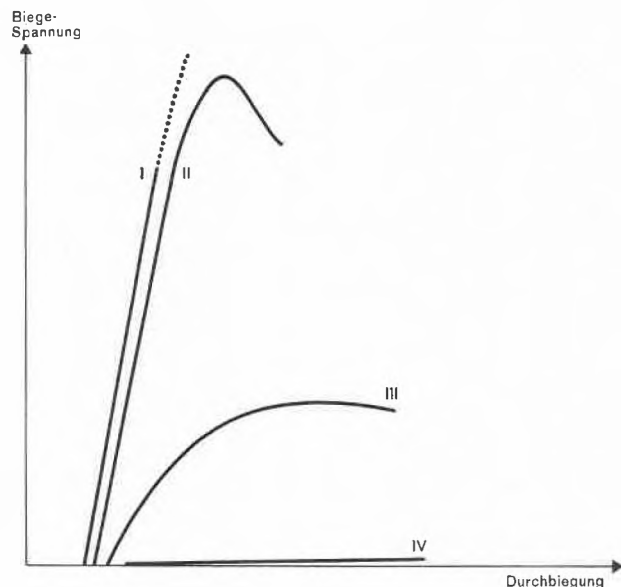


Abb. 7. Biegeversuch: Spannungs-Durchbiegungs-Diagramm. Abhängigkeit vom Flexibilisatorgehalt. ... Streubereich

	Araldit F (CY 205)	Härter HY 905	Flexibilisator DY 040	Beschleuniger DY 061
I	100	100	0	1
II	100	100	25	1
III	100	100	50	1
IV	100	100	75	1

24 h 80°C gehärtet

Der Abbau der inneren Spannungen läßt sich mit einem Zeit-Spannungs-Diagramm veranschaulichen. Bei konstant gehaltener Zugdehnung erfolgt mit 25% Flexibilisator DY 040 der Spannungsabbau etwa doppelt so rasch, mit 50% Flexibilisator etwa achtmal rascher als ohne Flexibilisator. Bei logarithmischer Teilung der Zeitachse erhält man bis zu Zeiten von etwa 30 Minuten einen linearen Abfall der Last.

Abb. 9 zeigt, daß die chemische Konstitution des Flexibilisators von wesentlichem Einfluß auf dessen flexibilisierende Wirkung sein kann.

Bei Flexibilisierung mit dem relativ polaren Flexibilisator DY 040 setzt das Fließen des Formkörpers erst bei

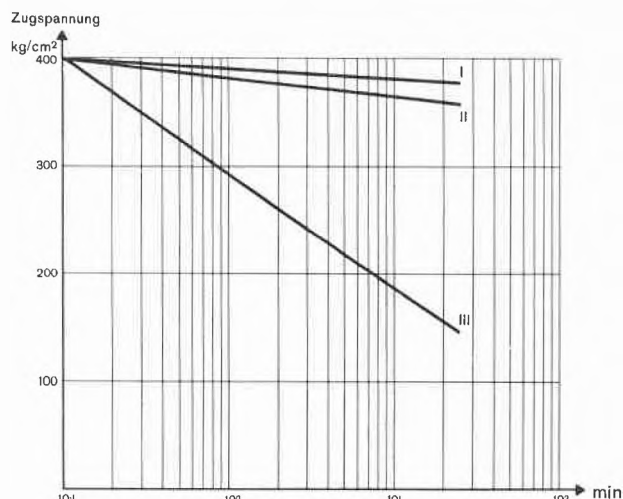


Abb. 8. Zeit-Spannungs-Diagramm bei konstant gehaltener Zugdehnung. Prüfkörper nach DIN 5302

	Araldit F (CY 205)	Härter HY 905	Flexibilisator DY 040	Beschleuniger DY 061
I	100	100	0	1
II	100	100	25	1
III	100	100	50	1

verhältnismäßig hohen Biegespannungen ein, während bei Härter HY 964 die unpolare Seitenkette die Fließgrenze stärker herabsetzt. Trotzdem letzteres System

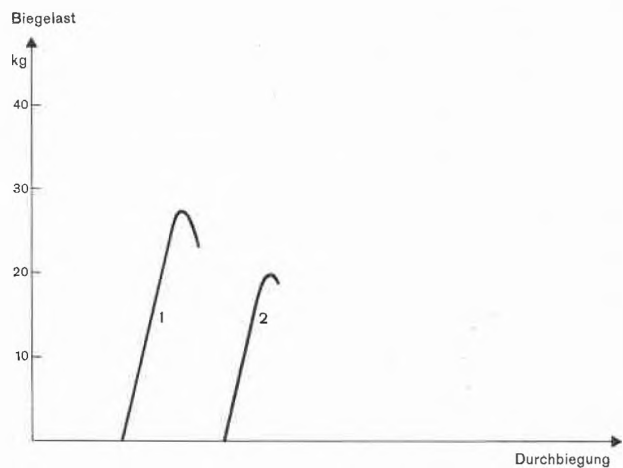


Abb. 9. Biegeversuch nach VSM 77103. Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min

1. Araldit F (CY 205) 100 Teile
Härter HY 905 100 Teile
Beschleuniger DY 061 1 Teil
Flexibilisator DY 040 25 Teile
2. Araldit F (CY 205) 100 Teile
Härter HY 964 130 Teile
Beschleuniger DY 064 1 Teil

	1.	2.
Maximale Biegespannung	12,1	8,7 kg/mm ²
Durchbiegung	13,2	11,8 mm
Glaspunkt (Dämpfungsmaximum)	75°	90°C

einen um 15°C höheren Erweichungspunkt aufweist, fließt das Harz bereits bei kleinerer Belastung. Der unpolare Abstandhalter verringert offenbar die Adhäsionskräfte, und man erreicht nicht mehr die gleich hohe Biegefestigkeit. Welcher Flexibilisierungsart der Vorzug gegeben werden soll, hängt von den Eigenschaften ab, welche vom gehärteten Produkt verlangt werden, ob mechanische Festigkeit oder Erweichungspunkt und dielektrische Eigenschaften im Vordergrund des Interesses stehen.

Einfluß auf E-Modul und Umwandlungspunkt

Jedes Epoxydharzsystem hat einen ganz charakteristischen Verlauf des E- oder G-Moduls als Funktion der Temperatur.

Wie aus Abb.10 ersichtlich, hat der Harztyp auf den E-Modul im hartelastischen Bereich einen nur geringen, wohl aber einen großen Einfluß auf die Lage des Umwandlungspunktes bzw. Umwandlungsbereiches, welcher durch einen mehr oder weniger steilen Abfall des E-Moduls und ein ausgeprägtes Dämpfungmaximum gekennzeichnet ist. Das etwas enger vernetzte System Araldit F (CY 205)/HT 901 erweicht bei einer etwa 25°C höheren Temperatur als die Kombination Araldit B (CT 200)/HT 901. Bei beiden Systemen erfolgt der Abfall innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervall-

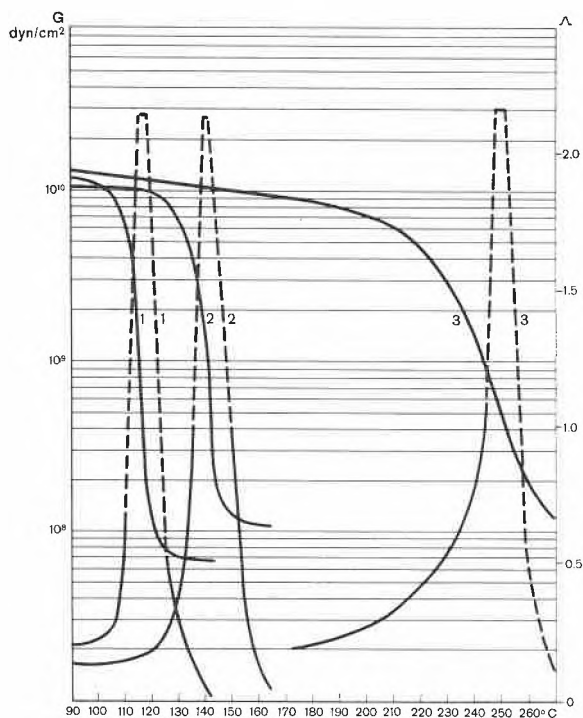


Abb.10. Schubmodul G und Dämpfung A als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445) Einfluß der Harzart

- 1: B (CT 200) + HT 901 100 : 30 Teile
- 2: F (CY 205) + HT 901 100 : 65 Teile
- 3: CY 175 + HT 901 100 : 38 Teile

les, während das cycloaliphatische Harz Araldit CY 175 mit dem gleichen Härter einen breiteren Umwandlungsbereich aufweist. Der Umwandlungspunkt oder Glaspunkt, welcher mit dem Dämpfungmaximum übereinstimmt, liegt hier dank dem sperrigen Ringsystem bei einer Temperatur von 250°C.

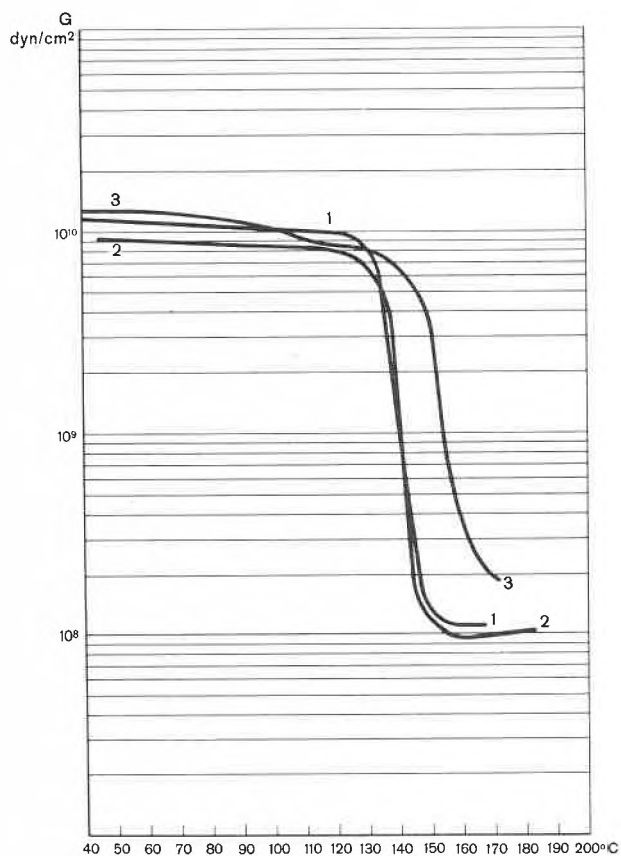


Abb. 11. Schubmodul G als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445). Einfluß des Härters

- 1: F (CY 205) + HT 901 100 : 65 Teile
- 2: F (CY 205) + HT 907 100 : 80 Teile
- 3: F (CY 205) + HT 972 100 : 27 Teile

Abb.11 zeigt, daß auch der Härter einen Einfluß auf die Umwandlungstemperatur ausübt. Während der Übergang vom aromatischen zum cycloaliphatischen Anhydrid beim Harz Araldit F (CY 205) ohne nennenswerten Einfluß ist, liegt die Umwandlungstemperatur mit aromatischem Diamin merklich höher. Auch hier wieder liegen die Unterschiede des E-Moduls im hartelastischen Bereich praktisch innerhalb der Fehlergrenze.

Bei Zugabe von anorganischen, pulverförmigen Füllstoffen wird der E-Modul im hartelastischen Bereich deutlich erhöht (Abb.12).

Der Übergang zum gummielastischen Zustand erfolgt jedoch innerhalb der Fehlergrenze bei der gleichen Temperatur; d.h. das Harz erweicht bei der selben Tempe-

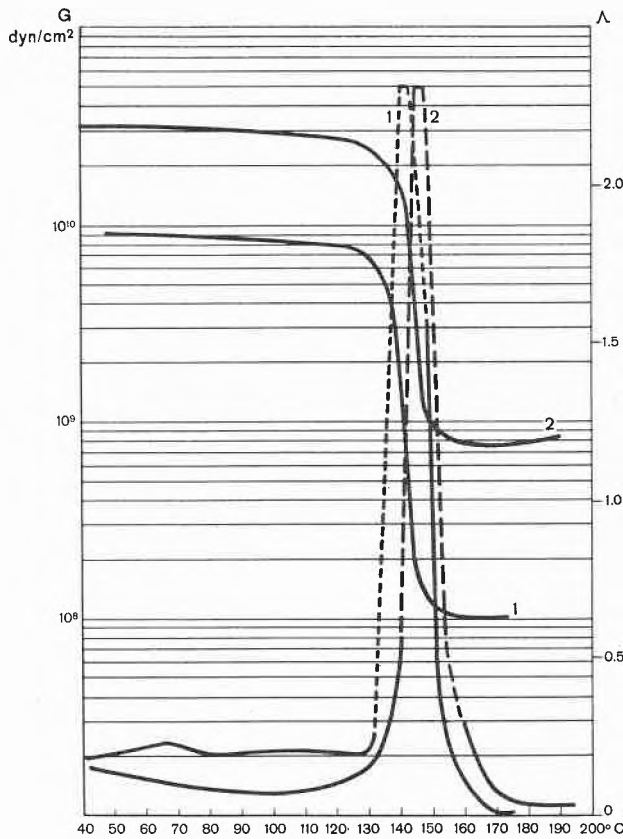
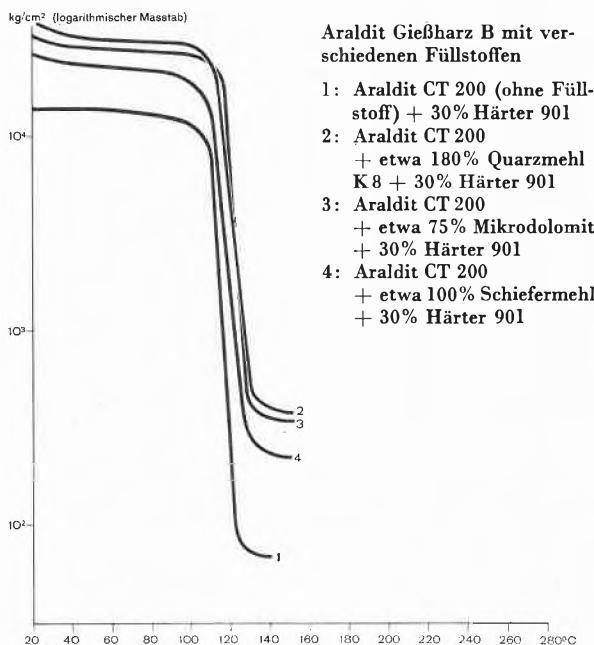


Abb. 12. Schubmodul G und Dämpfung Δ als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445). Einfluß des Quarzmehls

- 1: F (CY 205) + HT 907 + DY 061
100 : 80 : 0,5 Teile
- 2: F (CY 205) + HT 907 + DY 061 + QM K13
100 : 80 : 0,5 : 300 Teile



- Araldit Gießharz B mit verschiedenen Füllstoffen
- 1: Araldit CT 200 (ohne Füllstoff) + 30% Härter 901
 - 2: Araldit CT 200 + etwa 180% Quarzmehl K8 + 30% Härter 901
 - 3: Araldit CT 200 + etwa 75% Mikrodolomit + 30% Härter 901
 - 4: Araldit CT 200 + etwa 100% Schiefermehl + 30% Härter 901

Abb. 13. Schubmodul als Funktion der Temperatur (nach DIN 53 445)

ratur unabhängig davon, ob es als Reinharz oder mit Quarzmehl gefüllt vorliegt. Der Martens-Wert täuscht bei Systemen mit Füllstoffen von hohem E -Modul einen höheren Erweichungspunkt vor. Im gummielastischen Zustand ist der Unterschied zwischen den Schubmoduli des gefüllten und des ungefüllten Systems noch ausgeprägter. Selbstverständlich wird der E -Modul durch weichere Füllstoffe, wie Schiefermehl (Kurve 4), weniger stark erhöht als durch harte Füllstoffe, wie Quarzmehl und Mikrodolomit (Kurve 2 und 3), dies sowohl im hartelastischen als auch im gummielastischen Bereich (Abb. 13). Auch bei diesem Beispiel wird durch die Zugabe des Füllstoffes die Umwandlungstemperatur kaum beeinflusst. Analoge Verhältnisse treffen wir bei den Glaslaminaten (Abb. 14). Auch hier beeinflusst das Glasgewebe die Umwandlungstemperatur des Systems nicht merklich. Auffallend ist der hohe Schubmodul im gummielastischen Zustand, ein Grund, weshalb die Martens-Werte an Laminaten viel zu hoch ausfallen und oftmals in keinem Verhältnis mehr zur tatsächlichen Erweichungstemperatur stehen.

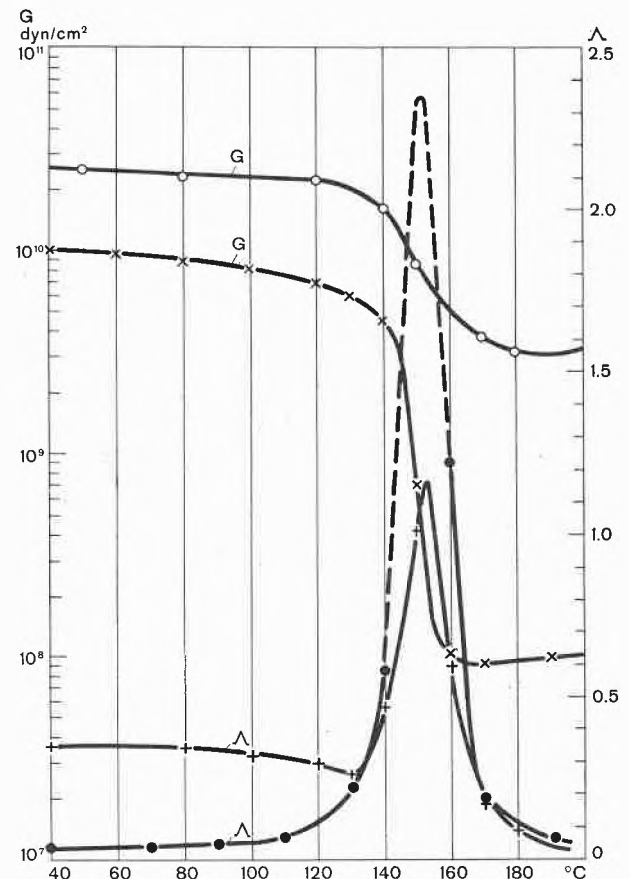


Abb. 14. Schubmodul G und Dämpfung Δ als Funktion der Temperatur von Reinharz und Glasgewebelaminat

- × × = Reinharz: 100 Teile @ Araldit F (CY 205)
● ● = Härter HY 974
- + + = Laminat: 1 mm, Plattendicke, aus gleichem Harz mit 6 Lagen Glasgewebe Vetrotex 310 (Leinenbindung)

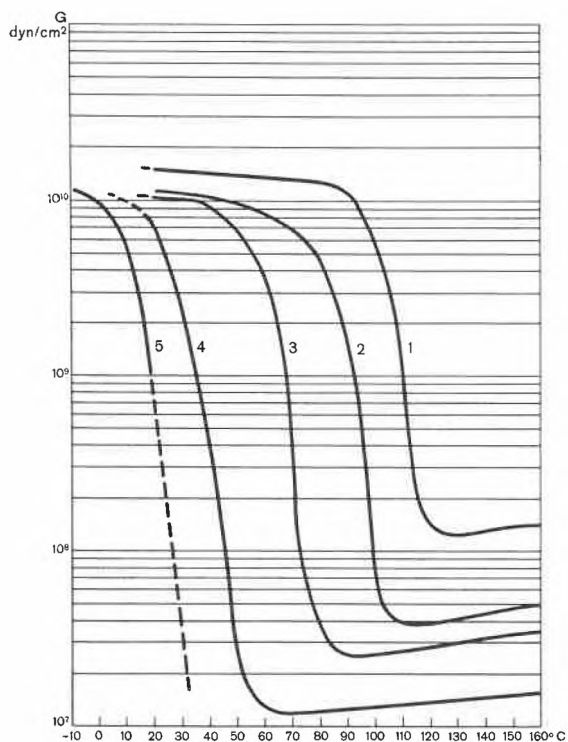


Abb. 15. Schubmodul G als Funktion der Temperatur (Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53445). Einfluß der Flexibilisatormenge

Zusammensetzung:

	F (CY 205)	HY 905	DY 040	DY 061
1:	100	100	—	1
2:	100	100	10	1
3:	100	100	25	1
4:	100	100	50	1
5:	100	100	75	1

Die hohen Martens-Werte dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Harz im Laminat bei der gleichen Temperatur erweicht wie das Reinharz und daß oberhalb der Erweichungstemperatur mit ganz anderem mechanischen Verhalten des Harzes zu rechnen ist.

Bei Zusatz von Flexibilisator zu einem bestimmten Harz-Härter-System liegen die Verhältnisse wiederum anders (Abb. 15).

Wie bereits schon der Zugversuch zeigt, liegt der E -Modul im hartelastischen Bereich auch mit hohem Flexibilisatorgehalt immer noch ungefähr gleich hoch wie beim nichtflexibilisierten Harz. Der Flexibilisator bewirkt jedoch eine starke Erniedrigung des Umwandlungspunktes. Durch den Zusatz von Flexibilisator DY 040 wird nicht nur die Beweglichkeit des Systems erhöht, sondern auch der Vernetzungsgrad erniedrigt. Dementsprechend wird der Schubmodul des flexibilisierten Systems im gummielastischen Bereich mit zunehmendem Flexibilisatorgehalt niedriger. Immerhin verhält sich auch ein System mit 50% Flexibilisator DY 040 noch eindeutig gummielastisch oberhalb der Umwandlungstempera-

tur. Der Schubmodul steigt von 70°C entsprechend dem Gummielastizitätsgesetz wieder an bis zur Zersetzungstemperatur. Bei 75% Flexibilisator reißt der Prüfkörper bei der Messung ab, was auf den Beginn des plastischen Fließens zurückzuführen ist.

Der Einfluß des Flexibilisators auf Umwandlungstemperatur bzw. Dämpfungsmaximum ist aus Abb. 16 ersichtlich.

Abb. 17 zeigt den Verlauf des Schubmoduls einiger stark verschiedener Kunstharze. Kurve 1 ist wiederum das nichtflexibilisierte System Araldit F (CY 205) mit Härter HY 905. Plexiglas (Kurve 5) hat im hartelastischen Bereich praktisch den gleichen Schubmodul und die gleiche Erweichungstemperatur. Im gummielastischen Zustand ist jedoch der Schubmodul mehr als eine Zehnerpotenz tiefer. Bei weiterer Temperatursteigerung sinkt der Schubmodul noch weiter ab; das Material verhält sich plastisch, bis es schließlich in den flüssigen Zu-

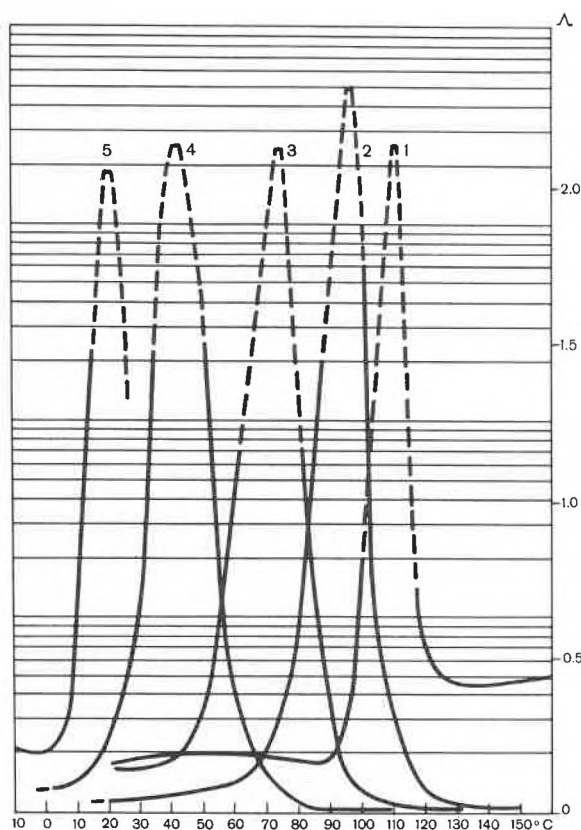


Abb. 16. Dämpfung Δ als Funktion der Temperatur (Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53445). Einfluß der Flexibilisatormenge

Zusammensetzung:

	F (CY 205)	HY 905	DY 040	DY 061
1:	100	100	—	1
2:	100	100	10	1
3:	100	100	25	1
4:	100	100	50	1
5:	100	100	75	1

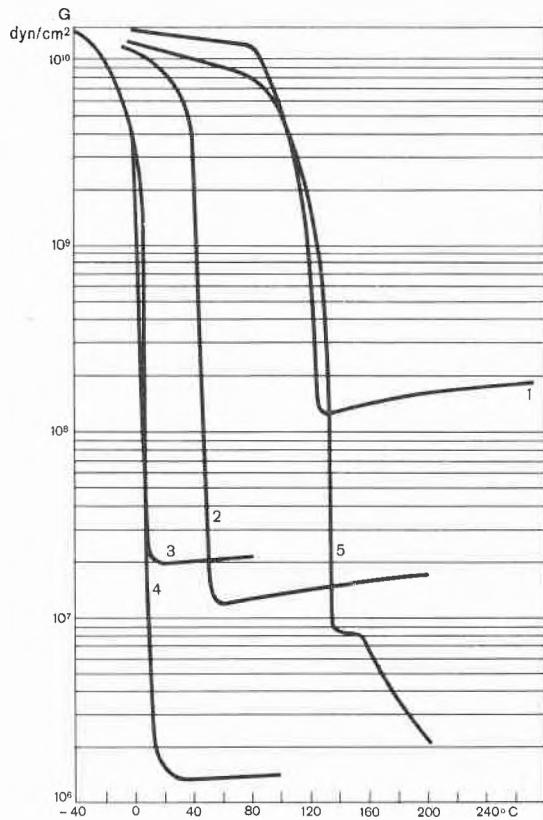


Abb. 17. Schubmodul G als Funktion der Temperatur. Verschiedene Kunstharztypen (Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53445)

- 1: Araldit F (CY 205) + Härter HY 905 + DY 061
Gewichtsteile 100 : 100 : 1
- 2: Araldit F (CY 205) + Härter HY 905 + DY 040 + DY 061
Gewichtsteile 100 : 100 : 50 : 1
- 3: Araldit CY 208 + Härter HY 964 + DY 064
Gewichtsteile 100 : 59 : 1
- 4: Araldit CY 208 + Härter HT 907 + DY 040 + DY 064
Gewichtsteile 100 : 50 : 50 : 1
- 5: Plexiglas

stand übergeht, während Duroplaste (besser Thermoplaste) sich bis zur Zersetzung gummielastisch verhalten. Flexibilisiert man ein bereits bewegliches Harz, wie Araldit CY 208 (aliphatischer Diglycidyläther), mit Flexibilisator DY 040, also mit einer relativ polaren beweglichen Hauptkette, so fällt der Schubmodul bei gleichem Erweichungspunkt um eine Zehnerpotenz weiter ab als mit Härter HY 964 mit unpolare Seitenkette. Der «Abstandhalter» wirkt als gutes Schmiermittel, vermindert jedoch die Vernetzungsdichte bedeutend weniger.

Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften

Füllstoffe beeinflussen auch das dielektrische Verhalten der Kunstharze.

Der Verlustfaktor ist bei gefüllten Harzen bereits bei 20°C durchwegs höher als beim Reinharz (Abb. 18). Bei gleicher Füllstoffart (Quarzmehl oder Aluminiumoxydhydrat) können die erwähnten Effekte der Zwischen-

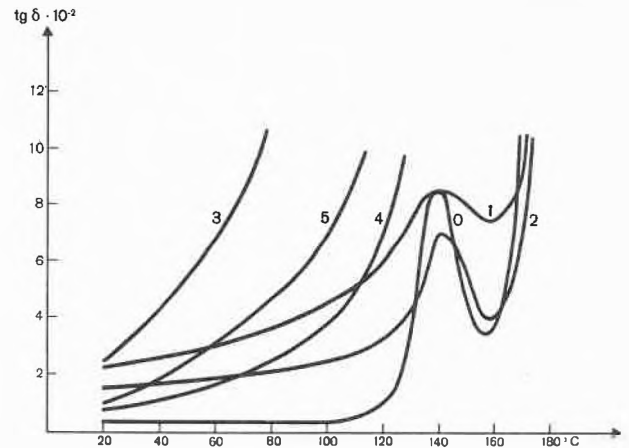


Abb. 18. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur. Einfluß verschiedener Füllstoffe, mit Scheringbrücke gemessen, 1000 V, 50 Hz. Prüfplatte $130 \times 130 \times 2$ mm

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 0: 100 Teile Araldit B (CT 200) | 1: + 200 Teile Quarzmehl K 8 |
| 30 Teile Härter HT 901 | 2: + 200 Teile Quarzmehl spez. |
| | 3: + 200 Teile DT 080 |
| | 4: + 200 Teile DT 080 spez. |
| | 5: + 200 Teile Kreidemehl |

schichtpolarisation sehr unterschiedlich sein. Obschon sich bei Quarzmehl die Zwischenschichtpolarisation bei Raumtemperatur relativ stark auswirkt, liegen die Verluste bei erhöhten Temperaturen günstiger als bei den anderen hier untersuchten Füllstoffen. Das $\text{tg } \delta$ -Maximum (Dämpfungsmaximum) liegt beim gefüllten und beim ungefüllten System bei der gleichen Temperatur, und zwar unabhängig von der Qualität des Quarzmehls. Bei Aluminiumoxydhydrat sowie bei Kreidemehl ist dieses Dämpfungsmaximum nicht mehr feststellbar.

Durch Zusatz von Flexibilisator DY 040 werden die dielektrischen Verluste bei tiefen Temperaturen wenig

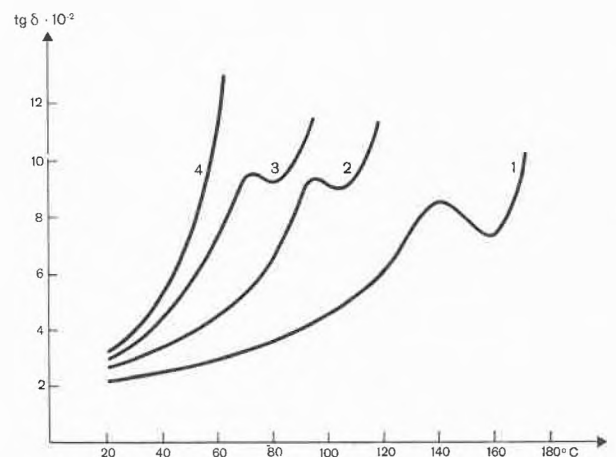


Abb. 19. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur. Einfluß der Flexibilisatormenge, mit Scheringbrücke gemessen, 1000 V, 50 Hz. Prüflinge: Platten $130 \times 130 \times 2$ mm

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1: 100 Teile Araldit B (CT 200) | 2: + 10 Teile Flexibilisator DY 040 |
| 30 Teile Härter HT 901 | 3: + 20 Teile Flexibilisator DY 040 |
| 200 Teile Quarzmehl K 8 | 4: + 30 Teile Flexibilisator DY 040 |

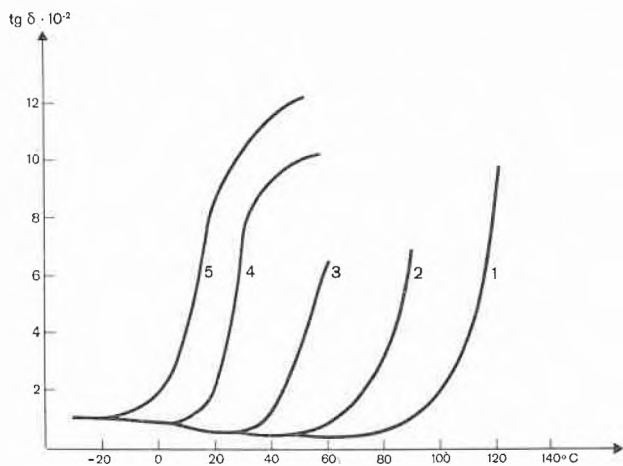


Abb. 20. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur (Abhängigkeit von der Flexibilisatormenge)

	Araldit F (CY 205)	Härter HY 905	Beschleuniger DY 061	Flexibilisator DY 040
1:	100	100	1	0
2:	100	100	1	10
3:	100	100	1	25
4:	100	100	1	50
5:	100	100	1	75

beeinflusst. Mit zunehmender Menge Flexibilisator DY 040 erfolgt jedoch der Anstieg des Verlustfaktors bei immer niedrigeren Temperaturen (Abb. 19), so daß sich die dielektrischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur zusehends verschlechtern. Das $\text{tg } \delta$ -Maximum verschiebt sich zu immer tieferen Temperaturen.

Abb. 20 zeigt den Einfluß des Flexibilisators auf das System Araldit F (CY 205)/HY 905. Aus diesem Bild

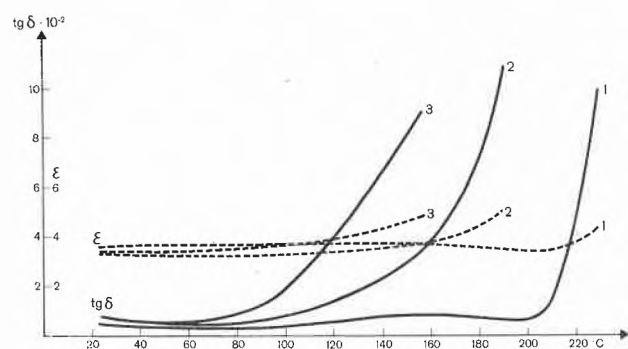


Abb. 21. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur. Einfluß der Flexibilisatormenge

Mischungen:				
		1.	2.	3.
Araldit	CY 175	100	100	100
Beschleuniger	DY 065	12	12	12
Flexibilisator	DY 040	—	20	30
Härter	HT 907	95	95	95

Aushärtung: 3 h 80°C + 6 h 120°C

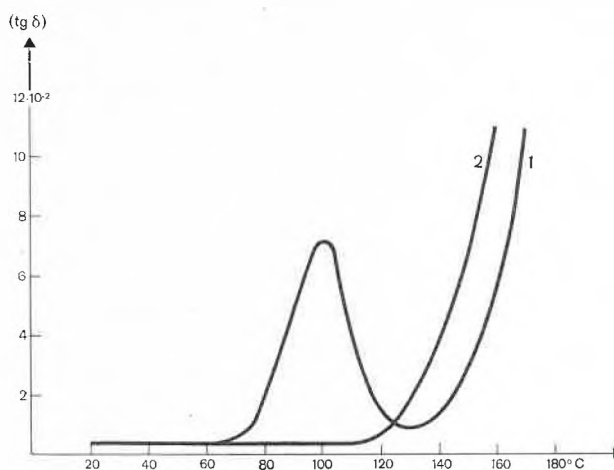


Abb. 22. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur

1:	Araldit F	(CY 205)	100	Gewichtsteile
	Härter	HY 964	130	Gewichtsteile
	Beschleuniger	DY 964	1	Gewichtsteil
2:	Araldit F	(CY 205)	100	Gewichtsteile
	Härter	HT 907	80	Gewichtsteile
	Beschleuniger	DY 063	0,5	Gewichtsteil

geht hervor, daß die Wirkung der ersten 25 Teile Flexibilisator wesentlich größer ist als die der nachfolgenden Zusatzmengen. Bei Kunstharzen, welche vor allem infolge der sterischen Anordnung einen hohen Erweichungspunkt aufweisen, wie dies z.B. beim System Araldit CY 175/HT 907 der Fall ist, wird durch die Flexibilisatorzugabe die Erweichungstemperatur bzw. die Temperatur des $\text{tg } \delta$ -Anstiegs noch wesentlich stärker beeinflusst, wie dies auf Abb. 21 deutlich zum Ausdruck kommt.

Abb. 22 zeigt, daß die unpolare Seitenkette auch in Hinsicht auf die dielektrischen Eigenschaften ganz spezifischen Einfluß ausübt. Während bei den meisten Epoxydharzsystemen, wie z.B. Araldit F (CY 205)/HT 907, das dielektrische Dämpfungsmaximum nicht oder nur undeutlich als Schulter erkennbar ist, liegt bei Flexibilisierung mit HY 964 (lange unpolare Seitenketten) das dielektrische Dämpfungsmaximum deutlich vor dem späteren starken Anstieg des Verlustfaktors.

Auf Abb. 23 sind die dielektrische und die mechanische Dämpfung als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Beide Kurven haben ein Maximum bei der gleichen Temperatur. Offensichtlich ist das dielektrische und das mechanische Dämpfungsmaximum auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich auf das Freiwerden der Nebenvalenzkräfte. Die Erweichungstemperatur entspricht dem ersten Anstieg der dielektrischen Verluste, während der Glaspunkt oder Umwandlungspunkt dem mechanischen oder dielektrischen Dämpfungsmaximum entspricht. Oberhalb des Umwandlungspunktes ist keine mechanische Dämpfung mehr meßbar. Dies deutet darauf hin, daß das Material bei weiterer Temperaturerhöhung in mechanischer Hinsicht unverändert bleibt, d.h.

Abb. 23. Schubmodul G , Dämpfung Λ und $\text{tg } \delta$ als Funktion der Temperatur

Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile
 Härter HY 964 130 Gewichtsteile
 Beschleuniger DY 964 1 Gewichtsteil
 Härtung: 24 h 140°C

es folgt dem Gummielastizitätsgesetz. Die dielektrischen Verluste steigen jedoch oberhalb 120°C infolge ständig zunehmender Leitfähigkeit stark an. Die chemische Konstitution der Harze, Härter und Zusatzstoffe muß sich auch auf den Verlauf der dielektrischen Verluste als Funktion der Frequenz auswirken. Jede polare Gruppierung hat bei einer bestimmten Frequenz ein dielektrisches Dämpfungsmaximum. Bei Kunstharzen mit polarem Charakter überschneiden sich die einzelnen Dämpfungsmaxima, so daß sie einzelne Bereiche mit relativ hohen Verlusten aufweisen. Unpolare Kunststoffe, wie Polyäthylen oder Polypropylen, haben über den ganzen Frequenzbereich (von 50 Hz bis über 10¹⁰ Hz) ausgesprochen niedrige Verluste. Vergleicht man die $\text{tg } \delta$ -Kurven der verschiedenen Harz-Härter-Kombinationen (Abb. 24), so fallen zunächst die hohen Verluste bei der Kombination F (CY 205) mit Härter HT 972 auf, eine Kombination, die sehr niedrige Verluste als Funktion der Temperatur aufweist. Cycloaliphatische Systeme ha-

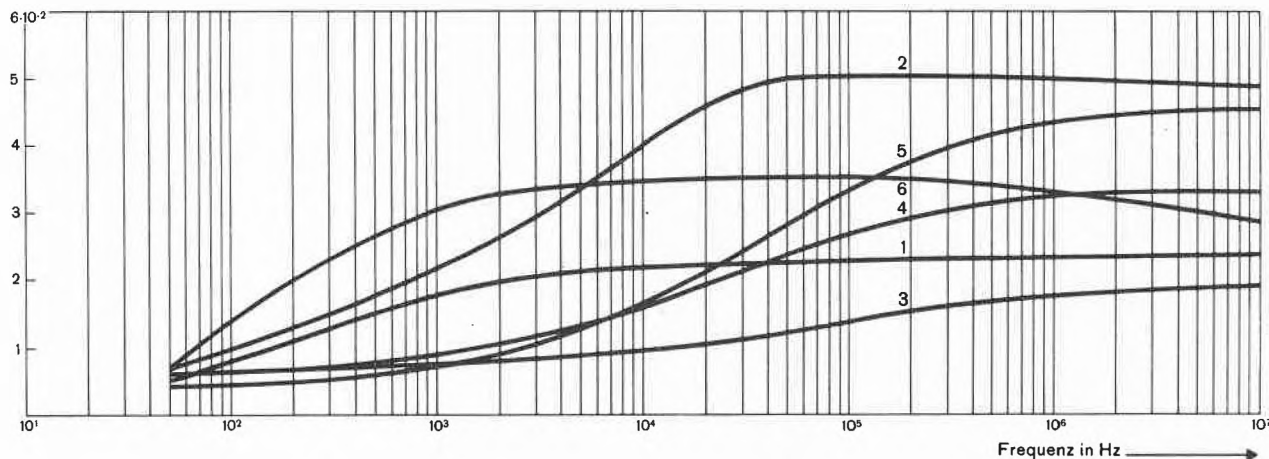
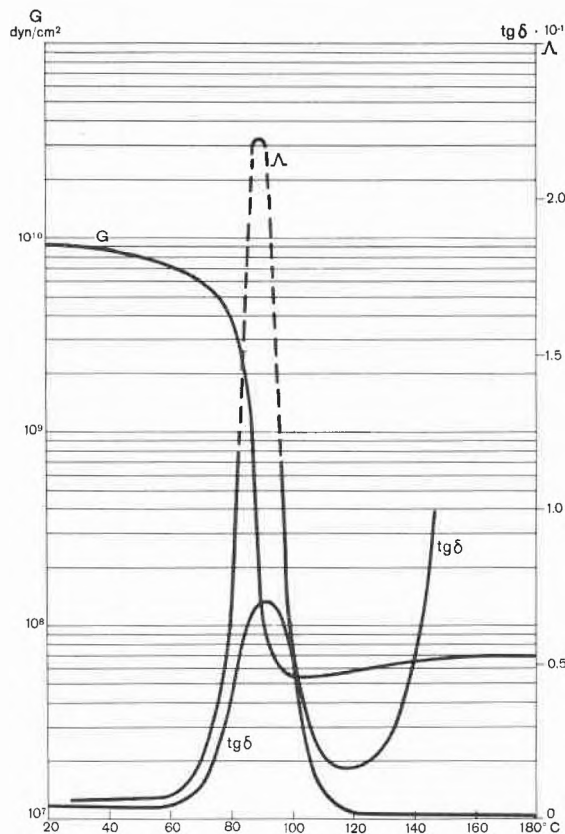
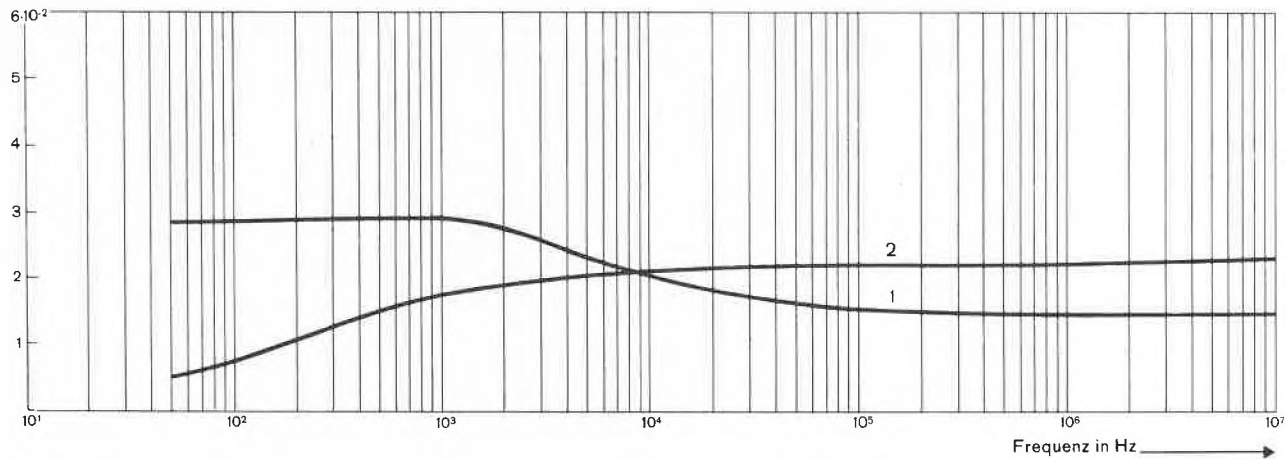


Abb. 24. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Frequenz. Verschiedene Harz-Härter-Systeme. Meßtemperatur 20°C

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05, 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260
 Meßzelle: (wtw) MFM 5 T
 Prüfplatten: 140 × 59 × 2 mm, mit Leitsilberbelag versehen
 Meßmethode: Substitution

Mischungen:

	Harz	Härter	Beschleuniger	Gewichtsteile	Aushärtung
1:	Araldit (CY 205)	HT 907	DY 061	100 : 80 : 25	14 h 130°C
2:	Araldit (CY 205)	HT 972	—	100 : 27	2 h 100°C + 2 h 180°C
3:	Araldit (CY 205)	HY 964	DY 064	100 : 130 : 2	6 h 80°C + 14 h 130°C
4:	Araldit (CY 205)	HT 901	—	100 : 67,5	24 h 140°C
5:	Araldit (CT 200)	HT 901	—	100 : 30	24 h 160°C + 72 h 160°C
6:	Araldit (CY 175)	HT 901	—	100 : 70	24 h 140°C + 8 h 160°C

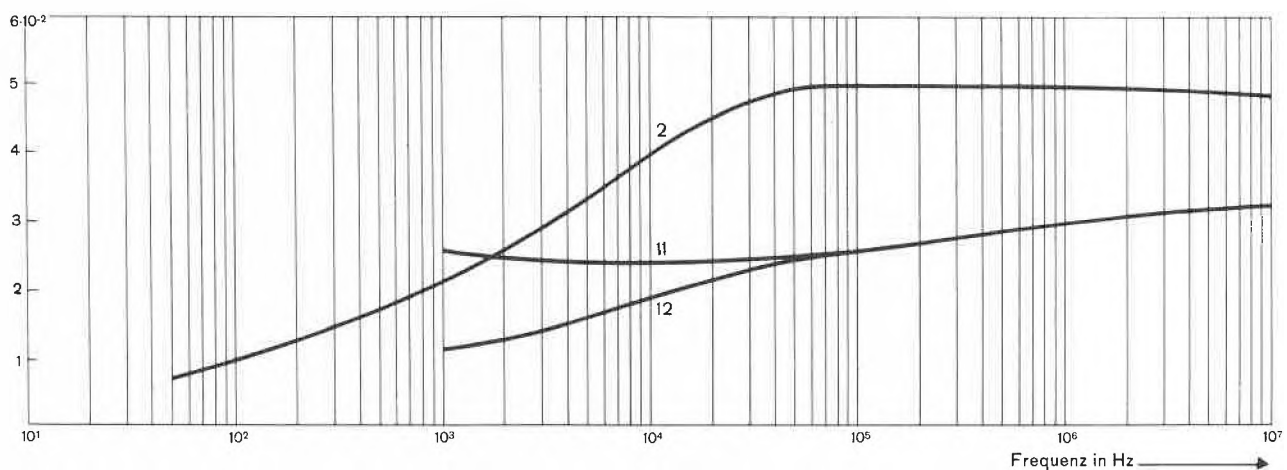
Abb. 25. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Quarzmehls

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05	Mischung:
100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260	1: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Aushärtung
Meßzelle: (wtw) MFM 5 T	Härter HT 907 80 Gewichtsteile 5 h 80°C + 24 h 140°C
Prüfplatten: 140 × 59 × 2 mm, mit Leitsilberbelag versehen	Beschleuniger DY 061 0,5 Gewichtsteil
Meßmethode: Substitution	Quarzmehl K 13 300 Gewichtsteile
Bemerkungen: Die Werte bei 50 Hz sind mit der Scheringbrücke gemessen (Tetex AG)	2: Mischung wie 1, jedoch ohne Quarzmehl. Aushärtung 14 h 130°C

ben bei niedrigen Frequenzen höhere Verluste (Kurve 6), während mit aromatischen Systemen (Kurven 4 und 5) die Verluste bis etwa 10^4 Hz relativ niedrig sind, dann aber stärker ansteigen. Die niedrigsten Verluste werden mit dem Härter HY 964 (Kurve 3) erreicht, da die lange

unpolare Seitenkette keine dielektrische Dämpfung aufweist und die Gesamtpolarität des Harzes erniedrigt.

Zugabe von Quarzmehl erniedrigt bei allen Epoxydharzformstoffen die dielektrischen Verluste bei Frequenzen oberhalb 10^4 Hz (Abb. 25), da die Verluste des Quar-

Abb. 26. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Glasgewebes

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05	Mischungen:
100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260	2: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Aushärtung: 2 h 100°C + 2 h 180°C
Meßzelle: (wtw) MFM 5 T	Härter HT 972 27 Gewichtsteile Prüftemperatur: 20°C
Prüfplatten: 140 × 59 × 2 und 4 mm	11: Araldit F (CY 205) 100 Gewichtsteile Preßtemperatur: 80°C/1 h
Meßmethode: Substitution	Härter HT 972 27 Gewichtsteile Härtung: 180°/5 h
	13 Lagen Glasgewebe 91 145 (finish A 1100 Glasgehalt: 58,9%) Prüftemperatur: 28°C
	12: wie 11, jedoch 13 Lagen Glasgewebe 91 145 Plattendicke: 4 mm
	finish Volan A. (Glasgehalt: 52,3%)

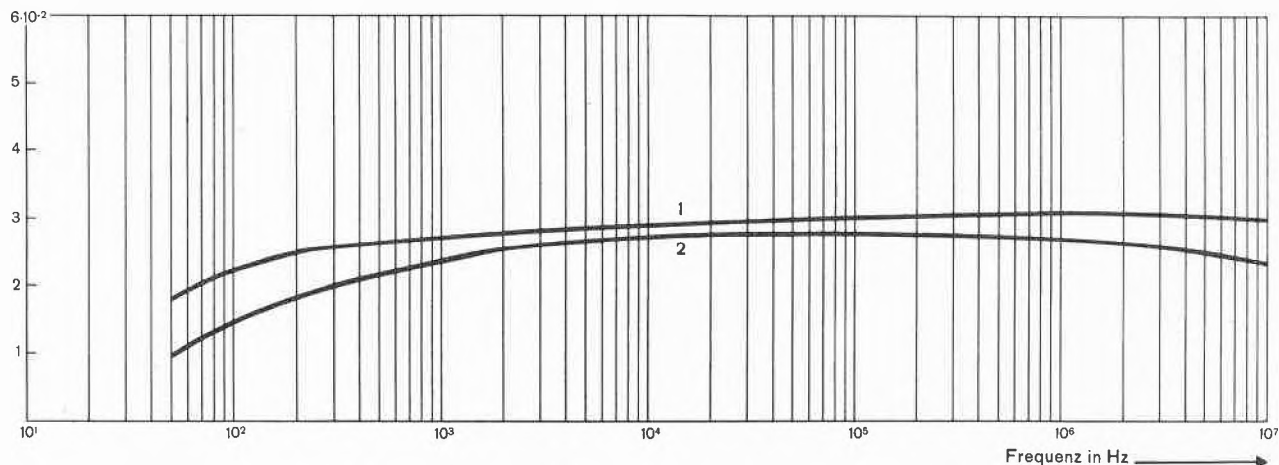


Abb. 27. Verlustfaktor $tg\delta$ als Funktion der Frequenz. Einfluß des Flexibilisators. Meßtemperatur 20°C

Meßapparaturen: 50 Hz bis 100 kHz NF-Dekameter (wtw) Typ DK 05
 100 kHz bis 10 MHz Q-Meter Boonton Radio Corp. Typ 260
 Meßzelle: (wtw) MFM 5 T
 Prüfplatten: 140 × 59 × 2 mm, mit Leitsilberbelag versehen
 Meßmethode: Substitution

Mischungen:
 1: CY 175 + HT 907 + DY 040 + DY 065 (100 : 95 : 20 : 12)
 Aushärtung 2 h 80°C + 5 h 120°C
 2: CY 175 + HT 907 + DY 065 (100 : 83,2 : 12)
 Aushärtung 24 h 140°C

zes über den ganzen Frequenzbereich um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger sind als diejenigen der heute bekannten Epoxyharze. Bei Frequenzen unterhalb 10⁴ Hz macht sich auch beim System Araldit F (CY 205)/HT 907 wiederum die Zwischenschichtpolarisation bemerkbar.

Auch E-Glas hat im ganzen Frequenzbereich von 50 bis 10¹⁰ Hz niedrigere dielektrische Verluste als das Epoxyharz. Oberhalb von ungefähr 10⁴ Hz sind die Verluste der Glasfaserlaminat- und Reinharz kommt beim System Araldit F (CY 205)/HT 972 besonders deutlich zum Ausdruck. Interessant ist, daß auch bei diesem Harz-Härter-System mit Schlichte auf Basis von Chrom-Methacrylat wiederum eine deutlich geringere Zwischenschichtpolarisation gemessen wurde als mit Silan-Schlichte (Abb. 26).

Im Gegensatz zur Flexibilisierung mit HY 964 (lange unpolare Seitenkette) ist der Einfluß von Flexibilisator DY 040 auf das dielektrische Verhalten als Funktion der Frequenz gering (Abb. 27). Der Unterschied zwischen den beiden Flexibilisatorarten kommt bei der Flexibilisierung von Harzen wie Araldit CY 208 (aliphatischer Diglycidyläther) deutlich zum Ausdruck (Abb. 28), da sich die Harze bei 20°C bereits im gumme-elastischen Zustand befinden. Die hohen dielektrischen Verluste zwischen 10³ und 10⁴ Hz sind nicht auf Zwischenschichtpolarisation zurückzuführen, sondern auf die hohe Leitfähigkeit.

Einfluß auf Kriechstrombeständigkeit

Für viele Anwendungen in der Elektroindustrie bildet die Beständigkeit der Kunstharze gegen Kriechentladungen einen wesentlichen Faktor. Zurzeit fehlt immer noch eine normierte Prüfung, welche es erlaubt, die ver-

schiedenen Kunstharze in mehrere Kategorien von sehr schlecht bis sehr gut einzuteilen. Wir haben Versuche nach einer von Westinghouse vorgeschlagenen und veröffentlichten Methode durchgeführt, dem «Differential test with controlled metal-to-water discharges for wet surface tracking resistance of insulating material», kurz «Differentialtest» genannt. Wie bereits aus dem Titel hervorgeht, wird der Prüfkörper mit einer bestimmten

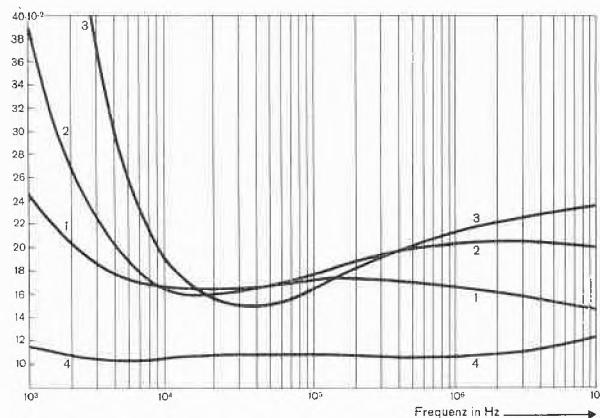


Abb. 28. Verlustfaktor $tg\delta$ als Funktion der Frequenz. Messungen gumme-elastischer Harze. Meßtemperatur 25°C

Mischungen:

	1.	2.	3.	4.
CY 208	200	200	200	200
DY 064	2	2	2	2
DY 040	50	100	150	—
HT 907	100	100	100	—
HY 964	—	—	—	118,6

Härtung: 24 h 140°C

Entladungsenergie von Metallelektrode zu Wasserelektrode beansprucht (1 min), anschließend wird festgestellt, wie hoch die Entladungsenergie sein muß, um eine Kriechspurbildung herbeizuführen. Diese Methode erlaubt erstmals eine rasche Prüfung und Unterteilung in die verschiedenen Kategorien. Um die kriechstromschwächeren Kunststoffe besser differenzieren zu können, haben wir die ursprünglich vorgesehene Anzahl von fünf Stufen unter Zuhilfenahme zweier niedrigerer Entladungsenergien um zwei weitere Stufen vermehrt. Bei den in Tabellen I bis III aufgetragenen Resultaten werden die verschiedenen Systeme in die Stufen 1 (sehr schlecht) bis 7 (sehr gut, keine Kriechspurbildung bei der höchsten Entladungsenergie) unterteilt. Da bis heute die Methode noch nicht normiert ist, muß diese Einteilung vorläufig noch als provisorisch betrachtet werden. Es hat sich gezeigt, daß chemische Konstitution und Art der Füllstoffe gerade bei dieser anscheinend sehr undefinierbaren Beanspruchung gesetzmäßigen Einfluß hat. Je nach Bindungsart geht die thermische Zersetzung mehr in Richtung Kohlenstoff (schlecht) oder flüchtige Bestandteile (gut).

In Tabelle I sind die Resultate ungefüllter Systeme aufgezeichnet, woraus hervorgeht, daß bezüglich Kriechstromfestigkeit mit cycloaliphatischen Epoxydharzen, wie z. B. Araldit CY 175, im Vergleich zu den aromatischen Bisphenol-Epoxydharzen z. B. Araldit B (CT 200) oder Araldit F (CY 205) erheblich bessere Werte erhalten werden. Es ist von Bedeutung, daß der Einfluß des Härterers (cycloaliphatisch oder aromatisch) wesentlich geringer ist als derjenige des Harzes. Zugabe von Quarzmehl verbessert die Kriechstromfestigkeit der kriechstromschwachen Harze (B/HT 901) um etwa eine Stufe, verschlechtert jedoch die Festigkeit der besten Kombination (CY 175/HT 907). Aluminiumoxydhydrat vermag bei den aromatischen Epoxydharzen die Kriechstromfestigkeit um zwei bis drei Stufen zu verbessern, während bei den cycloaliphatischen Kombinationen der höchste Wert erhalten bleibt. Die Prüfung von Glasgewebelaminaten ist infolge des kleinen Elektrodenabstandes größeren Streuungen unterworfen. Im allgemeinen fallen die Lamine in eine niedrigere Stufe als die Reinharze. Die meisten Isolierstoffe sind nicht nur elektrisch, sondern gleichzeitig auch thermisch beansprucht. Es hat sich ge-

Einfluß von Zusatzstoffen auf die Kriechstromfestigkeit (Differentialtest Westinghouse)

Einteilung in 7 Stufen. Kriterium: Spannungsprüfung bei 1000 V (20 000 Ohm)
Kontinuierlicher Stromfluß von 6 mA und mehr

Tabelle I. Einfluß von Harz und Härter auf die Kriechstromfestigkeit

	Stufe	Zeit bis Kriechspurbildung in sec
Araldit B (CT 200) + Härter HT 901	3	16
" " " + " HT 907	3	18
" F (CY 205) + " HT 907 + Beschleuniger DY 061	3	43
" " " + " HT 972	2-3	-
" CY 175 + " HT 901	6	-
" " + " HT 907 + Flexibilisator DY 040 + Beschleuniger DY 065	7	-

Tabelle II. Einfluß von pulverförmigen Füllstoffen

	Stufe	Zeit bis Kriechspurbildung in sec
Araldit B (CT 200) + Härter HT 901	3	16
" " " + " " + QM	4	60
" " " + " " + $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	5	59
" F (CY 205) + " HT 907 + Beschleuniger DY 061	3	43
" " " + " " + QM	4	60
" " " + " " + $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	6	60
" CY 175 + " HT 907 + Flexibilisator DY 040 + Beschleuniger DY 065	7	-
" " + " " + " + QM	5	60
" " + " " + " + Al_2O_3	7	-

Tabelle III. Einfluß des Glasgewebes

	Stufe/sec Laminat	Stufe/sec Reinharz
Araldit B (CT 200) + Härter HT 901	1/7	3/16
" F (CY 205) + " HT 907 + Beschleuniger DY 063	2/40	3/43
" " " + " HT 972	1/3	2-3/-
" CY 175 + " HT 907 + Flexibilisator DY 040 + Beschleuniger DY 065	7/-	7/-

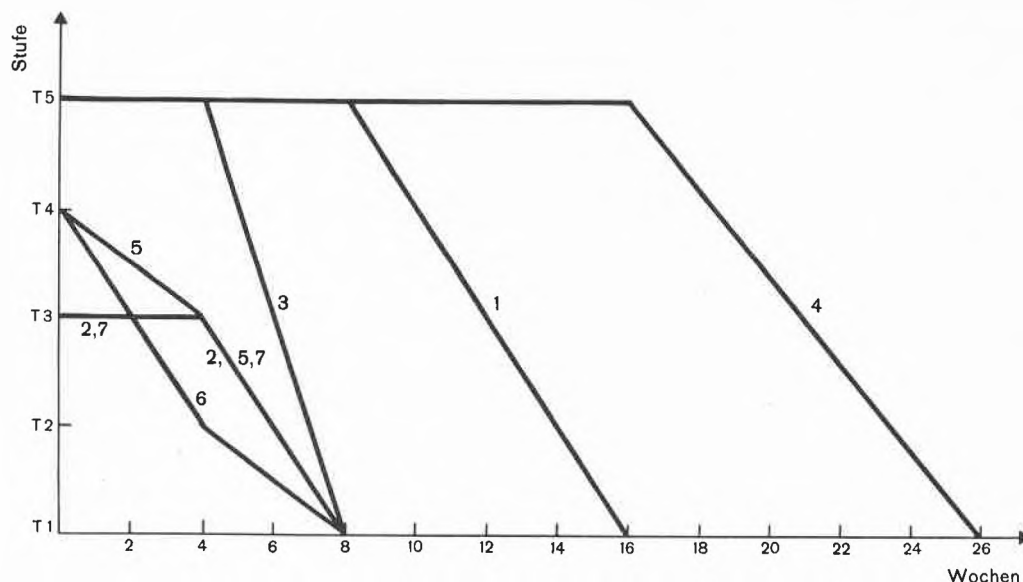


Abb. 29. Kriechstromfestigkeit nach VDE 0303 von verschiedenen Gießharzen als Funktion der thermischen Alterung. Alterungstemperatur 150°C

Mischungen:

	Gewichtsteile	Aushärtung
1: F (CY 205) + HY 905 + DY 040 + DY 061	100 : 100 : 10 : 0,5	5 h 80°C + 5 h 120°C
2: F (CY 205) + HY 906 + DY 061	100 : 80 : 1	4,5 h 100°C + 14 h 160°C
3: F (CY 205) + HT 907 + DY 061	100 : 80 : 0,5	4,5 h 100°C + 15 h 130°C
4: CY 175 + HT 907	100 : 50	20 h 150°C
5: F (CY 205) + HT 976 + Be. 973	100 : 30 : 1	16 h 60°C + 7 h 160°C
6: F (CY 205) + HT 972	100 : 27	6 h 120°C
7: B (CT 200) + HT 901	100 : 30	14 h 140°C

zeigt, daß die thermische Alterung die Kriechstromfestigkeit der Isolierstoffe entscheidend beeinflussen kann.

Abb. 29 zeigt das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Harz-Härter-Systeme. Wiederum schneidet hier das cycloaliphatische Epoxydharz am besten ab, gefolgt von den aromatischen, mit cycloaliphatischen Härtern gehärteten Epoxydharzen. Analoge Resultate wurden auch von P. NOVAK⁵ gemessen. Bei Alterung bei 100°C (Abb. 30) ist nur noch beim Härter HT 972 innerhalb eines halben Jahres eine deutliche Verschlechterung der Kriechstromfestigkeit festzustellen.

Der Grund muß darin gesucht werden, daß bei Härter HT 972 durch Oxydation ein System mit stark erhöhter Resonanz (Chinoniminbildung) entsteht. Durch die Resonanz wird die Bindekraft zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen erhöht, so daß die Verbindung beim thermischen Zerfall zur Bildung von relativ gut leitendem Kohlenstoff (Ruß) führt. Der chemisch ähnliche Härter HT 976 (Diaminodiphenylsulfon) hat praktisch den gleichen Ausgangswert wie HT 972. Hier kann jedoch infolge der Sulfogruppe die Bildung eines höheren Resonanzsystems nicht erfolgen. Die Lebensdauer in

bezug auf Kriechstromfestigkeit wird hiermit um einen Faktor von mindestens 3 erhöht.

Abb. 31 zeigt beim System Araldit F (CY 205)/HY 905 den Einfluß von Füllstoffen. Nach dieser Prüfmethode wird sich ein mit Quarzmehl gefülltes System ungünstiger verhalten als das Reinharz.

Allerdings wird durch den Füllstoff noch eine minimale Kriechstromfestigkeit von Stufe T2 auch nach längerer Alterung erhalten, während das Reinharz auf die niedrigere Stufe T1 abfällt. Am schlechtesten schneidet wiederum das Glaslaminat ab.

Bei der Kombination Araldit B (CT 200)/HT 901 (Abb. 32) sind Reinharz und Glaslaminat nach acht Wochen Alterung bei 150°C auf die niedrigste Stufe gefallen. Das mit Quarzmehl gefüllte Harz weist schon im Anlieferungszustand Stufe T2 auf, fällt aber nach längerer Alterung nicht mehr weiter ab. Eine wesentliche Verbesserung kann mit Zugabe von Aluminiumoxydtrihydrat erzielt werden. Bei Alterung bei 150°C ist erst nach etwa vierzehn Wochen eine Verschlechterung (bis Stufe T2) festzustellen, während bei 140°C auch nach einem halben Jahr noch die höchste Stufe erhalten bleibt. Die besten Resultate werden mit der Kombination eines cycloaliphatischen Epoxydharzes und Aluminiumoxydtrihydrat erhalten.

⁵ Dr. P. NOVAK, Haus der Technik e.V., Essen, Vortragsveröffentlichungen, Heft 12 (1964).

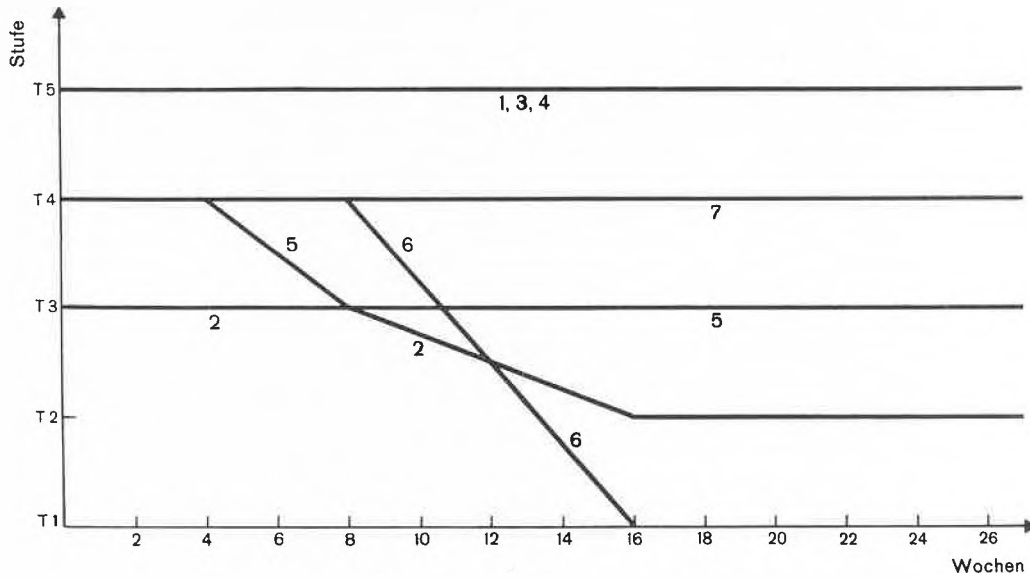


Abb. 30. Kriechstromfestigkeit nach VDE 0303 von verschiedenen Gießharzen als Funktion der thermischen Alterung. Alterungstemperatur 100°

Mischungen:

	Gewichtsteile	Aushärtung
1: F (CY 205) + HY 905 + DY 040 + DY 061	100 : 100 : 10 : 0,5	5 h 80°C + 5 h 120°C
2: F (CY 205) + HY 906 + DY 061	100 : 80 : 1	4,5h 100°C + 14 h 160°C
3: F (CY 205) + HT 907 + DY 061	100 : 80 : 0,5	4,5h 100°C + 15 h 130°C
4: CY 175 + HT 907	100 : 50	20 h 150°C
5: F (CY 205) + HT 976 + Be. 973	100 : 30 : 1	16 h 60°C + 7 h 160°C
6: F (CY 205) + HT 972	100 : 27	6 h 120°C
7: B (CT 200) + HT 901	100 : 30	14 h 140°C

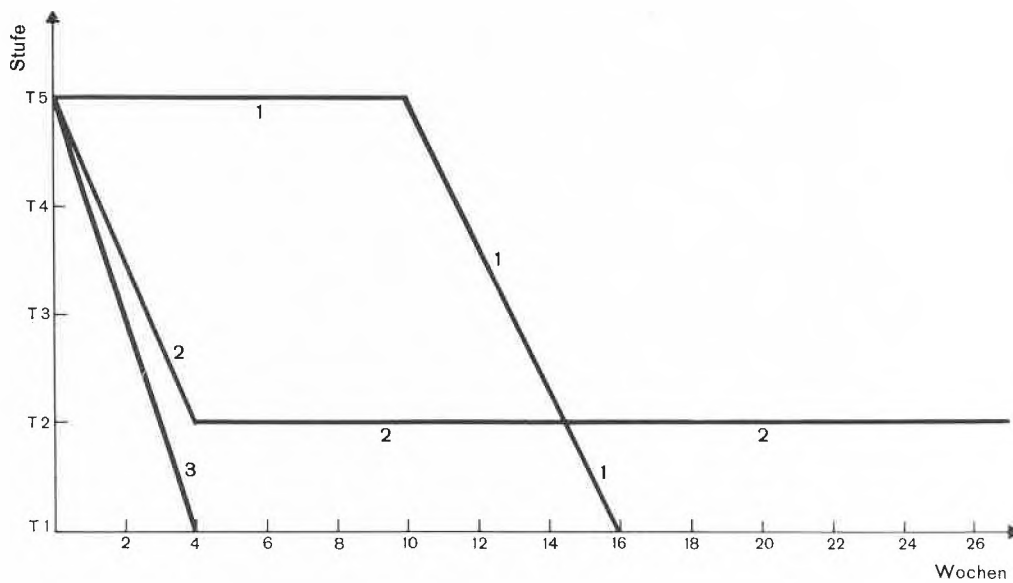


Abb. 31. Kriechstromfestigkeit als Funktion der thermischen Alterung. Einfluß von Zusatzstoffen. Alterungstemperatur 150°C

100 Teile Araldit F (CY 205) + 100 Teile Härter HY 905 + 1 Teil Beschleuniger DY 061
 1: ohne Zusatz, 2: + 400 Teile Quarzmehl K8, 3: Glaslaminat mit Glasgewebe RS 318

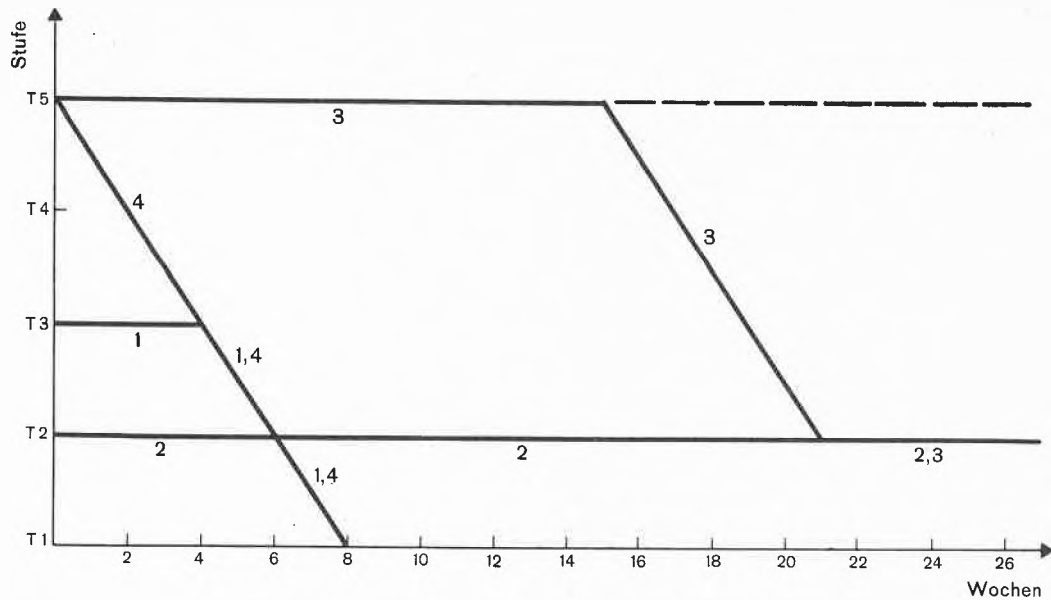


Abb. 32: Kriechstromfestigkeit als Funktion der thermischen Alterung. Einfluß von Zusatzstoffen. Alterungstemperatur 150°C

100 Teile Araldit B (CT 200) + 30 Teile Härter HT 901

- 1: ohne Zusatz,
- 2: + 200 Teile Quarzmehl K 8,
- 3: + 180 Teile Aluminiumoxydtrihydrat + 30 Teile Kreidemehl,
- 4: Glaslaminat mit Glasgewebe RS 318
- — = 3 (Alterungstemperatur = 140°C)

Die Ausführungen sollen eine Übersicht über die vielschichtigen Probleme vermitteln, welche sich beim Einsatz von Zusatzstoffen ergeben. Sie zeigen auch, wie wichtig es ist, die Zusatzstoffe für Epoxydharze mit der größten Sorgfalt auszuwählen.

Wir danken der Direktion der CIBA-Kunststoffabteilung für die wertvollen Anregungen sowie für die Genehmigung der Veröffentlichung. Ebenso sind wir verschiedenen Mitarbeitern für die Durchführung von Versuchen, insbesondere Fräulein HILLEBRAND, Herrn Dr. ERNST und Herrn Dr. HILTPOLD, zu bestem Dank verpflichtet.