

Epoxidharzsysteme, die mit zunehmendem Aushärtungsgrad und steigender Härtungstemperatur bei Raumtemperatur eine abnehmende Dichte aufweisen*

16. Mitteilung über Chemie der Epoxidharze**

Von W. FISCH, W. HOFMANN und R. SCHMID

Kunststoff-Departement der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Summary

During an investigation of various epoxide resin systems, some cases were found in which the room temperature density decreased with increasing curing temperature and increasing degree of cure. This is an effect of considerable technical interest. In one system which is described here in greater detail, the density of the cured product decreased from 1.223 to 1.202, i.e. by ca. 2%, after a 75 to 100% conversion of the epoxide group.

In other systems the density of the cured resins is independent of the curing temperature.

The unexpected behaviour of the first type of resin system can be explained in the following way:

1. When during curing the increasing glass temperature exceeds the curing temperature by a certain value, the chemical conversion comes to a standstill; it "freezes chemically". Complete curing is possible only at a temperature which is high enough and specific for each system.
2. With isothermal curing shrinkage is always found. The method mentioned initially—to deduce an increase of the chemical conversion from the change in density—is also valid for the reaction temperature.
3. The effect of decreasing room temperature density with increasing curing temperature can be explained in a purely physical manner from the pattern of the density changes during one entire curing cycle. The volume expansion of the non-cured mixture—which is due to the increased curing temperature—outweighs all contraction effects consisting of isothermal chemical and cooling shrinkage.

By means of values that can be measured readily at low temperatures it is possible to draw up diagrams from which the variation of the density at higher temperatures of the curing cycle can be estimated.

Die Dichtezunahme eines Reaktionssystems wird oft als Maß für den Verlauf einer chemischen Umsetzung ausgewertet. Besonders auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie gelangt diese Methode häufig zur Anwendung. Es finden sich zahlreiche Arbeiten über Polymerisationen, wobei die Zunahme des Polymergehaltes nur mit der Dichteänderung erfaßt wird.

Bei der Untersuchung der Härtung von Epoxidharzen wurde in gewissen Systemen festgestellt, daß im Gegensatz zu obgenanntem Verhalten die bei Raumtemperatur

gemessene Dichte mit steigender Härtungstemperatur abnimmt.

Als Beispiel seien die Versuchsergebnisse von folgender Reaktionsmischung beschrieben.

Härtungssystem A

- 100 Gewichtsteile Araldit CY 175 [epoxidiertes Acetal aus Tetrahydrobenzaldehyd und 1,1-Bis(hydroxy-methyl)-cyclohexen-3]
- 95 Gewichtsteile Härter HT 907 (Hexahydrophthal säureanhydrid)
- 12 Gewichtsteile Beschleuniger DY 065 (basischer Beschleuniger)

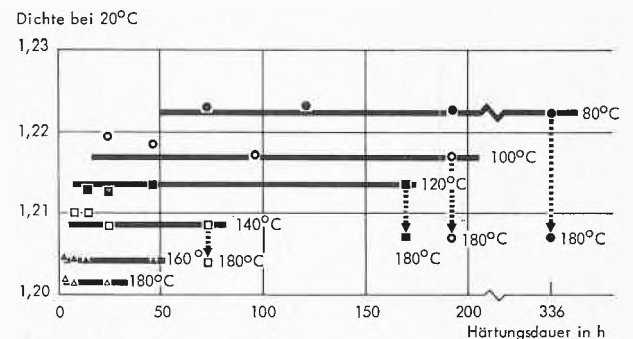


Abb. 1. Dichte bei 20°C in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und Härtungstemperatur für System A

Abb. 1 zeigt die bei Raumtemperatur gemessene Dichte in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und von der Härtungstemperatur. Für jede einzelne Reaktionstemperatur erhält man Resultate, die mit zunehmender Härtungsdauer einem konstanten Wert zustreben. Wollte man hier die eingangs erwähnte Interpretation anwenden, so müßte man in jedem Falle von einem ausgehärteten Zustand sprechen können. Mit steigender Härtungstemperatur verringert sich die Dichte gesamthaft um etwa 2%. Auch bei einer Nachbehandlung der bei einer tieferen Temperatur gehärteten Probe, 6 Stunden bei 180°C, sinkt die Dichte sehr beträchtlich (gestrichelte Linie), allerdings ohne den Wert, der bei der unmittelbaren Härtung bei 180°C erhalten wird, ganz zu erreichen. Auf Raumtemperatur bezogen entspricht dies dem Effekt eines negativen Schwundes.

* Auszugsweise Wiedergabe eines am IV. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen (September 1967) gehaltenen Vortrages.

** 15. Mitteilung: H. BATZER, Stand und Entwicklungstendenzen in der Chemie der Epoxidharze, *Kunststoffe-Plastics* 14 (1967) 77–82 und 117–21.

Zur Abklärung dieses Verhaltens wurde zunächst eine chemische Analysenmethode herangezogen. Unter Benützung des gequollenen Zustandes kann der chemische Aufbau von mit Dicarbonsäureanhydriden gehärteten Epoxidharzen analytisch vollständig geklärt werden^{1,2}.

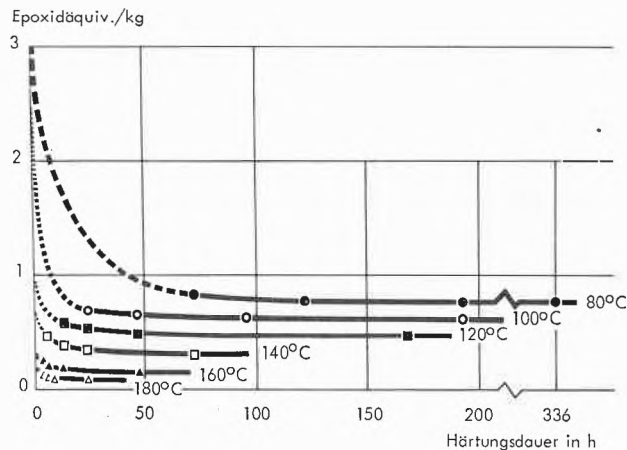


Abb. 2. Epoxidgehalt in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und Härtungstemperatur für System A

Abb. 2 gibt die Resultate dieser Methode bezüglich Bestimmung des Epoxidgruppengehaltes sämtlicher in Abb. 1 aufgeführten Proben wieder.

Auch hier nähern sich die gefundenen Meßresultate bei jeder Härtungstemperatur einem konstanten, mit zunehmender Härtungstemperatur sinkenden Wert. Der auf chemischem Wege gemessene Härtingsgrad nimmt somit, wie zu erwarten, mit steigender Reaktionstemperatur zu.

Es stellt sich nun aber eine weitere Frage. Wieso kommt die Reaktion, trotz des hohen Gehaltes an Beschleunigersubstanz, so frühzeitig, bei 80°C z. B. schon nach einem Umsatz von nur $\frac{3}{4}$ der ursprünglichen Epoxidgruppen, zu einem Stillstand?

Hierüber gibt die Umwandlungstemperatur als weiteres Maß für den Vernetzungsgrad Auskunft. Die Bestimmung dieses Meßwertes erfolgte mittels Thermoanalyse, d. h. mit einem Differential Scanning Calorimeter.

Die Resultate sind in Abb. 3 zusammengestellt. Es zeigt sich wieder dasselbe Verhalten. Bei jeder einzelnen Härtungstemperatur nähern sich die Umwandlungstemperaturen einem konstanten Wert, der stets erheblich höher liegt als die Temperatur, bei der die Härtung durchgeführt wurde. Es zeigt sich sogar, daß die Differenz dieser Temperaturen ein annähernd einheitliches Ausmaß annimmt.

Aus diesem Ergebnis läßt sich folgende Schlußfolgerung ziehen: Sobald die während der Härtung stets zunehmende Umwandlungstemperatur die Härtungstemperatur um einen bestimmten Wert übersteigt, kommt

Härtungs- temperatur t_H	Umwandlungs- temperatur t_U	$t_U - t_H$
80	136	56
100	154	54
120	171	51
140	195	55
160	211	51
180	221	41

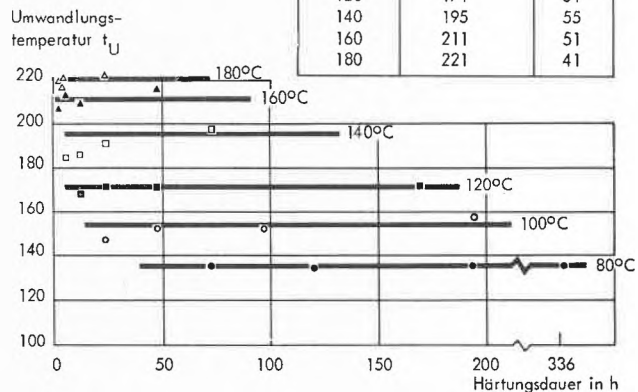


Abb. 3. Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von Härtungsdauer und Härtungstemperatur für System A

die chemische Umsetzung, unabhängig vom weiteren Andauern der isothermen Härtung, zum Stillstand. Sie «gefriert chemisch» ein. Selbst bei der Härtung bei 180°C bleibt noch ein die Fehlergrenze übersteigender Epoxidgruppengehalt. Es ist somit nicht einmal bei dieser Temperatur eine völlige Aushärtung möglich.

Zur Bestimmung des Aushärtungsgrades wurde auch die Methode der Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS herangezogen. Bei Härtungstemperaturen von 80°C und 100°C erhält man Meßwerte, die mit zunehmender Härtungsdauer ebenfalls zu einer konstanten Zahl führen. Die erhaltenen Werte liegen etwa 20°C tiefer als die mittels Differentialthermoanalyse ermittelten Umwandlungstemperaturen. Produkte, die bei höherer Härtungstemperatur gewonnen werden, ergeben bei der Messung eine größere Streuung. Dies ist insofern verständlich, als die Prüftemperatur die Härtungstemperatur zwangsläufig übersteigen muß, so daß schon während der Messung eine unkontrollierte Nachhärtung eintritt. Dieser Effekt ist bei der Bestimmung des Martens-Wertes (Temperaturanstieg rund 0,8°/min) wesentlich ausgeprägter als bei der Differentialthermoanalyse, welche dank den kleinen Probenmengen mit einer rund 20mal größeren Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt werden kann und damit über den effektiven Zustand einer unvollständigen Aushärtung einen zuverlässigeren Einblick gewährleistet.

Die hier beschriebenen chemischen Einfriereffekte wirken sich bis über den Bereich der üblichen Härtungsbedingungen (Temperatur/Zeit) aus. Bei einer Dauerbehandlung über Monate und Jahre lassen sich weitere Umsetzungen nicht völlig ausschließen. Der «chemische Einfrierpunkt» ist aber auf alle Fälle dadurch gekennzeichnet, daß hier die Härtungsgeschwindigkeiten um Größenordnungen herabgesetzt werden.

¹ W. FISCH und W. HOFMANN, *Makromol. Chem.* 54-56 (1961) 8.

² W. FISCH und W. HOFMANN, *Plastics Technol.* 7 (1961) Nr. 8, S. 28.

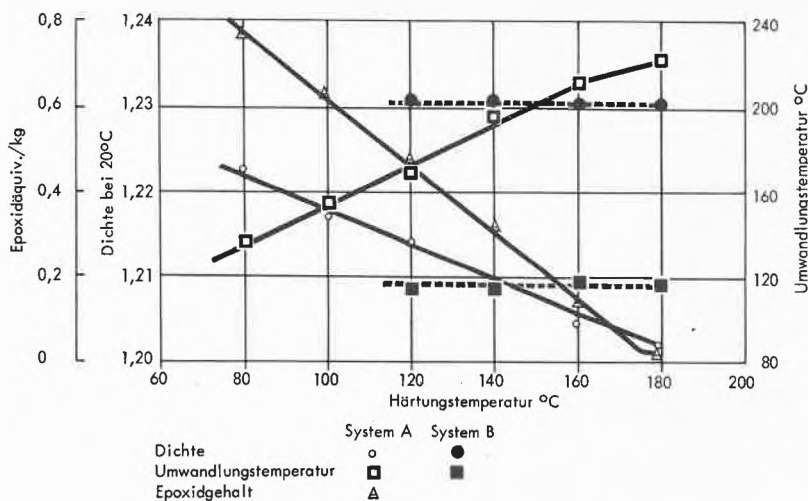


Abb. 4. Endwerte für Dichte und Umwandlungstemperatur für die Systeme A und B sowie Epoxidgehalt für System A

Die überraschenden Ergebnisse mit Harzsystem A gaben die Veranlassung, das früher bezüglich Härtungsmechanismus sehr ausführlich untersuchte System auf Basis eines festen Harzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin^{1, 2} einer neuen Kontrolle zu unterziehen.

Harzsystem B

- 100 Gewichtsteile Araldit B (festes Bisphenol-Epichlorhydrinharz, Epoxidäquivalentgewicht etwa 380)
- 30 Gewichtsteile Härter 901 (Phthalsäureanhydrid)

In Abb. 4 sind die Endwerte für die Raumtemperaturdichte und für die Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur aufgezeichnet. Im Gegensatz zum Härtungssystem A sind hier die genannten Kennzahlen von der Härtungstemperatur unabhängig.

Abb. 4 illustriert gleichzeitig die bei den einzelnen Härtungstemperaturen für das Härtungssystem A gefundenen Endwerte für Dichte, Epoxidgehalt und Umwandlungstemperatur (vgl. Abbildungen 1 bis 3). Die Meßwerte aller drei Eigenschaften zeigen im Bereich der Härtungstemperaturen von 80 bis 160°C eine annähernd lineare Beziehung. Erst bei 180°C erfolgt eine Abweichung, ein Anzeichen dafür, daß hier der Übergang zu einem von der Härtungstemperatur unabhängigen Verhalten, wie dies beim System B der Fall ist, eingeleitet wird.

In den linearen Bereichen läßt sich durch einfache mathematische Umformung ableiten, daß auch der Verlauf der Umwandlungstemperatur eine Proportionalität zur Dichte *d* aufweist:

$$\frac{\Delta d}{\Delta t_H} : \frac{\Delta t_U}{\Delta t_H} = \frac{\Delta d}{\Delta t_U} = \frac{-21 \cdot 10^{-5}}{0,93} = -23 \cdot 10^{-5}$$

Änderung der Dichte im Verlaufe eines vollständigen Härtungszyklus

Bei allen bisherigen Angaben dieser Arbeit beziehen sich die Dichtewerte stets auf Messungen bei Raumtemperatur; die Verwendbarkeit derartiger Einzelwerte ist sehr beschränkt. Man sollte den Dichteverlauf über den ganzen Härtungszyklus zur Beurteilung heranziehen. Über eine derartige Auswertung der Versuchsergebnisse

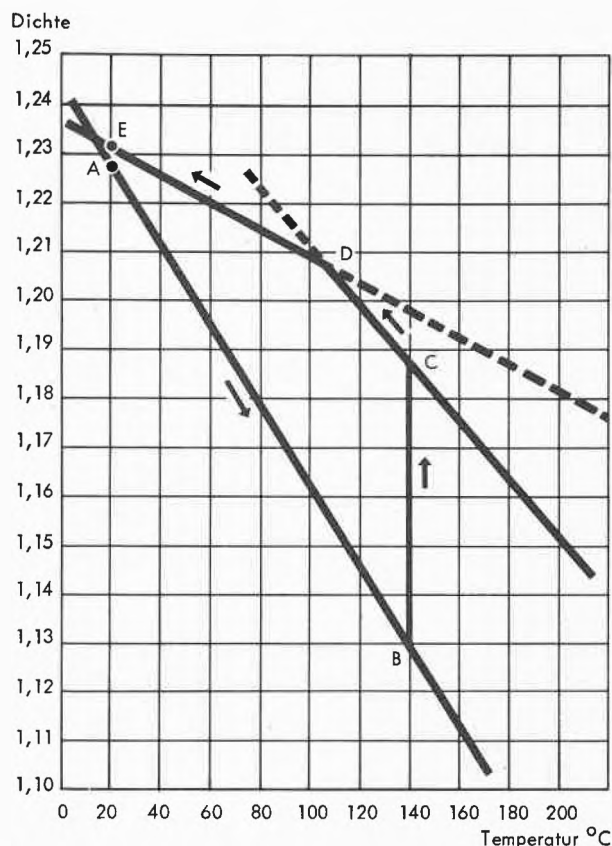


Abb. 5. Dichteänderungen im Härtungszyklus für System B

wurde bezüglich Reaktionssystem B, dem festen Bisphenolharz (Abb. 5), früher berichtet^{1, 2}.

Der Zyklus besteht aus:

- a) Dichte der ungehärteten Mischung bei Raumtemperatur als Ausgangspunkt A.
- b) Ausdehnung AB der ungehärteten Mischung beim Aufheizen zur Härtungstemperatur.
- c) Isothermer chemischer Schwund BC bei der Härtung.
- d) Kontraktion beim Abkühlen oberhalb CD und
- e) unterhalb DE der Einfriertemperatur.

Unser früherer Hinweis, daß aus diesem Schema die Dichteänderungen und der chemische Schwund für alle Härtungstemperaturen erkennbar sei, wird durch vorliegende Arbeit bestätigt. Sowohl die Dichte bei Raumtemperatur wie auch die Umwandlungstemperaturen erweisen sich beim System B als von der Härtungstemperatur unabhängig. Durch diese beiden Fixpunkte sowie durch die Dichte der ungehärteten Mischung und durch die drei Ausdehnungskoeffizienten sind die Härtungszyklen für alle Temperaturen festgelegt.

Obiges Schema gilt nicht mehr, sobald die bei Raumtemperatur gemessene Dichte von der Härtungstemperatur abhängig wird, wie dies bei dem hier beschriebenen System A der Fall ist.

In Abb. 6 werden die Meßergebnisse von Härtungszyklen bei verschiedenen Härtungstemperaturen bei System A, einem cycloaliphatischen Epoxidharz, beschrieben.

Die Umwandlungstemperatur liegt, wie früher schon angegeben, stets oberhalb der Härtungstemperatur, so daß beim Abkühlen nur ein Kontraktionskoeffizient berücksichtigt werden muß.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte der ungehärteten Mischung ist zufälligerweise genau gleich wie beim System B, dem festen Bisphenolharz und Phthalsäureanhydrid, nämlich $83 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3/\text{°C}$. Die Dichteänderung beim Abkühlen ist in beträchtlichem Ausmaße von der Härtungstemperatur abhängig; bei 80 °C gehärtet beträgt sie $32 \cdot 10^{-5}$, bei 160 °C $20 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3/\text{°C}$. Beim System B ergibt sich vergleichsweise oberhalb der Umwandlungstemperatur ein Wert von $60 \cdot 10^{-5}$ und unterhalb derselben ein solcher von $18 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3/\text{°C}$.

Im obigen Bild läßt sich erkennen, daß die einzelnen «chemischen Einfriertemperaturen» ungefähr auf einer Geraden mit der Neigung von etwa $35 \cdot 10^{-5}$ liegen. Diese unterscheidet sich nur wenig von derjenigen, welche die Abkühlungskontraktion des bei 80 °C gehärteten, chemisch eingefrorenen Produktes darstellt. Die Differenz der Neigungen dieser Geraden ist für die Abhängigkeit des isothermen chemischen Schwundes von der Härtungstemperatur mitbestimmend. Verglichen mit dem System B ist hier sowohl der absolute Wert für den isothermen chemischen Schwund wie auch dessen Temperaturabhängigkeit etwa doppelt so groß. Das ist weiter nicht überraschend, da auch der Anfangsepoxidgruppengehalt etwa doppelt so hoch ist. Erstaunlich ist jedoch, daß mit steigender Aushärtungstemperatur trotz des zunehmenden chemischen Schwundes die bei Raumtemperatur gemessene Dichte abnimmt. Für diesen Effekt sind einzig die Tatsachen verantwortlich, daß beim Abkühlen

1. nur der kleinere, unterhalb der Umwandlungstemperatur wirksame Kontraktionskoeffizient in Betracht gezogen werden muß und
2. daß dieser Kontraktionskoeffizient sich mit zunehmender Härtungstemperatur bzw. Aushärtungsgrad verkleinert.

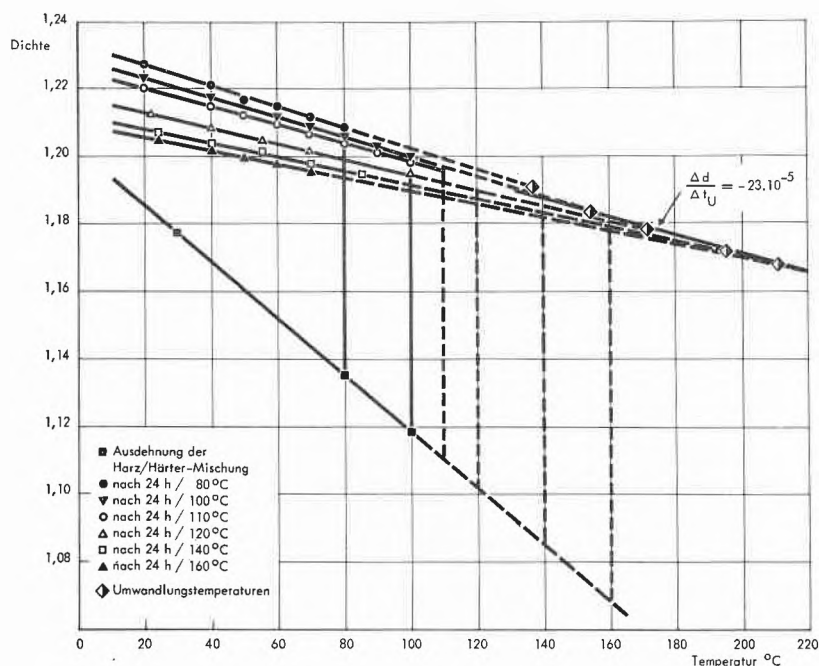


Abb. 6. Dichteänderung im Härtungszyklus bei verschiedenen Aushärtungstemperaturen für System A

Auf den gesamten Härtungszyklus bezogen wirkt sich dies in der Weise aus, daß die durch die Erhöhung der Härtungstemperatur bedingte vergrößerte Ausdehnung der ungehärteten Mischung sämtliche Kontraktionseffekte, d. h. den chemischen Schwund und die Abkühlungsschrumpfung, überwiegt.

Aus der Kurvenschar von Abb. 6 läßt sich noch eine weitere Beziehung bestätigen.

Verlängert man die einzelnen Geraden, welche die Dichteänderung beim Abkühlen der bei den verschiedenen Härtungstemperaturen gewonnenen Produkte ange-

ben, bis zu den entsprechenden mit der Differentialanalyse gemessenen Umwandlungstemperaturen, so erhält man Punkte, die auf einer Geraden mit der Neigung $-23 \cdot 10^{-5}$ liegen. Das entspricht genau dem auf S. 228 berechneten Wert von $\frac{\Delta d}{\Delta t_U}$.

Es ist somit im Prinzip auch hier möglich, mit Hilfe von bei niedrigen Temperaturen leicht zugänglichen Meßwerten ein für alle Temperaturen gültiges Schema aufzustellen, das den Dichteverlauf im Härtungszyklus bei höheren Temperaturen abschätzen läßt.