

---

**Eingangskontrolle von gefüllten und  
ungefüllten B-Stage Epoxidharzsystemen**

**Diplomarbeit**

von

**Wamen Nana Elisabeth**

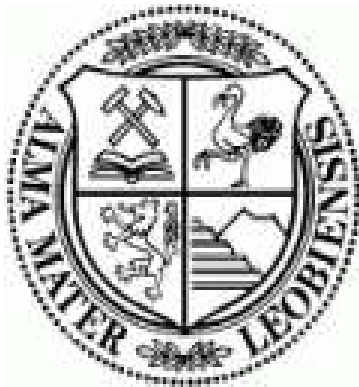
erstellt an der

**Austria Technologie & Systemtechnik AG (AT&S)**

eingereicht am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der**

**Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben**



[www.ats.net](http://www.ats.net)

Betreuung: Dipl.-Ing. Klaus Tomaschitz

Begutachtung: O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang

Leoben, März 2007

## Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich beim Vorstand des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold Lang, für die Begutachtung meiner Diplomarbeit.

Weiters möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing Klaus Tomaschitz der Firma AT&S für die permanente Betreuung und Hilfestellung bei der Durchführung der vorliegenden Diplomarbeit bedanken.

Ich bedanke mich bei meinem geschätzten Mann und meiner lieben Tochter Tchakam Tchouakou Erika Maeva de Marer, die durch ihre Unterstützung und ihren Rückhalt einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Meiner Herkunftsfamilie danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung während dieser Arbeit.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Bekannten für ihre Unterstützung während meines Studiums .

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden mittels Thermoanalyse (DSC und TMA) und Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) Untersuchungen an Prepregs gemacht. Es galt herauszufinden, ob ein Zusammenhang zwischen Lagerdauer und Reaktionskinetik besteht, und es sollte ein Rechenmodell entwickelt werden, mit dem eine Vorhersage über die weitere Verwendung des Materials getroffen werden kann.

Die DSC-Untersuchungen wurden dynamisch bei verschiedenen Aufheizraten (10, 15 und 20°C/min) durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben einen Zusammenhang zwischen dem Schmelzpeak  $P_1$ , dem Nebenpeak  $P_2$  und dem exothermen Peak  $P_3$  über den Untersuchungszeitraum. Mit andauernder Lagerzeit verschieben sich die Peaks zu höheren Temperaturen. Mit Hilfe des Programms „Modellfreie Kinetik“ konnte eine Vorhersage über den Vernetzungsgrad getroffen werden. Es wurde dabei keine Veränderung des Vernetzungsgrades mit der Lagerzeit festgestellt.

Die TMA-Untersuchungen zeigen, dass sich die Viskosität mit dem Umsatz bei der Aushärtung von Prepreg vergrößert. Da erkennt man im Temperaturbereich zwischen 55 und 105 °C eine exotherme Reaktion. Es wurde keine Veränderung der errechneten Gelierzeiten mit der Lagerzeit festgestellt. Die Ergebnisse der Gelierzeiten stimmen mit der Praxis überein.

Neben der durchgeführten thermischen Analyse wurde im Zuge dieser Arbeit eine dynamisch-mechanische Analyse mit einem Platte-Platte-Viskosimeter unter dynamischen Bedingungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Gelierpunkt für das halogenreduzierte Prepreg nach dem Monat Dezember sinkt, für das halogenierte Prepreg dagegen steigt. Das Viskositätsminimum des Prepregs steigt mit andauernder Lagerzeit.

Zum Abschluss dieser Diplomarbeit konnte keine Aussage darüber getroffen werden, ob das Material nach dem Verfallsdatum noch verwendbar ist, da der Untersuchungszeitraum dafür nicht ausreichte.

## Abstract

In course of this diploma thesis the thermal analysis (DSC and TMA) and the thermo-mechanical analysis (DMA) for the prepreg materials were carried out. These investigations were done to find the dependency between the time of storage and the reaction kinetics and also to develop a calculation model, which can predict the further usage of the material.

The DSC investigations were done in dynamic mode with different heating rates (10, 15 and 20°C/min). These investigations show the relationship between the melt peak  $P_1$ , the additional peak  $P_2$  and the exothermic peak  $P_3$  with respect to the storage time. With continuous storage time these peaks shift to the higher temperatures. With the help of "Modellfreie Kinetik" program, the degree of crosslinking was predicted. Thereby no change in degree of crosslinking with the storage time was determined.

The TMA investigations show that the viscosity increases with the increasing amount of curing of the prepreg. One can identify the exothermic reaction in the temperature range between 55 °C to 105 °C. No change of the calculated gel time with the storage time was determined. The result of the calculated gel time agrees well with the practical one.

In this work nearby the thermal analysis, dynamic mechanical analyses were done with the help of the plate-plate viscometer under the dynamic condition. The investigations show that the gel point of the halogen reduced prepreg drops after the month of December where as in halogenated prepreg it increases. The viscosity minimum of the prepreg increases with continues storage time.

To the conclusion of this diploma thesis we could not say whether the material is still usable after the expiration date, since the investigation period for that was not sufficient.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	2
<b>2. GRUNDLAGEN</b>	<b>3</b>
2.1 Chemismus und Werkstoffformulierung der Epoxidharze	3
2.2 Härtung von Epoxidharzen	4
2.2.1 Aminhärtung	4
2.2.2 Härtung mit Phenolen	5
2.3 Füllstoffe	6
2.4 Flexibilisatoren	7
2.5 Halogenreduzierte Prepreg	8
2.6 Prüfung von Epoxidharz	9
2.6.1 Differential Scanning Calorimetry	9
2.6.2 Reaktionskinetik	11
2.6.3 Die Glasübergangstemperatur	12
2.6.4 Basislinien	13
2.6.5 Thermomechanische Analyse	14
2.6.6 Ausdehnungskoeffizient	15
2.6.7 Gelierzeitmessung	16
2.6.8 Dynamisch-mechanische Analyse	16
2.6.9 Viskositätsmessung	17
2.6.10 Ermitteln des Gelpunkts mit Methode des komplexen Schubmoduls	19
<b>3. EXPERIMENTELLES</b>	<b>22</b>
3.1 Untersuchte Materialien	22

---

---

<b>3.2</b>	<b>Differential Scanning Calorimetry</b>	<b>23</b>
3.2.1	Probenvorbereitung	23
3.2.2	Gerätebeschreibung und Versuchsdurchführung	23
3.2.3	Messprogramme	25
3.2.4	Auswertung der DSC-Messungen	27
<b>3.3</b>	<b>Thermomechanische Analyse(TMA)</b>	<b>27</b>
3.3.1	Probenvorbereitung	28
3.3.2	Gerätebeschreibung und Versuchsdurchführung	28
3.3.3	Messprogramme	29
3.3.4	Auswertung der TMA-Messungen	29
<b>3.4</b>	<b>Viskositätsmessung mit der dynamisch-mechanischen Analyse</b>	<b>30</b>
3.4.1	Vorbereitung der Proben	30
3.4.2	Gerätebeschreibung und Versuchsdurchführung	30
3.4.3	Messprogramm	32
3.4.4	Auswertung der DMA-Messungen	32
<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Messung mit der Differential Scanning Calorimetry</b>	<b>33</b>
4.1.1	Untersuchung des Reaktionsvorganges	33
<b>4.2</b>	<b>Messung mit der dynamisch-mechanischen Analyse</b>	<b>46</b>
4.2.1	Rheologische Untersuchung	46
<b>4.3</b>	<b>Messung mit der thermomechanische Analyse (TMA)</b>	<b>51</b>
4.3.1	Untersuchung des Reaktionsvorganges	51
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>58</b>
<b>6.</b>	<b>GERÄTELISTE</b>	<b>61</b>
<b>7.</b>	<b>VERWENDETE SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN</b>	<b>62</b>
<b>8.</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>64</b>

---

---

<b>9. ANHANG</b>	<b>66</b>
<b>9.1 DSC-Ergebnisse</b>	<b>66</b>
<b>9.2 TMA-Ergebnisse</b>	<b>70</b>
<b>9.3 DMA-Ergebnisse</b>	<b>74</b>

---

# 1. Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Einleitung

Die Epoxidharze sind an der jährlich hergestellten Duromermenge von etwa 20 Millionen Tonnen mit etwa 10% beteiligt. Sie haben besonders als Klebstoffe, Matrixwerkstoffe für Faser-Kunststoff-Verbunde, Gießharze, Werkzeugharze und Lackrohstoffe eine hervorragende technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt, die eine weitere intensive wissenschaftliche Bearbeitung dieser Werkstoffgruppe rechtfertigt [1].

Auf Grund ihrer Chemie und der verschiedenen Methoden ihrer Vernetzung bieten Epoxidharze herausragende Eigenschaften, die in vielen technischen Anwendungen genutzt werden. Von der Elektrotechnik spannt sich das Band über Elektronik, Oberflächentechnik, Klebetechnik bis hin zu hochtechnologischen Composites für Luft- und Raumfahrt.

In der Elektro- und Elektronikindustrie werden Epoxidharze seit Jahrzehnten eingesetzt. Als Isolationswerkstoffe haben sie sich in der Hoch- und Mittelspannung wie auch als Umhüllungssysteme für Elektronik-Bauteile bestens bewährt. Die ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften, hervorragende chemische und thermische Beständigkeit sowie die leichte Verarbeitbarkeit sind die Gründe für den weit verbreiteten Einsatz dieser Kunststoffe [1].

Die Weiterentwicklung der Epoxidharze wird dabei auf mehreren Gebiete vorangetrieben. Zum einen sind aus ökonomischen Gründen nicht alle Ausgangsprodukte und Synthesewege nutzbar, zum anderen müssen alle neu entwickelten Harze, Härter und Beschleuniger auf ihr toxikologisches Potential hin untersucht werden, was insbesondere in den letzten Jahren zur Aufgabe einiger viel versprechender Projekte geführt hat.

Nicht nur bei der Betrachtung von Beschichtungsprozessen, sondern auch bei der Formulierung von Beschichtungsstoffen stehen Anforderungen der Umweltverträglichkeit im Vordergrund.



Betrachten wir die sogenannten „gefährlichen Inhaltstoffe“, so sind hier die 2006 in Kraft tretenden EG-Richtlinien WEEE (Waste from Electric and Electronic Equipment) und RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) oder auch die seit 2003 gültige ELV Richtlinie (End of Live Vehicles) die zu Grunde liegenden Regelwerke, die bezüglich der Inhaltstoffe oder der sich ändernden Prozesse berücksichtigt werden müssen.

Die Schrottkosten bei AT&S haben sich von 1999 bis 2006 verdoppelt. Nach dem Verfallsdatum - zwei Monate für halogenreduzierten und drei Monate für halogenierten Prepreg - darf das Material nicht weiter verwendet werden. Das ergibt einen Verlust von mehr als 30000 € im Jahr.

Die Bleifrei-EU-Richtlinie 2002/95/EWG (RoHS) verbietet die Verwendung von Blei in elektronischen Geräten. Die Auswirkungen der Bleifreitechnologie haben Einfluss auf das Basismaterial.

### **1.2 Zielsetzung**

Mit Hilfe der Thermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry und Thermomechanische Analyse) und der dynamisch-mechanischen Analyse soll eine einfache Prüfmethode gefunden werden, um die Shelflife von gefüllten und ungefüllten B-Stage Epoxidharzsystemen (Prepreg für die Herstellung von mehrlagigen Leiterplatten) mit unterschiedlichen Eigenschaften zu charakterisieren.

Es gilt herauszufinden, ob ein Zusammenhang zwischen Lagerdauer und der Reaktionskinetik besteht und ein Rechenmodell entwickelt werden kann, mit dem eine Vorhersage über die weitere Verarbeitbarkeit des Materials getroffen werden kann.

.

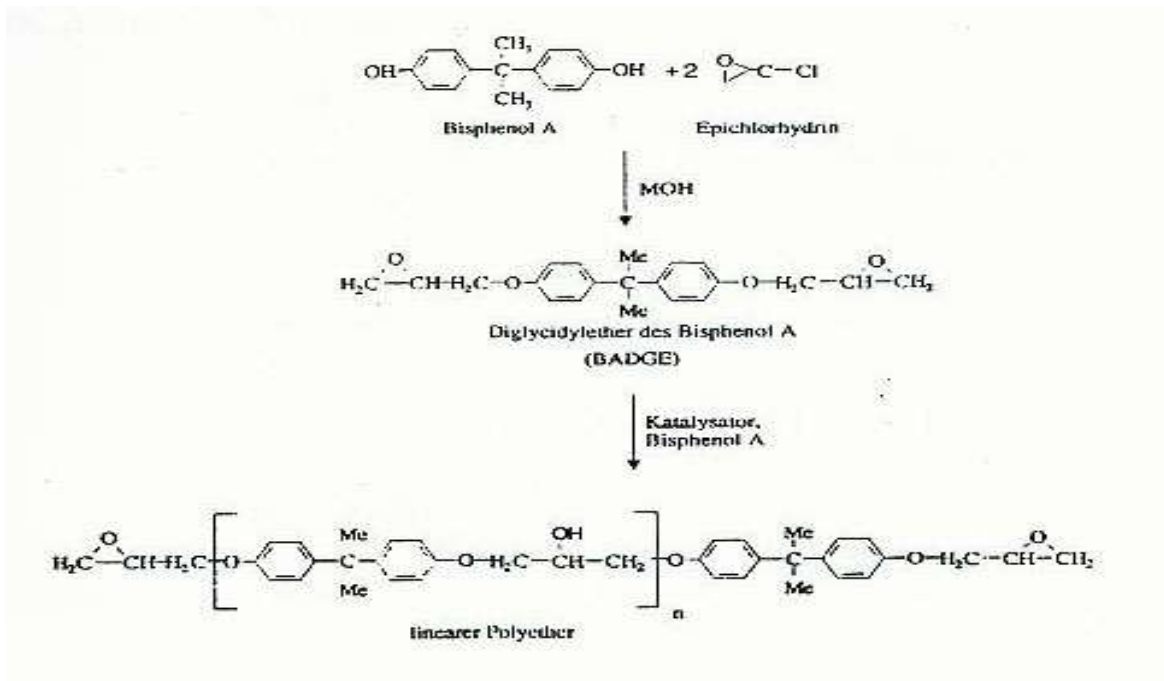
## 2. Grundlagen

### 2.1 Chemismus und Werkstoffformulierung der Epoxidharze

Der Ausdruck „Epoxidharze“ wird sowohl für ausgehärtete Harze als auch für Präpolymere verwendet.

Bei Epoxidharzen handelt es sich um Verbindungen, die eine oder mehrere sehr reaktionsfähige, endständige Epoxidgruppen enthalten.

Etwa 85% der zur Zeit verwendeten Epoxidharze [2] basieren auf Bisphenol-A und Epichlorhydrin. In Abb. 2.1 ist der Chemismus zur Herstellung eines Bisphenol-A-Harzes dargestellt, wobei als Zwischenstufe der Diglycidylether des Bisphenol A [2,2-Bis-[4-(2,3-epoxypropoxy)-phenyl]-propan] formuliert ist [3].



**Abb. 2.1:** Chemismus der Bildungsreaktion von Diglycidether bei der Herstellung flüssiger Harze [3]

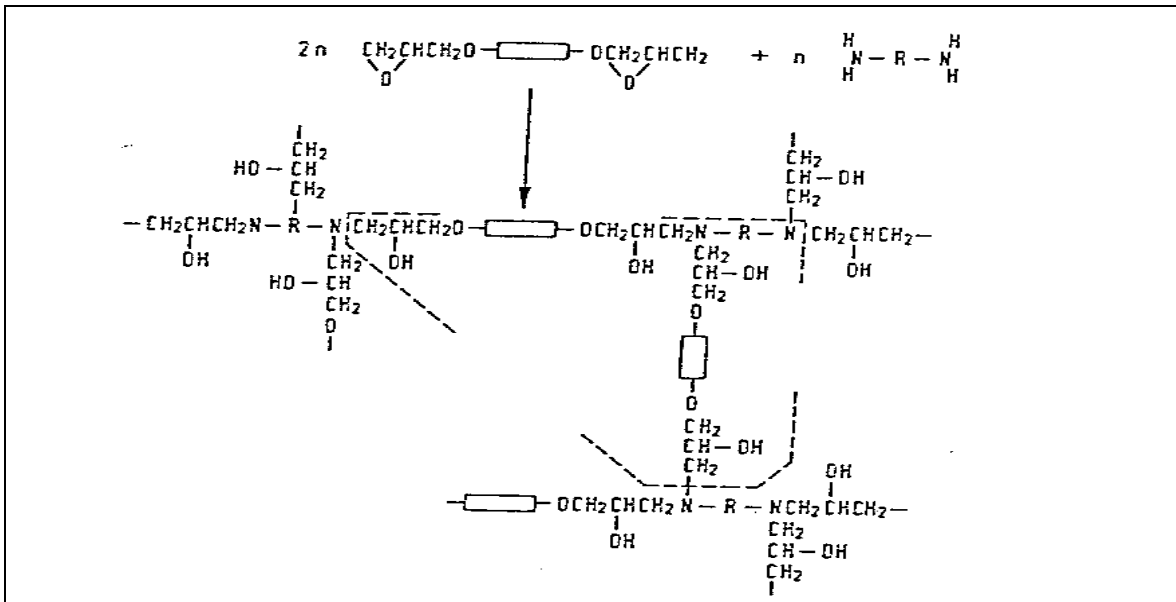
## 2.2 Härtung von Epoxidharzen

Die Monomere werden bei der Härtung in eine unschmelzbare, dreidimensionale vernetzte Struktur überführt. Die hohe Reaktivität der Epoxidgruppe ermöglicht deren Umsetzung vor allem mit wasserstoffaktiven Verbindungen sowie mit Säureanhydriden. Die Wahl der Härter beeinflusst die chemische Struktur und die Vernetzungsdichte und damit die gewünschten Formteileigenschaften. Je nach Einsatzgebiet werden Epoxidharz kalt, z.B. mit aliphatischen polyfunktionellen Aminen, oder heiß, z.B. mit Anhydriden oder aromatischen Aminen, gehärtet.

Aus der Vielfalt der Härter, die in [4, 5] näher beschrieben sind, sollen hier die in der Firma AT&S am häufigsten verwendeten Härter näher erläutert werden, nämlich Härter auf Basis von Aminen und Phenolen.

### 2.2.1 Aminhärtung

Durch Addition von Diaminen (m-Phenylendiamin) an BADGE werden Polymere mit Ätherbrücken und tertiären Aminogruppen gebildet, wobei Stickstoffatome die Vernetzungsstelle bilden. Auf 2 mol Diepoxid wird 1 mol primäres Amin gesetzt.



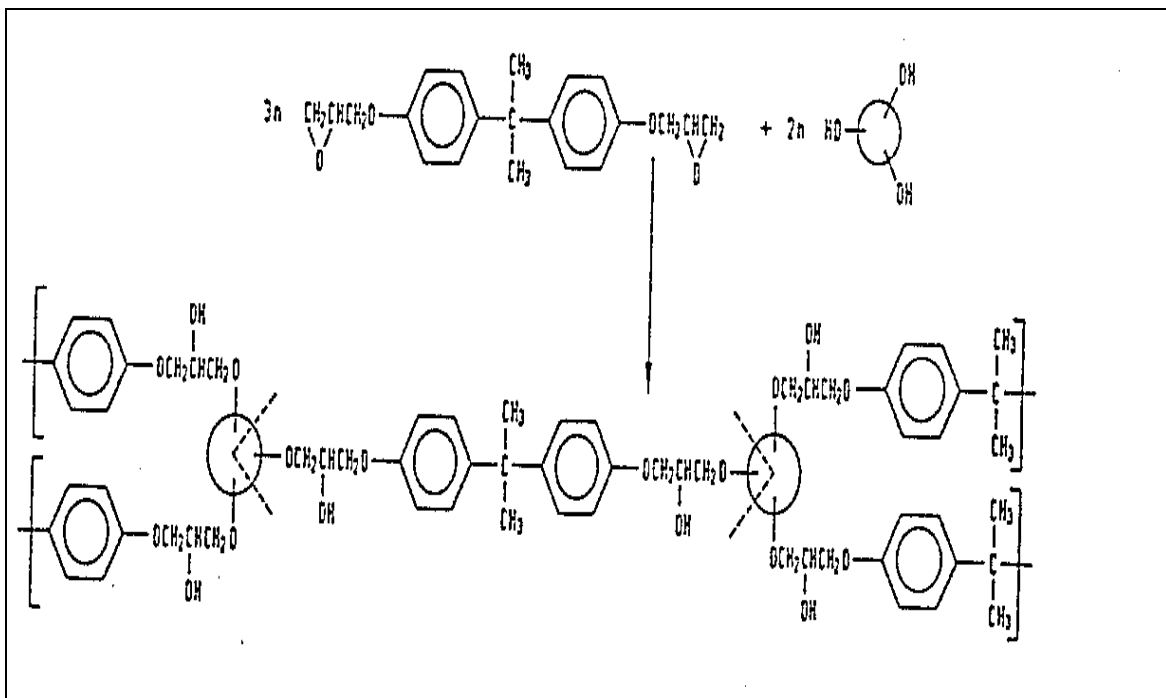
**Abb. 2.2:** Netzwerkschema für reines Bisphenol A Diglycidylether, vernetzt mit diprimärem Amin [4]

Der mittlere Abstand zwischen den Vernetzungsstellen ist größer als bei der Vernetzung mit Anhydriden, und die aliphatischen Zwischensegmente, welche sich bei der Polyaddition bilden, weisen bei Raumtemperatur eine höhere Beweglichkeit auf.

Die Härtung mit Dicyandiamid führt ebenfalls zu Netzwerken mit tertiärem Amin und zu beweglichen Zwischensegmenten.

### 2.2.2 Härtung mit Phenolen

Ähnliche Netzwerke ergeben sich bei Vernetzung mit Polyphenolen. Es resultieren aromatische Polyäther, bei welchen fünfgliedrige aliphatische Zwischensegmente regelmäßig mit Aromaten alternieren.



**Abb. 2.3:** Netzwerkschema für reinen Bisphenol A Diglycidylether (BADGE), vernetzt mit einem Triphenol [4]

Wie bei der Aminhärtung weisen die aliphatische Zwischensegmente bei Raumtemperatur eine höhere Beweglichkeit auf. Der aromatische Kern des Polyphenols repräsentiert die Vernetzungsstelle. Die dreiwertigen einkernigen Polyphenole führen zu vergleichsweise geringer Vernetzungsdichte.

Eine mit der Phenolhärtung vergleichbare Netzwerkstruktur bildet sich bei der Vernetzung mit Polycarbonsäuren. Die durch die Additionsreaktion entstehenden aliphatischen Brückensegmente unterscheiden sich von den nicht-aliphatischen Brückensegmenten nur durch eine Estergruppe anstelle des Äthersauerstoffs.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass es neben der Aminhärtung und der Härtung mit Phenolen noch die Anhydridhärtung und die kationisch härtenden Epoxidharze gibt.

Die Härtung mit Anhydriden erfolgt bei Temperaturen von  $T=60^{\circ}\text{C}$ . Nach einer Nachhärtungsphase bei einer Temperatur von  $T=140^{\circ}\text{C}$  weisen die Formstoffe eine sehr gute Kurzzeit- und Langzeittemperaturbeständigkeit sowie ausgezeichnete mechanische und elektrische Eigenschaften auf.

Die kationisch- oder anionisch-initiierte Homopolymerisation von Epoxidharzen unterscheidet sich von den herkömmlich vernetzenden Systemen grundsätzlich dadurch, dass die Epoxidgruppe nicht mit einem anderen Partner, sondern mit sich selbst reagiert. Es entsteht ein über Ethergruppen vernetzter Duroplast.

### **2.3 Füllstoffe**

Die Bedeutung der mineralischen Füllstoffe hat sich im Laufe der Zeit geändert. Zu Beginn wurden sie hauptsächlich zur Verbilligung des Materials beigegeben. Heute werden mit ihrer Hilfe die Epoxidharze gezielt modifiziert. Im Allgemeinen erhöhen Füllstoffe die Wärmeleitfähigkeit und verringern die Schwindung. Weiters erhöhen sie die Dichte, das Elastizitätsmodul, die Druck- und Biegefestigkeit sowie die Härte der Ep-Harze. Außerdem wird durch Füllstoffe die Formbeständigkeit in der Wärme, die Oberflächengüte und je nach Füllstoffsorte das antistatische Verhalten verbessert [5].

Füllstoffe unterscheiden sich grundsätzlich voneinander durch ihren chemischen Aufbau sowie ihre Kornform, Korngröße und Korngrößenverteilung.

Die Auswahl der Füllstoffe wird durch Betrachtung von vier Faktoren, die ihre Wirksamkeit beeinflussen, getroffen.

Dies sind das Verhältnis von der größten zur kleinsten Abmessung („aspect ratio“), die spezifische Oberfläche, die Korngrößenverteilung und die Oberflächenenergie [6].

Epoxidharze in der elektrischen Isoliertechnik werden vorzugsweise mit silikatischen Füllstoffen gefüllt, am häufigsten mit Quarzmehlen. Besonders vorteilhaft für die Verarbeitbarkeit von Gießharzen ist die Verringerung der freiwerdenden Wärme durch den Einsatz von Füllstoffen. Die Abriebfestigkeit und Druckfestigkeit der ausgehärteten Epoxidharze werden durch Füllung mit Quarzmehlen ebenso verbessert wie die elektrische Isolierfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit.

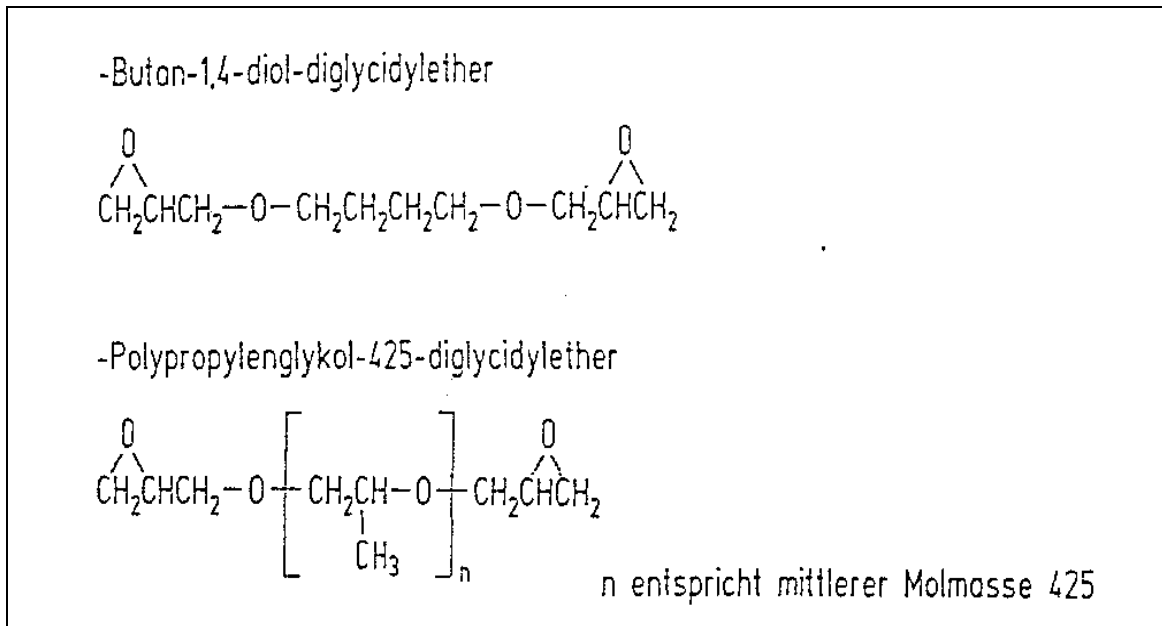
Als Flammhemmer können Alumina (Al-oxid)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Antimon Sb und Antimon-Verbindungen (wobei Antimon und Antimon-Verbindungen verboten sind) sowie Schwefel (Rot) und Schwefel-Verbindungen verwendet werden.

## 2.4 Flexibilisatoren

Als Flexibilisatoren sind Harze zu bezeichnen, deren funktionelle Gruppen im Molekül im weiten Abstand über vornehmlich aliphatische Strukturelemente miteinander verbunden sind. Auf dem Harzgebiet ist Polypropylenglykol(425)-diglycidylether ein charakteristischer Vertreter. Die Abb. 2.4 zeigt die Struktur dieses klassischen Flexibilisators zusammen mit dem vor allem als Reaktivverdünner eingesetzten und toxikologisch fragwürdigen Butan-1,4,-Diol-diglycidylether. Flexibilisierungen werden aber vorzugsweise über Härterstrukturen herbeigeführt, so beispielsweise über Oligoester und Oligoetherester mit endständigen Carboxylgruppen oder über Amine mit nur zwei aktiven NH-Gruppierungen (Primäre Monoamine, Bis-sekundäre Amine).

Beide Strukturtypen bewirken lediglich einen kettenartigen Aufbau des Makromoleküls. Bei angestrebtem Netzwerkaufbau darf also nur ein Teil der Härteräquivalenzen durch solche flexibilisierende Härter ersetzt werden.

Weitere Flexibilisierungsmöglichkeiten liegen im Einbau von Polyaminoamidharzen, Fettsäurediaminen, Polysulfiden und Polyurethan-Elastomeren [1].



**Abb. 2.4:** Struktur typischer Flexibilisatoren und Reaktivverdünner [1]

## 2.5 Halogenreduzierte Prepreg

Als Halogene bezeichnet man die Elemente Fluor F, Chlor Cl, Brom Br und Jod I. Diese können in elementarer Form vorliegen (Fluor-, Clorgas, flüssiges brom, Jodkristalle), als Anionen (Fluoride, Chloride z.B. in Salzsäure und Kochsalz, Bromide, Jodide) oder als Bestandteil von organischen Verbindungen (PTFE, Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe, PCB's, Chloroform, TBBA, etc.).

Halogene können in der Elektronik an verschiedenen Stellen auftreten:

- Kunststoffe mit organisch gebundenem Brom als Flammschutzmittel
- Chlororganische Verbindungen in Flussmitteln
- Chlorhaltige Rückstände aus der Zersetzung der Flussmittel beim Löten
- Usw.

Diese Auflistung lässt erahnen, dass das Halogenverbot sich nicht gleichermaßen auf alle halogenhaltigen Bestandteile bezieht. Vielmehr beschränkt sich das Verbot auf bromierte organische Verbindungen, die als besonders gefährlich eingestuft werden.

Die halogenhaltigen Flammschutzmittel in Leiterplatten enthalten jedoch keine Biphenyle oder Diphenylether. So gesehen ist die Leiterplatte seit jeher frei von diesen Stoffen im Sinne der RoHS. Von Seiten der RoHS existieren also keine Einschränkungen bei der Verwendung des herkömmlichen Basismaterials.

Wenn auch der Trend zu der Verwendung von halogenreduzierten Materialien zu erkennen ist, ergibt sich für Multilayer das Handikap, dass die verwendeten Prepregs, wie alle anderen Multilayermaterialien auch, eine begrenzte Haltbarkeitsdauer haben und somit die Lagerhalterung dieser Prepregs bei nur sporadisch auftretendem Bedarf kritisch ist.

Es wäre aus diesen Gründen wünschenswert, wenn der Anteil von halogenreduzierten Materialien sich etwas rascher nach oben entwickeln würde.

## **2.6 Prüfung von Epoxidharz**

### **2.6.1 Differential Scanning Calorimetry**

Der Wärmestrom, eigentlich eine Wärmeleistung, hat im SI-System die Einheit Watt bzw. Milliwatt. Durch Integration des Wärmestroms über die Zeit erhält man den Wärmeumsatz oder die Enthalpieänderung einer Probe in mJ. DSC-Messungen werden meistens mit einem dynamischen Temperaturprogramm durchgeführt, mit dem ein interessierender Temperaturbereich überstrichen wird.

Daneben sind aber auch Messungen bei konstanter Temperatur (isotherm) üblich. Die Hauptanwendungen der DSC liegen in der Bestimmung der spezifischen Wärme, der thermischen Effekte, der Reinheit, der Polymorphie, der Glasumwandlung, der Oxidationsstabilität, der chemischen Reaktionen, der Reaktionskinetik, des Schmelzverhaltens und der Kristallisation. Der Nachteil von isothermen Messungen ist, dass die Vernetzungsreaktion möglicherweise nicht vollständig abläuft und so eine zu kleine Gesamtenthalpie der Vernetzungs- und Aushärtungsreaktion bestimmt wird [7].

Damit eine Fläche auf der DSC-Kurve einem Wärmeumsatz entspricht, muss die Kurve gegen die Zeit aufgetragen werden (Wärmemenge = Wärmestrom mal Zeit).



Um aber bei dynamischen Messungen auch die Temperaturinformation anzugeben, wird üblicherweise eine zeitproportionale Temperatur auf die Abszisse angegeben. Es kann sich dabei allerdings nicht um die Probetemperatur handeln, da diese ja z.B. beim Schmelzen einer Reinsubstanz konstant bleibt, sondern es ist, je nach Hersteller, die aus Starttemperatur und Heizgeschwindigkeit errechnete Programmtemperatur oder die Temperatur der inerten Referenz [7].

Der Unterschied zwischen der Probetemperatur und der auf der Abszisse dargestellten Temperatur ist bedingt durch den Wärmewiderstand gemäß dem Ohm'schen Gesetz, weshalb er dem Produkt von Wärmestrom (DSC-Signal) und Wärmewiderstand entspricht [7].

Es haben sich hauptsächlich zwei Messprinzipien durchgesetzt:

- Leistungskompensations-DSC
- Wärmestrom-DSC.

Die Leistungskompensation nach DIN, nämlich die „Dynamische Differenz-Leistungskalorimetrie“ (DDLK) genannte Messanordnung, wurde 1963 von Watson O'Neill erfunden. Die Probemessstelle und die Vergleichs-(Referenz-)Messstelle verfügen über je einen Temperaturfühler und eine Heizvorrichtung. Die beiden Seiten werden durch getrennte Regler so mit Heizleistung versorgt, dass ihre Temperatur einem gewünschten Temperaturprogramm folgt. Die Leistungsaufnahme bzw. -abgabe der Probe wird dabei durch äquivalentes Vergrößern oder Vermindern der Heizleistung eines Differenzheizkreise kompensiert [8]. Der dazu notwendige Heizleistungsunterschied wird in eine proportionale elektrische Spannung umgewandelt, welche ihrerseits dem Wärmestrom zur Probe proportional ist. Um ein gutes Abköhlverhalten zu gewährleisten, wird die Umgebung der beiden Messstellen mittels Thermostat auf z.B. 20°C gehalten. Naturgemäß steigt die durch Strahlung, Konvektion und Leitung an die Umgebung abgegebene Heizleistung mit steigender Temperatur sehr stark an [9].

Schon geringfügige Unterschiede der Wärmeabgabe führen dabei zu einem merklich veränderten Leistungsbedarf und damit zu einer Drift der Blindkurve [9].

Die Wärmestrommessung nach DIN51005 erfolgt durch die schon 1955 von Borsma beschriebene Messanordnung, die so genannte Dynamische Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DDWK).

Hier handelt es sich um eine Zwillingsanordnung von Probe und Vergleichsmessstelle in einem einzigen Ofenkörper. Der Wärmestrom fließt vom Ofen über einen definierten Wärmewiderstand zur Probeseite bzw. zur Referenzseite. Die treibende Kraft für den Wärmestrom ist der Temperaturunterschied über dem Wärmewiderstand. Der Wärmestrom zur Probe selbst entspricht dem Unterschied der beiden Wärmeströme. Bei der Wärmestrom-DSC ist der zur Messung des Wärmestroms verwendete Wärmewiderstand temperaturabhängig. In mikroprozessor-gesteuerten Geräten wird diese Temperaturabhängigkeit vom Auswerteprogramm automatisch kompensiert [9].

### 2.6.2 Reaktionskinetik

Bei der Vernetzung von Epoxidharzen handelt es sich um eine exotherme Reaktion, d.h., es wird Wärme frei. Die Vernetzungsgeschwindigkeit  $\frac{d\alpha}{dt}$  hängt einerseits von der Temperatur  $T$  und andererseits vom Vernetzungsgrad  $\alpha$  ab [9].

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha) \quad (2.1)$$

Als Maß für  $\alpha$  wird dabei der Umsatz der Polymerisationsreaktion der Epoxidgruppen betrachtet. Die Abhängigkeit von der Temperatur erklärt sich dadurch, dass die Reaktion eine Aktivierungsenergie benötigt, um in Gang zu kommen. Es ist offensichtlich, dass bei höheren Temperaturen diese Energie schneller aufgebracht wird als bei niedrigeren.

Die Vernetzungsgeschwindigkeit hängt vom Vernetzungsgrad in der Weise ab, dass es für eine funktionelle Gruppe umso schwieriger ist, einen geeigneten Bindungspartner zu finden, je höher der Vernetzungsgrad ist.

Kamal [10] hat eine Gleichung (Gl.2.2) entwickelt, die die Vernetzungsgeschwindigkeit als Funktion der oben angeführten Einflussgrößen beschreibt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.2)$$

Dabei gilt

$$K_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right) \quad (2.3)$$

und

$$K_2 = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{T}\right) \quad (2.4)$$

Hierbei gilt:

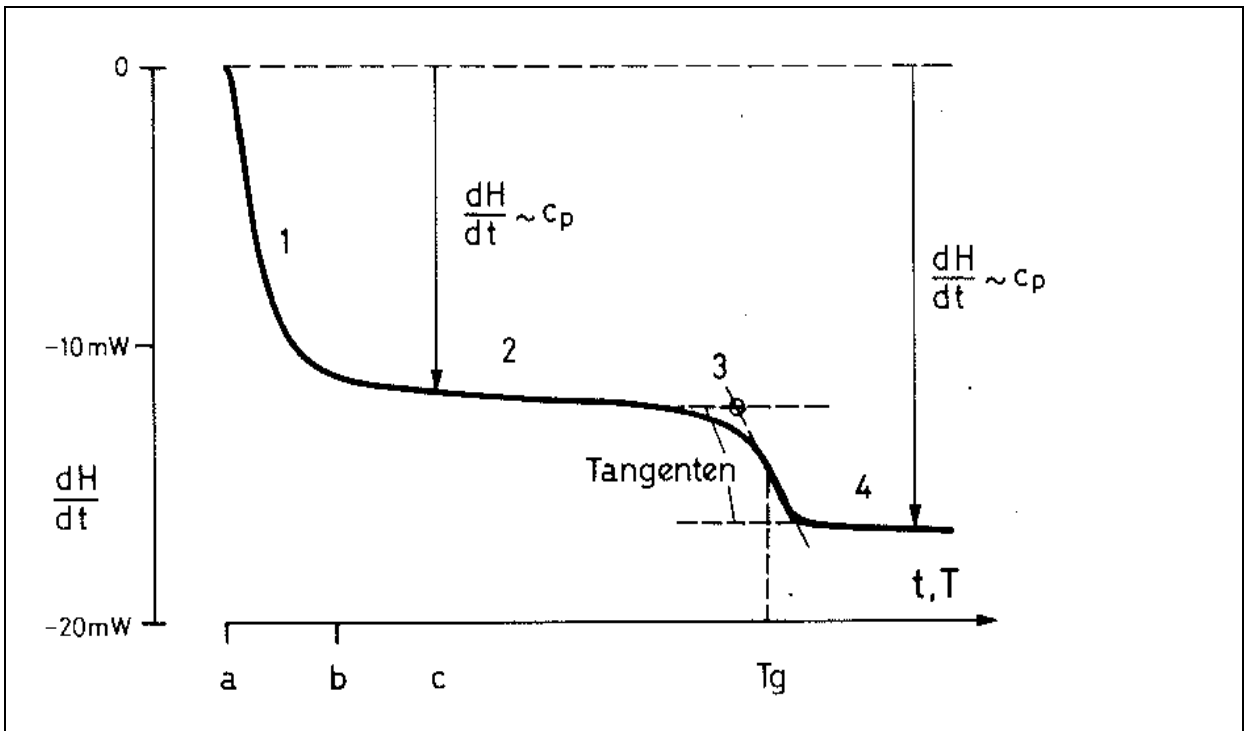
- $\alpha$         Umsatz
- $k_1, k_2$     Arrheniuskonstanten
- $m, n$       Exponenten
- $A_1, A_2$     Preexp. Faktor;
- $E_1, E_2$     Ratio der Aktivierungsenergie

### 2.6.3 Die Glasübergangstemperatur

Entsprechend der Zunahme der spezifischen Wärme erfolgt hier eine endotherme Verschiebung der DSC-Kurve. Die Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur aus der DSC-Kurve basiert auf den drei folgenden Hilfslinien: verlängerte Basislinie vor der Umwandlung, Wendetangente durch die größte Steigung während der Umwandlung, nach rückwärts verlängerte Basislinie nach der Umwandlung (Abb. 2.5).

Vielfach stellt man beim ersten Erwärmen über die Glasumwandlung einen gleichzeitig mit der Änderung der spezifischen Wärme auftretenden endothermen Peak fest. Diese durch einen Relaxationsphänomen (Enthalpierreaxation) verursachte Erscheinung tritt normalerweise nur bei der ersten Erwärmung über die Glasumwandlung auf [9]. Um sie zu vermeiden, wird sofort nach dem Abkühlen eine zweite Messung durchgeführt.

Die gemessene Glasübergangstemperatur ist etwas abhängig von der Heizgeschwindigkeit (10, 15 und 20°C/min).

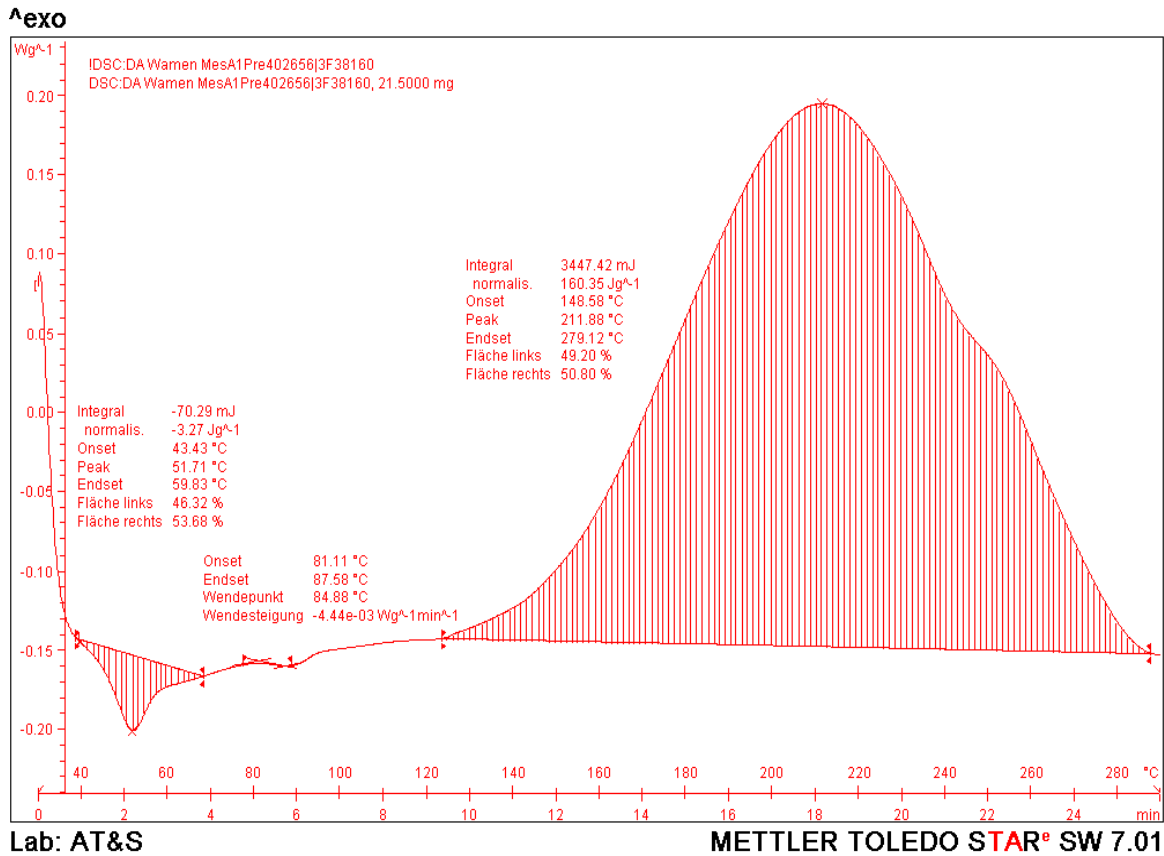


**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur [7]

#### 2.6.4 Basislinien

Die Basislinien in Abb. 2.6 sind hauptsächlich von Peaks (Teil der Kurve, der sowohl einen ansteigenden als auch einen abfallenden Abschnitt sowie einen Extremwert enthält) bei den geschwindigkeitsproportionalen Signalen DSC, DTA, DTG und der ersten Ableitung der TMA-Kurve abhängig [9].

Sie stellen praktisch nichts anderes dar als die Temperaturfunktion der spezifischen Wärme  $C_p$ . Thermische Effekte sind auffällige Abweichungen von der mehr oder weniger stetigen  $C_p$ -Temperaturfunktion oder eben der so genannten Basislinie (siehe Abb. 2.6). Diese soll das Gebiet der latenten Wärme (Umwandlungswärme) von der fühlbaren Wärme (in der Wärmekapazität gespeicherte Wärmemenge) abtrennen.



**Abb. 2.6:** Beispiel einer Basislinie der DSC-Kurve des halogenreduzierten Prepreg bei einer Aufheizrate von 10°C/min

### 2.6.5 Thermomechanische Analyse

Bei der eigentlichen TMA wird die Deformation einer Probe unter Last gemessen, während die Probe linear aufgeheizt wird. Die Deformation (Dicken- oder Längenänderung) einer Probe wird mit einem Differentialtransformator in ein elektrisches Signal umgewandelt. Eine elektromagnetische Vorrichtung erlaubt die Anwendung variabler Last in Form von Rechteck- oder Sinus-Schwingungen.

Mit dieser Dynamische-Last-TMA (DLTMA) genannten Messanordnungen gewinnt man Hinweise auf das viskoelastische Verhalten von Proben, speziell von Polymeren. Im Gegensatz zur DMA kann aber die mechanische Dämpfung nur qualitativ beurteilt werden.

Zur Messung des Ausdehnungs- und Schrumpfverhaltens von Fasern und Folien dient eine Zugdehnungs-Messvorrichtung.

Weitere übliche Zusätze sind Federkonverter, welche Spannungsänderungen in geringfügige, mit dem Differentialtransformator messbare Wegänderung umwandeln (Messung der Schrumpfspannung und der Spannungsrelaxation), sowie Biegezusätze.

Mit der TMA werden hauptsächlich gemessen: das Erweichungsverhalten von Kunststoffen und Wachsen, die Glasumwandlung, der Ausdehnungskoeffizient, das Schrumpfverhalten sowie Dimensionsveränderungen, verursacht durch chemische Reaktionen.

### 2.6.6 Ausdehnungskoeffizient

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient oder Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  wird wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \cdot \frac{1}{L_0} \quad (2.5)$$

Dabei gilt:

- dL      Längenänderung der Probe bei Änderung der Temperatur um dT
- L<sub>0</sub>    Ausgangslänge bei der Temperatur T<sub>0</sub>
- T<sub>0</sub>    Referenztemperatur, üblicherweise Raumtemperatur
- dT    kleine Temperaturänderung
- $\alpha$     linearer Ausdehnungskoeffizient [ $10^{-6} \cdot K^{-1}$ ]

Bei diesen Messungen sollten die Proben im überstrichenen Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen aufweisen, denn bei Umwandlungen kann sich der Verlauf der Ausdehnung stark ändern.

Mit TMA-Geräten wird die Längenänderung kontinuierlich als Funktion der Temperatur gemessen, wobei wiederum geringe Messkräfte verwendet werden. Die lineare Ausdehnungskoeffizient wird dann gemäß Gl. 2.5 als Tangente an die Messkurve bei der interessierenden Temperatur bestimmt.

### 2.6.7 Gelierzeitmessung

In der Kunststoffverarbeitung und -forschung stellt die Messung der Gelierzeit von Reaktionsharzen ein sehr oft behandeltes Problem dar. Es gibt verschiedenste Verfahren mit Einflussgrößen, die teilweise nicht oder nur schwer kalkulierbar und zu beseitigen sind. Diese Einflussgrößen können sein: Probengröße (Masse), Probendimension (dick, flach), Temperierung etc.... In der Phase der exothermen Reaktion wird so viel Wärme entwickelt, dass die Temperatur innerhalb der Probe überschießt, wiederum abhängig von Wärmeleitfähigkeit, Geometrie und Reaktionskinetik. Dadurch liegt in diesem Bereich eine zu hohe Reaktionsgeschwindigkeit vor. Die Gelierzeit wird wie folgt berechnet [12]:

$$t_{gel} = 10^{\left(\frac{a}{T-b}\right)} \quad (2.6)$$

Dabei gilt: a, b      Reaktionskonstante

T            Temperatur

### 2.6.8 Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) liefert Informationen über den Verlauf der mechanischen Eigenschaften unter geringer, meist sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Temperatur, Zeit und/oder Frequenz.

Ein wesentlicher Faktor, der die Qualität und die Exaktheit einer DMA-Messung beeinflusst, ist die zur Belastung der Probe notwendige Deformation.

Unabhängig von der Gerätbauweise darf die Deformation den linear-viskoelastischen Bereich eines Materials nicht überschreiten, da sonst eine schädigungsfreie Messung nicht gewährleistet und das Spannungs-Dehnungsverhalten mathematisch nicht genau beschrieben ist [9].

Bei der Viskositätsmessung mit der dynamisch-mechanischen Analyse kann die Viskosität von Fest- und Flüssigkörpern unter oszillierender Belastung bei einer Temperatur von 60°C bis 210°C in 50 Minuten festgestellt werden.

Der Messbereich für die Viskositätsmessungen wird einerseits dadurch eingeschränkt, dass mit dem vorhandenen Viskosimeter isotherme Verhältnisse von 60 °C bis 210 °C erreichbar sind. Andererseits nimmt die Messzeit mit Abnahme der Temperatur stark zu, was Messungen bei Temperaturen unter 80 °C sehr zeitaufwendig macht. Außerdem können für diese Temperaturen keine Vernetzungsgrade mehr bestimmt werden.

### 2.6.9 Viskositätsmessung

Die Viskosität ist einer der wichtigsten physikalischen Kennwerte bei der Verarbeitung von Kunststoffen. Die Temperatur und die Schergeschwindigkeit sind die größten Einflussfaktoren für die Viskosität. Bei Duromeren hängt die Viskosität zusätzlich vom Vernetzungsgrad ab. Die Vernetzungsreaktion führt zuerst zu verzweigten Makromolekülen, die einen Viskositätsanstieg bewirken.

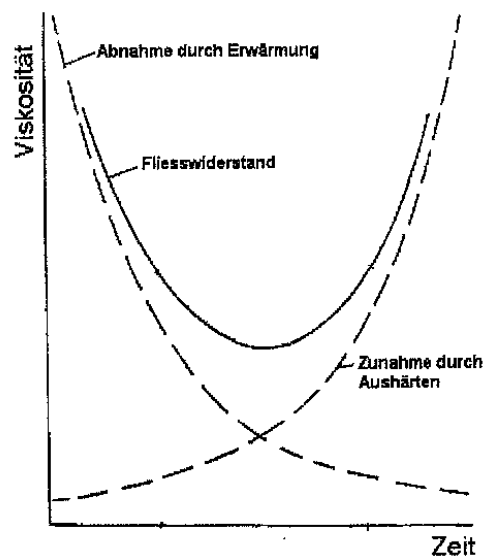
$$\eta = \eta(T, \dot{\gamma}, \alpha) \quad (2.7)$$

Dabei gilt:

T	Temperatur,
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit,
$\alpha$	Aushärtungsgrad des Harzes am Gelierpunkt

Bei Epoxidharzen wird die Viskosität durch die Temperatur in zweifacher Hinsicht beeinflusst. Einerseits sinkt die Viskosität mit zunehmender Temperatur, andererseits vernetzt das Epoxidharz bei höheren Temperaturen schneller, wodurch auch die Viskosität ansteigt (Abb. 2.7).





**Abb. 2.7:** Viskositätsverlauf eines duroplastischen Harzsystems in Abhängigkeit von der Zeit

Der Viskositätsanstieg infolge der Vernetzung kann durch Ansatz von Macosko (Gl. 2.7) beschrieben werden [11]:

$$\eta(T, \alpha) = A \cdot e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \cdot \left(\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right)^{c+D \cdot \alpha} \quad (2.8)$$

Dabei gilt:  $\eta \rightarrow \infty$

$$\alpha \geq \alpha_{gel}$$

A, B, C Konstanten

Zur Berechnung der Viskosität ist es erforderlich, T und  $\alpha$  in Abhängigkeit vom Ort und der Zeit zu bestimmen.

Grundsätzlich stehen drei unterschiedliche Arten von Messanordnungen zur Verfügung: Die Kegel-Platte-, die Platte-Platte- und die Kegelstumpf-Platte-Anordnung.

Die Kegel-Platte-Anordnung hat den Vorteil, dass die Schergeschwindigkeit nicht von Radius abhängt, das heißt, dass das Material im Mittelpunkt die gleiche Scherung erfährt wie das Material am Außenrand.

Dies trifft allerdings nur dann zu, wenn die Kegelspitze die Platte berührt. Bei gefüllten Kunststoffen ist zu beachten, dass, falls Füllstoffkörner unter die Kegelspitze kommen, der Kontakt der Kegelspitze mit der Platte nicht mehr gegeben ist, woraus ein Messfehler resultiert. Weiters kann durch Füllstoffkörner nahe oder unter der Kegelspitze eine Auslenkung des Kegels hervorgerufen werden, was natürlich auch einen Messfehler verursacht. Außerdem kann durch Füllstoffkörner unter der Kegelspitze das Messsystem beschädigt werden.

Im Platte-Platte-Rheometer tritt an die Stelle des Kegels eine ebene Platte, so dass die Scherung in einer ebenen, kreisrunden Probe mit der Höhe  $H$  stattfindet. Hier sind Antrieb und Messeinrichtungen an derselben Platte (der oberen) angeordnet. Die Scherung entspricht der Torsion eines zylindrischen Stabes. Die Strömung im Platte-Platte-Spalt ist etwa komplizierter als im Kegel-Platte-Spalt.

Die Platte-Platte-Messanordnungen werden für gefüllte Kunststoffe mit sehr großen Füllstoffkörnern verwendet, für die keine geeigneten Kegelstumpf-Messkörper mehr vorhanden sind. Allerdings ist zu beachten, dass die Schergeschwindigkeit vom Radius abhängt, das heißt, dass ein Probeneteilchen in der Mitte weniger geschert wird als ein Teilchen am Rand. In dieser Messanordnung ist die Schergeschwindigkeit an verschiedenen Radien ungleich groß und nicht mehr konstant.

### **2.6.10 Ermitteln des Gelpunkts mit Methode des komplexen Schubmoduls**

Die Bestimmung des Gelpunkts durch rheologische Messungen (Viskosimeter) ist schwierig, da Viskositätsmessungen nur bis zu einer bestimmten Viskosität möglich sind. Daher wurde verursacht, den Gelpunkt durch Messungen des komplexen Schubmoduls zu ermitteln.

Bei oszillierender Messweise können das Speichermodul  $G'$  und das Verlustmodul  $G''$  bestimmt werden. Aus dem Ratio von Verlustmodul zu Speichermodul ergibt sich der Verlustwinkel (Gl. 2.12).

Am Beginn der Vernetzungsreaktion ist das Verlustmodul  $G''$  wesentlich größer als das Speichermodul  $G'$ . Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nimmt das Speichermodul zu. Im Bereich um den Gelpunkt kommt es zum Kreuzungspunkt des  $G'$ - und  $G''$ -Verlaufs bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur. Sehr oft wird genau der Kreuzungspunkt als Gelpunkt bezeichnet.

Als charakteristische Messgrößen für die Härtungsverlauf werden die komplexe Viskosität sowie das Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst [5].

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (2.9)$$

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.10)$$

$$G' = \frac{\frac{2}{\Pi \cdot R^3} \cdot M}{\frac{R}{h} \cdot \Omega} \cdot \cos \varphi \quad (2.11)$$

$$G'' = \frac{\frac{2}{\Pi \cdot R^3} \cdot M}{\frac{R}{h} \cdot \Omega} \cdot \sin \varphi \quad (2.12)$$

$$\tan \varphi = \frac{G'}{G''} \quad (2.13)$$

Dabei gilt:

$\eta^*$	komplexe Viskosität
$\omega$	Kreisfrequenz
$G^*$	komplexer Schubmodul

$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$R$	Radius
$h$	Plattenabstand
$M$	Drehmoment
$\Omega$	Auslenkung
$\varphi$	Phasenwinkel

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Untersuchte Materialien

Das Ausgangsmaterial ist ein Prepreg (preimpregnated material). Die Herstellung erfolgt auf modernen, mit Strahlungswärme ausgestatteten Imprägnieranlagen. Nur diese Methode garantiert, dass die Prepregwerte über die gesamte Gewebebahnbreite in engen Grenzen gehalten werden. Der Harzauftrag wird online gemessen und geregelt. Die Prepregs werden charakterisiert durch Harzgehalt, Gelzeit und Schmelzviskosität [3].

Der Harzgehalt wird gravimetrisch bestimmt (Flächengewicht des Glases ist bekannt).

Die Schmelzviskosität wird isotherm bei  $T = 140^{\circ}\text{C}$  gemessen und dient als Verarbeitungsparameter bei der Herstellung. Die Gelierzeit wird bei  $T = 170^{\circ}\text{C}$  gemessen (Qualitätssicherung).

Für die Messungen werden zwei Arten von Prepregs, halogenreduziertes (Füllstoffe, Gewebe, Harz...) und halogeniertes Prepreg (ohne Füllstoffe), verwendet. Das Prepreg wird ausgebröselt und gesiebt und liegt dann als Harzpulver vor. Tabelle 3.1 zeigt die charakteristischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials.

**Tabelle 3.1:** Charakteristischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials

Prepreg Type	Chargennummer	TG general	AT&S Nummer	Resingehalt	Verfalldatum	Hersteller
halogenreduziert	3F38160	150°C	402656	53%	26.11.2006	Matsushita
halogeniert	3F38511	140°C	402668	53%	01.01.2007	Matsushita

Unter Resingehalt des halogenreduzierten Prepregs versteht man, dass auch Füllstoff dabei ist. Das halogenreduzierte Prepreg hat zwei Monate Lebensdauer und das halogenierte Prepreg drei Monate.

## **3.2 Differential Scanning Calorimetry**

Die DSC-Versuche wurden jeden Monat (von Oktober bis Februar), dynamisch bei verschiedenen Aufheizraten (10, 15 und 20°C/min) mit Stickstoff-Spülung durchgeführt. Der Vorteil einer dynamischen Messung ist, dass so lange aufgeheizt wird, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Daher eignet sich der dynamische Messvorgang zur Bestimmung der Gesamtenthalpie der Vernetzungsreaktion und Aushärtungsreaktion. Weiters kann man anhand der dynamischen Messungen am Auftreten mehrerer Peaks erkennen, ob bei Erhöhung der Temperatur verschiedene Reaktionen anspringen. Beim dynamischen Messvorgang wird die Probe mit einer definierten Geschwindigkeit aufgeheizt. Wenn in der Epoxidharz-Probe die Vernetzungsreaktion beginnt, wird Wärme frei, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Durch die frei werdende Wärme verringert sich die zuzuführende Heizleistung, die die Probe auf konstanter Temperatur halten soll.

### **3.2.1 Probenvorbereitung**

Das Ausgangsmaterial (Prepreg) wird ausgebröselst und gesiebt und liegt dann als Harzpulver vor. Die Probe wird in einen Al-Tiegel (Standard 40 µl ME-00027331, Abb.3.1a) eingewogen und mittels Tiegelpresse durch einen mit vier Nadelstichen perforierten Deckel, der einen Druckausgleich ermöglicht, verschlossen. Die Probe muss plan am ebenen Boden des Tiegels anliegen, um einen guten Wärmeübergang zu gewährleisten. Ein eventueller Masseverlust durch teilweises Verdampfen der Probe kann durch Zurückwiegen des gefüllten Proben Tiegels nach Abschluss der Messung ermittelt werden. Bei Proben, bei denen die Vernetzungsreaktion bereits bei Raumtemperatur einsetzt, muss die Messung unmittelbar nach der Probenvorbereitung erfolgen.

### **3.2.2 Gerätebeschreibung und Versuchsdurchführung**

Die DSC-Untersuchungen des Prepregs wurden auf einem DSC-Gerät vom Typ DSC 821 der Firma Mettler Toledo (Schwerzenbach, CH) durchgeführt.



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau des DSC-Geräts der Firma Mettler Toledo



**Abb. 3.1a:** Standard-Aluminiumtiegel 40  $\mu$ l mit Noppen und mit Deckel ME-00027331 der Firma Mettler Toledo

Bei dem DSC 821 von Mettler Toledo besteht das Messsystem aus einer Messzelle mit einem Ofen, in dem die Probe (links) und die Referenzprobe (rechts) zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. Das Gerät misst unabhängig die Heizleistung für beide Tiegel, die zugeführt werden muss, um den Tiegel auf der gewünschten Temperatur zu halten.

Das Messprogramm wird definiert und der gefüllte Al-Tiegel eingewogen, dann wird die Masse bestimmt und eingetragen und schließlich werden diese Parameter gespeichert. Der gefüllte Al-Tiegel wird in der Messzelle positioniert, die Messung wird gestartet und der Versuch durchgeführt.

### 3.2.3 Messprogramme

Es wurden Vorversuchen zur Parameterfindung durchgeführt. Da es erkennbar war, dass sich halogenierte Prepreg früher zu zersetzen beginnt, wurde für halogenierte Prepreg die Endtemperatur  $T=265^{\circ}\text{C}$  (siehe Abb. 3.2) und für halogenreduzierte Prepreg die Endtemperatur  $T=290^{\circ}\text{C}$  (siehe Abb. 3.3) gewählt.

In Tabelle 3.2 sind die gewählten Messprogramme zusammengefasst.

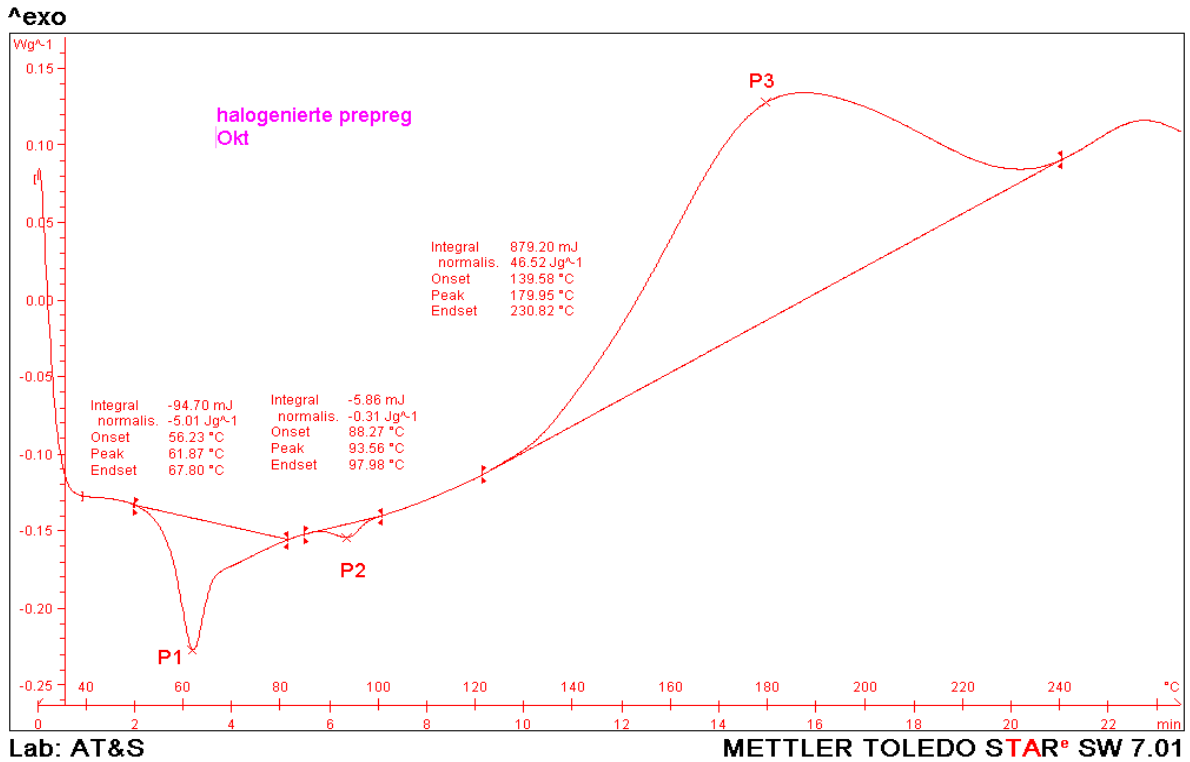
**Tabelle 3.2:** Gewählte Messprogramme der DSC-Messungen

	<b>Methode 1</b>	<b>Dauer [min]</b>	<b>Methode 2</b>	<b>Dauer [min]</b>	<b>Methode 3</b>	<b>Dauer [min]</b>
<b>Halogenreduzierte Prepreg</b>	30-290°C- 10°C/min	26	30-290°C- 15°C/min	17,3	30-290°C- 20°C/min	13
<b>halogenierte Prepreg</b>	30-265°C- 10°C/min	23,5	30-265°C- 15°C/min	15,7	30-265°C- 20°C/min	11,8

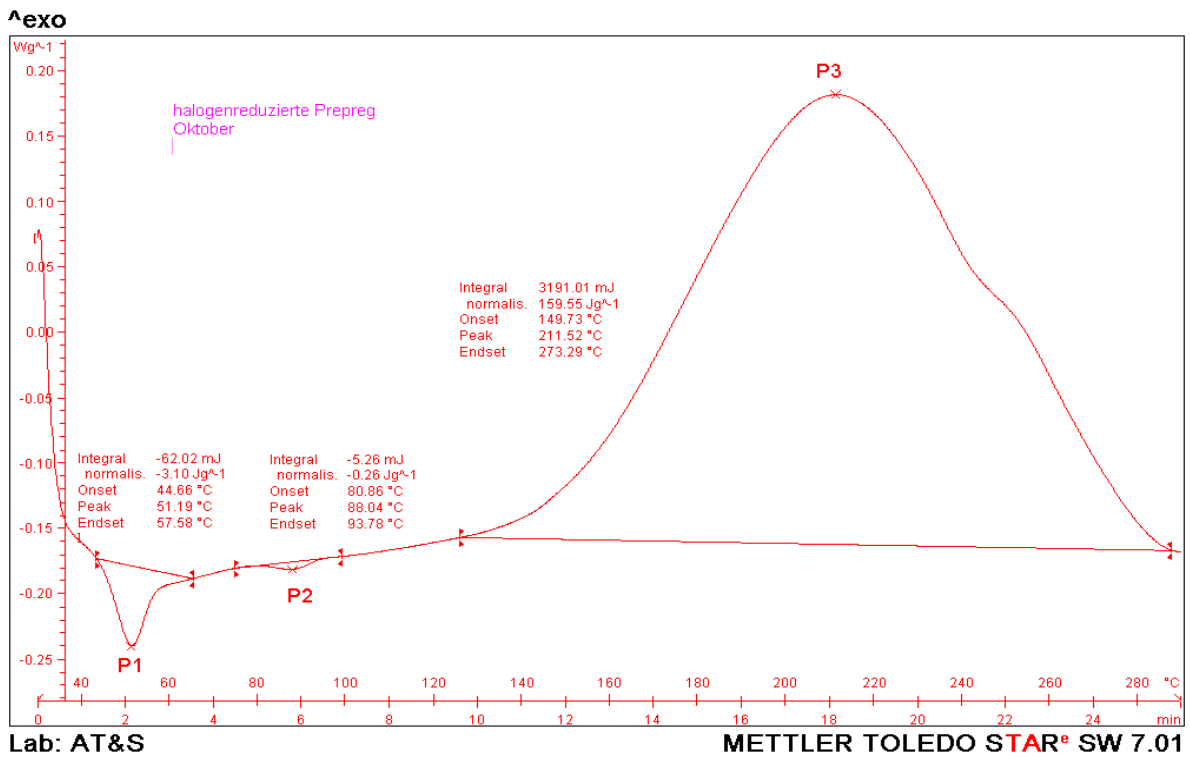
Durch die Variation der Aufheizrate zeigten sich bei höherer Aufheizrate ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) Effekte, die bei kleineren Aufheizraten nicht sichtbar waren.



### 3. Experimentelles



**Abb. 3.2:** DSC-Kurve des halogenierten Prepregs bei 10°C/min Aufheizrate



**Abb. 3.3:** DSC-Kurve des halogenreduzierten Prepregs bei 10°C/min Aufheizrate

### 3.2.4 Auswertung der DSC-Messungen

Das Ziel der DSC-Messungen in dieser Arbeit ist es, die Schmelz-, die Nebenpeak- und die Reaktionsenthalpietemperatur, die Reaktionenthalpien und den Aushärtungsgrad der Probe zu messen, wobei der Aushärtungsgrad mittels des Programmes „Freie Modellkinetik“ berechnet wurde. Die Berechnung der Schmelz-, der Nebenpeak- und der Reaktionsenthalpietemperatur sowie der Reaktionenthalpien erfolgt mittels einer Teilintegration der Fläche (Abb. 3.2 und 3.3). Durch diese Teilflächenintegration nach Gl. 3.1 erhält man die Reaktionsenthalpie  $\Delta H(t)$  zur Zeit  $t$ .

$$\Delta H(t) = \int_{t=0}^{t=\bar{t}} P(t) \cdot d\bar{t} \quad (3.1)$$

Durch Division erhält man den Umsatz:

$$\alpha = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{total}} \quad (3.2)$$

Da sich die spezifische Wärme der Probe mit zunehmender Temperatur ändert, ist eine Teilflächenintegration bei dynamischen Versuchen sehr aufwendig.

## 3.3 Thermomechanische Analyse(TMA)

Die TMA-Versuche wurden jeden Monat (von Oktober bis Februar) mit einer Aufheizrate von 5°C/min mit Stickstoff-Spülung durchgeführt. Die TMA-Messtechnik ist eine ideale Ergänzung zur DSC. Neben der Messung der Ausdehnungskoeffizienten eignet sich das TMA hervorragend zur Bestimmung von Glasübergängen, die mit der DSC nicht mehr messbar sind, z.B. bei hochgefüllten Werkstoffen. Die Spülung mit Flüssigstickstoff erleichtert die Bedienung, erhöht die Reproduzierbarkeit und ermöglicht auch Langzeitmessung.

Die ermittelten Längenänderungen sind nicht konstant über den gemessenen Temperatur-Bereich. Während der gesamten Messung schwindet das Harz. Dies erkennt man an den unterschiedlichen, steigenden Längenänderungen beim flüssigen, gelierten und festen Zustand.

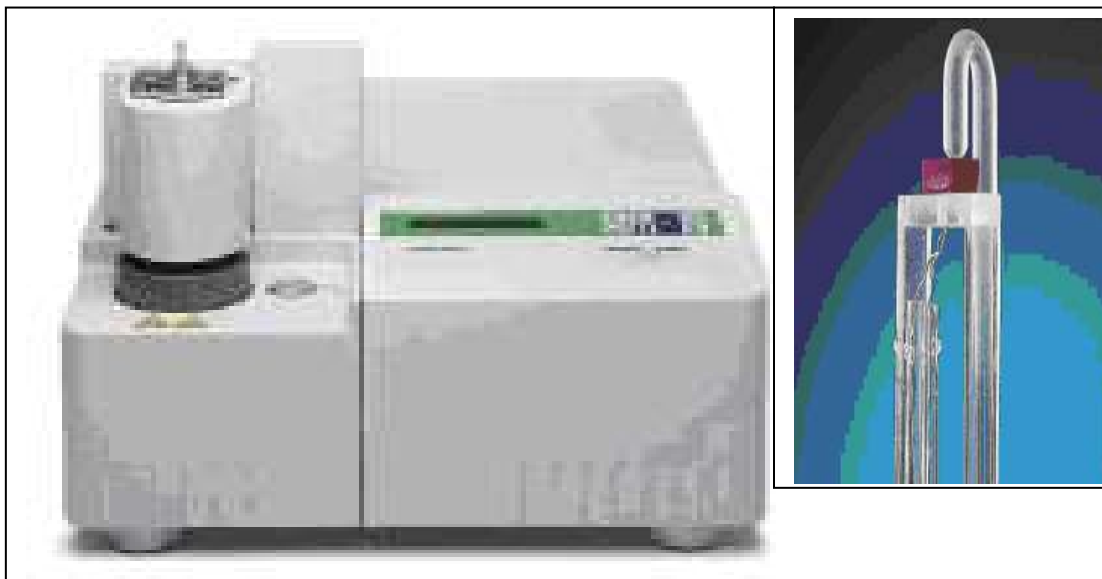
Diese Schwindung nennt man (Gesamt-)Reaktionsschwindung, die sich in die Schwindung in der flüssigen und in der festen Phase bei Erreichen des Gelpunktes teilt.

### 3.3.1 Probenvorbereitung

Das Prepreg wurde ausgebröselt und gesiebt und liegt somit als Harzpulver vor. Eine sehr kleine Harzmenge wurde zwischen zwei Glasplättchen (ME-29595 Fused Silica Disks) eingelegt.

### 3.3.2 Gerätebeschreibung und Versuchsdurchführung

Die TMA-Untersuchungen des Prepregs wurden auf einem TMA-Gerät vom Typ TMA SDTA 840 von Mettler Toledo (Schwerzenbach, CH) durchgeführt.



**Abb. 3.4:** Schematische Aufbau des TMA-Geräts der Firma Mettler Toledo

Die Glasplättchen mit dem Harz werden über einem vertikal beweglichen Glasstempel mit einer geringen Auflast (ca. 0,01 bis 0,1 N) belastet und mit einem induktiven Wegaufnehmer integriert. Das System wird mit geringer Heizrate (5°C/min) aufgeheizt. Dehnt sich die Probe aus oder zieht sie sich zusammen,

verschiebt sie damit den Glasstempel. Mit Hilfe eines in unmittelbarer Nähe der Probe angebrachten Thermoelements wird die Temperatur gemessen.

Mit Hilfe unterschiedlicher Stempelformen (Makrostempel, Normalstempel, Penetration) kann eine spezielle Anpassung an Probengeometrien (Folien, Fasern...) und bestimmte Fragestellungen (Ausdehnungsverhalten oder Messung der Glasübergangstemperatur) erfolgen. Die Wahl des Stempels ist abhängig von der Probengeometrie (Penetration in dieser Arbeit). Zur möglichst exakten Bestimmung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten werden bevorzugt Stempel mit relativ großer Auflagefläche herangezogen.

Nach der Probenvorbereitung wird der Name des Experiments eingetragen (keine Probengrößen) und die Methode ausgewählt, anschließend werden die Parameter gespeichert. Dann wartet man, bis das Gerät die Einsatztemperatur (30°C) erreicht hat, und stellt den Schalter „Z LO Adjust“ auf Null. Danach wird die Messkammer geöffnet, der Messfühler eingehoben und die Probe eingesetzt. Dabei ist zu beachten, dass die Glasplättchen in der Mitte liegen. Anschließend wird die Messsonde geschlossen und die Länge erfasst, dann dreht man manuell den grauen Ring auf 0% und bestätigt mit „OK“.

#### **3.3.3 Messprogramme**

Aus den durchgeführten Vorversuchen wurde die unten angeführte Messmethode ermittelt. Dabei stellte sich heraus, dass nur in einem Druckbereich von 0,01-0,1 N gearbeitet werden kann. Größere Lasten führten zu fehlerhaften Messungen, wobei das Harz aus den Glasplatten austrat.

Die Messmethode ist: 30-180°C-5°C/min-0,01-0,1 N.

Mit dieser Methode werden die Messungen sowohl an halogenreduzierte als auch an halogenierte Prepreg durchgeführt.

#### **3.3.4 Auswertung der TMA-Messungen**

Das Ziel der TMA-Messungen in dieser Arbeit ist es, die Gelierzeit der Probe zu messen.

### **3.4 Viskositätsmessung mit der dynamisch-mechanischen Analyse**

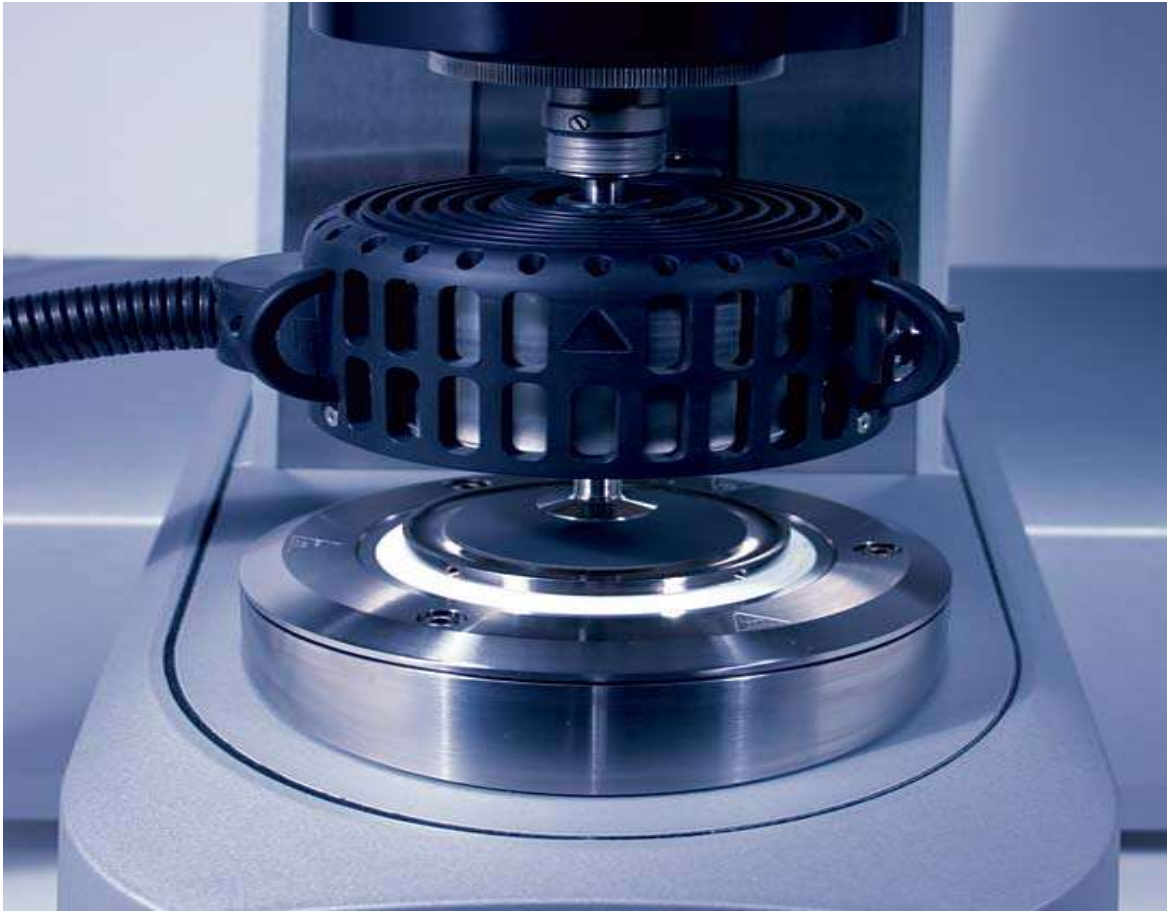
Die Viskosität-Messungen mittels DMA wurden jeden Monat durchgeführt (von Oktober bis Februar). Der Epoxidharz ist bei Temperaturen von 30°C bis 80°C im unvernetzten Stadium sehr niederviskos, und für die Viskositätsmessungen wurde ein Platte-Platte-Rheometer mit einem Radius von 25 mm und einem Abstand Platte-Platte von 1 mm verwendet. Diese Messanordnung ermöglicht die Erfassung der rheologischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Harz-Härter-Gemisches in jedem beliebigen Vernetzungszustand.

#### **3.4.1 Vorbereitung der Proben**

Möglichst genau 1g Harz wird von den Prepregs abgebröseln und mittels Spindel- presse zu Pellets gepresst. Die Pellets haben 25 mm Durchmesser und sind 1 mm hoch. Dazu presst man das Harz zweimal mit der Presse so fest wie möglich, damit es so wenig wie möglich Lufteinschlüsse gibt und die Pellets beim Hantieren nicht zerfallen.

#### **3.4.2 Gerätebeschreibung und Versuchsdurchführung**

Die Viskositätsmessungen wurden auf einem DMA-Gerät vom Typ Universal dynamic Spektrometer Physica UDS 200 der Firma Physica Messtechnik GmbH a Compagny of Anton Paar (Graz, Österreich) durchgeführt.



**Abb.3.5:**        *Schematischer Aufbau der elektrisch beheizten DMA-Haube der Firma Physica.*

Der in Abb. 3.5 schematisch dargestellte Aufbau der elektrisch beheizten DMA-Haube ermöglicht sowohl einen rotatorischen als auch einen oszillierenden Messmodus. Weiters kann bei diesem Gerät sowohl die Schergeschwindigkeit konstant gehalten als auch das Drehmoment gemessen werden und umgekehrt.

Bei dem Oszillationsprinzip muss allerdings beachtet werden, dass eine komplexe Viskosität gemessen wird.

Es gibt die Möglichkeit, die komplexe Viskosität mittels einer empirischen Gleichung (siehe Gl. 2.8–2.11), der Cox-Merz-Regel, in die Scherviskosität umzurechnen.

Vor Inbetriebnahme muss überprüft werden, ob das Luftlager eingeschaltet ist. Danach wird der UDS 200 samt der Temperaturkontrolleinheit TC20 eingeschaltet.

Nach der Probenvorbereitung wird das Messgerät initialisiert (nur bei Neustart notwendig), danach wird auf <Hebeposition> geklickt um den Messarm anzuheben. Wenn der Messarm hoch genug ist, wird die Probe eingesetzt und die Messung gestartet. Es dauert 5 Minuten, bis die Messung beginnt.

#### **3.4.3 Messprogramm**

Hier wurde auf Vorversuche verzichtet und auf die Erfahrung des F&E-Labors zurückgegriffen. Die schon bestehenden Programme wurden übernommen. Dabei wurden folgende Einstellungen verwendet:

- **Für halogenreduzierte Prepreg:** 30°C bis 290°C mit 5°C/min Aufheizrate und 90 min Dauer
- **Für halogenierte Prepreg:** 30°C bis 265°C mit 5°C/min Aufheizrate und 70 min Dauer

#### **3.4.4 Auswertung der DMA-Messungen**

Dargestellt wurde die Abhängigkeit der komplexen Viskosität und des Speicher- und Verlustmoduls von der Temperatur. Dazu kam die Bestimmung der Minimumviskosität und des Gelierpunktes.

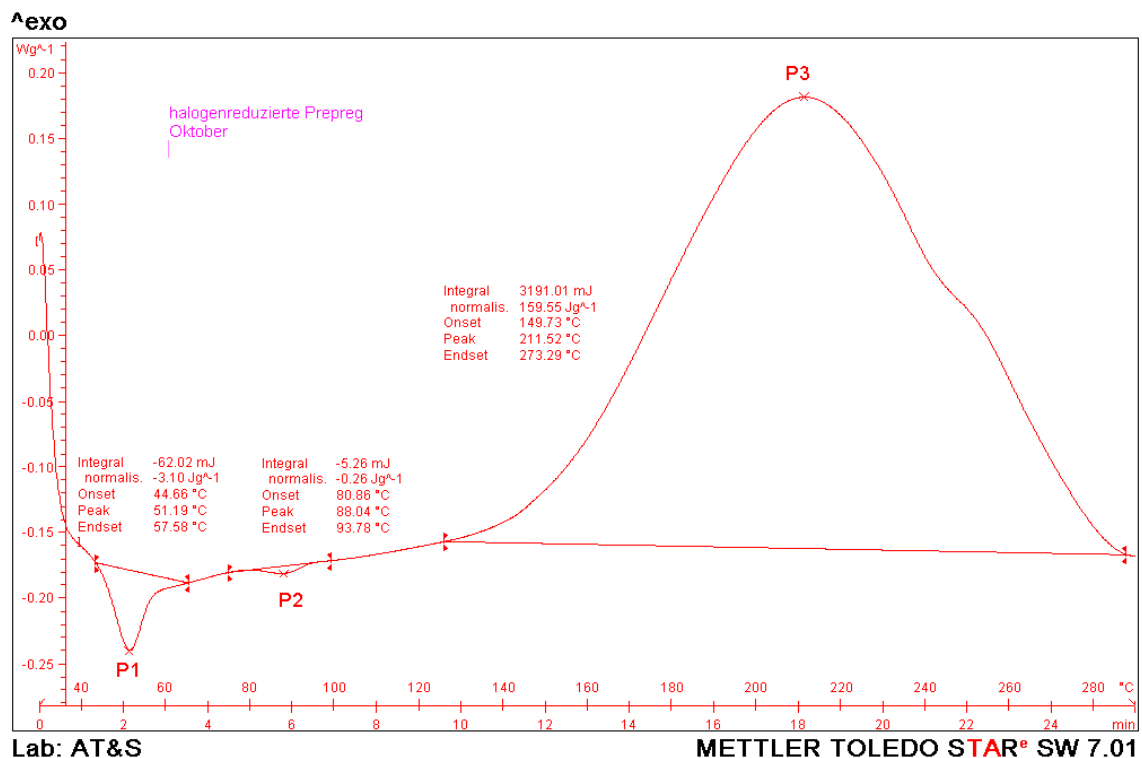
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Messung mit der Differential Scanning Calorimetry

#### 4.1.1 Untersuchung des Reaktionsvorganges

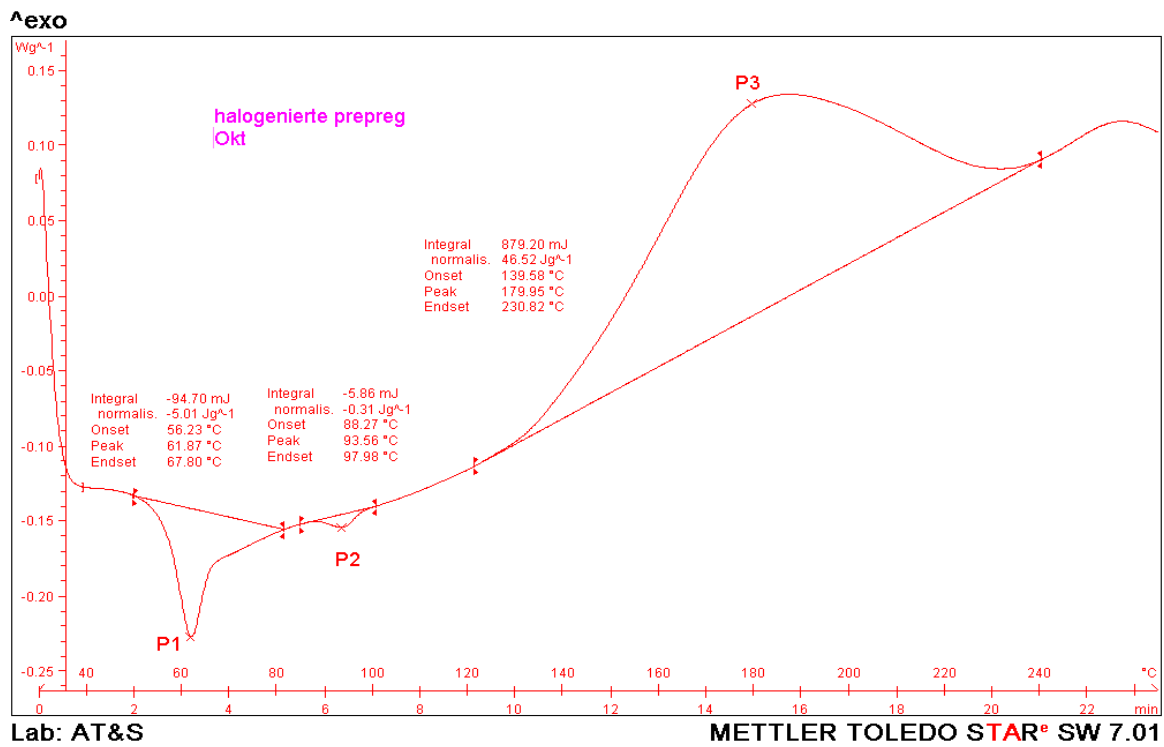
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Differential Scanning Calorimetry dargestellt und diskutiert.

In Abb. 4.1 und 4.2 sind repräsentative DSC-Kurven von halogenreduzierten (Abb. 4.1) und halogenierten Prepreg (Abb. 4.2) dargestellt. In Tabellen 4.1 und 4.2 sind die Mittelwerte der charakteristischen Punkte Schmelztemperatur  $T_S$ , Nebenpeaktemperatur  $T_N$ , Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  und Reaktionsenthalpietemperatur  $T_E$  zusammengefasst. Es wurden für die DSC-Messungen drei Messungen durchgeführt, von denen die mittlere Kurve sowie der mathematische Mittelwert für die Auswertung herangezogen wurden (die einzelnen Werte sind im Anhang, Tabelle 9.1 und 9.2, zusammengefasst).





**Abb. 4.1:** DSC-Kurven des halogenreduzierten Prepregs bei 15°C/min Aufheizrate



**Abb. 4.2:** DSC-Kurven des halogenierten Prepregs bei 15°C/min Aufheizrate

Tabelle 4.1: Reaktionskonstanten des halogenreduzierten Prepregs aus dynamischen DSC-Versuchen mit verschiedenen Aufheizraten.

	Schmelzpeak P <sub>1</sub>		Nebenpeak P <sub>2</sub>	$\Delta H$ [J/g]	Exorherme Peak P <sub>3</sub>	
	$T_s$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_N$ [°C]		$T_E$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
<b>Okt.</b>						
10°C/min	51,5	-3,7	88,9	-0,8	211,8	161,2
15°C/min	55,9	2,3	92,3	-0,45	220,9	142,4
20°C/min	56,4	-2,01	93,1	-0,4	227,3	125,4
<b>Nov.</b>						
10°C/min	57,1	-5,4	92,7	-0,4	211,9	154,8
15°C/min	59,4	-6,3	94,6	-0,4	221	148,4
20°C/min	61,1	-5,4	103,8	-0,6	227,9	121,3
<b>Dez.</b>						
10°C/min	56,8	-5,4	92,1	-0,2	212,3	141,2
15°C/min	59,1	-5,2	94,2	-0,4	222,2	143,4
20°C/min	60,7	-5,2	97,1	-0,46	227,9	121,3
<b>Jan.</b>						
10°C/min	59,3	-5,6	93,1	-0,32	212,7	142,6
15°C/min	61,4	-6,1	95,6	-0,47	221,9	134,5
20°C/min	63,3	-6,1	97,4	-0,41	228,5	110,8
<b>Feb.</b>						
10°C/min	60,6	-5,8	95	-0,3	213,77	139,26
15°C/min	61,9	-6,3	96,75	-0,56	222,12	129,69
20°C/min	63,6	-6,2	99,01	-0,61	228,84	111,84

Tabelle 4.2: Reaktionskonstanten des halogenierten Prepregs aus dynamischen DSC-Versuchen mit verschiedenen Aufheizraten.

Okt.	Schmelzpeak P <sub>1</sub>		Nebenpeak P <sub>2</sub>	$\Delta H$ [J/g]	Exotherme Peak P <sub>3</sub>	
	$T_s$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_N$ [°C]		$T_E$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
10°C/min	61,8	-4,35	93,9	-0,32	180,6	46,3
15°C/min	65,3	-4,8	96,8	-0,27	189,3	45,9
20°C/min	65,8	-4,2	98,1	-0,36	196,2	47,5
Nov.	$T_s$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_N$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_E$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
10°C/min	61,8	-4,5	95,2	-0,35	179,8	46,5
15°C/min	65,3	-6,1	97,8	-0,35	189,3	45
20°C/min	65,8	-5,72	100,7	-0,4	196,4	44,4
Dez.	$T_s$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_N$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_E$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
10°C/min	66,5	-5,2	95,4	-0,25	180,5	46,9
15°C/min	68,6	-5,16	97,7	-0,31	189,8	46
20°C/min	69,9	-6,33	100,4	-0,26	197,7	45
Jan.	$T_s$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_N$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_E$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
10°C/min	67,5	-6,5	97,2	-0,27	180,7	46,2
15°C/min	69,6	-6,2	98,4	-0,26	189,3	45,2
20°C/min	71,6	-6,44	102,1	-0,31	198,7	45,1
Feb.	$T_s$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_N$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_E$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
10°C/min	68,13	-5,67	96,4	-0,3	180,57	44,5
15°C/min	70,13	-6,33	99,5	-0,32	190,03	42,94
20°C/min	71,27	-5,65	100,7	-0,31	197,07	45,17

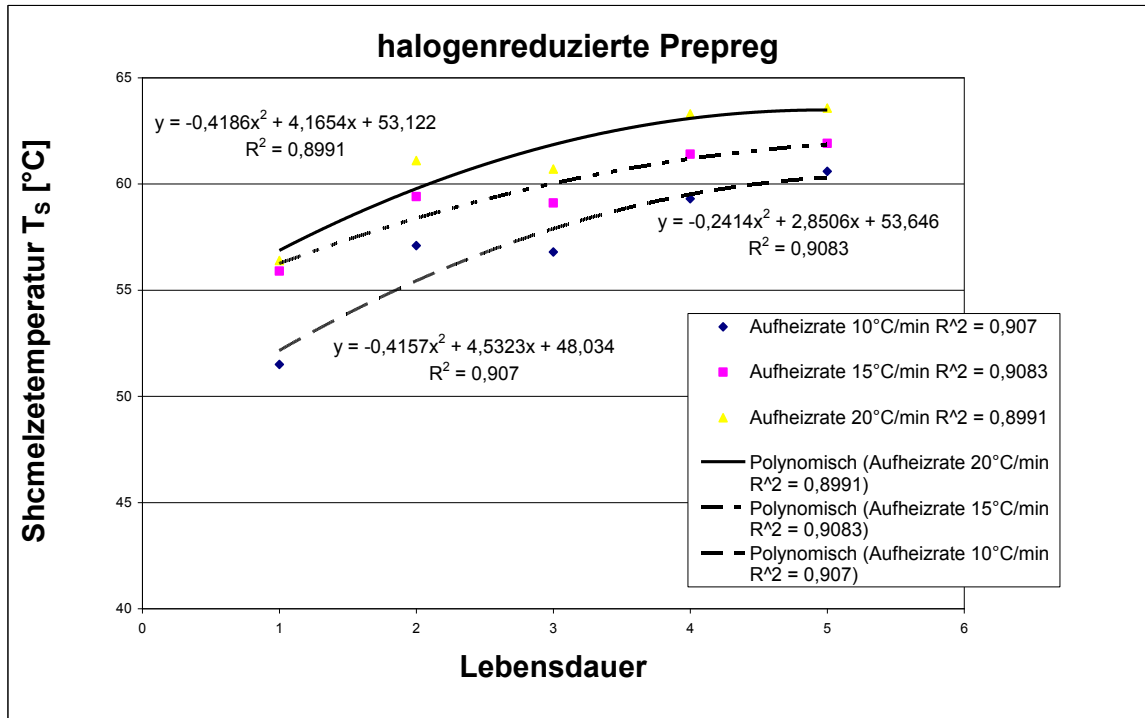
Die in Abb. 4.1 und 4.2 dargestellten DSC-Kurven zeigen zwei endotherme Peaks (P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub>) und einen exothermen Peak (P<sub>3</sub>), wobei P<sub>1</sub> bei niedrigerer und P<sub>2</sub> bei höherer Temperatur liegt und Letzteres schwächer ausgeprägt ist.

Die bei der Messung ermittelten Nebenpeaks liegen bei Temperaturen zwischen 80°C (Onset) und 100°C (Endset), die Schmelzpeaktemperatur zwischen 50°C (Onset) und 60°C (Endset) (Abb. 4.1). Im Vergleich dazu liegen P<sub>2</sub> zwischen 90°C (Onset) und 110°C (Endset) und P<sub>1</sub> zwischen 60°C (Onset) und 80°C (Endset) (Abb. 4.2). Der Nebenpeak wird von der Schmelze der Hilfsstoffe (Katalysator, Beschleuniger usw.) hervorgerufen. Der Nebenpeakbereich tritt neben den Vernetzungsbereich. Die Ausprägung der Peaks P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> und P<sub>3</sub> ist abhängig von der Lebensdauer des Prepregs und von der Aufheizrate.

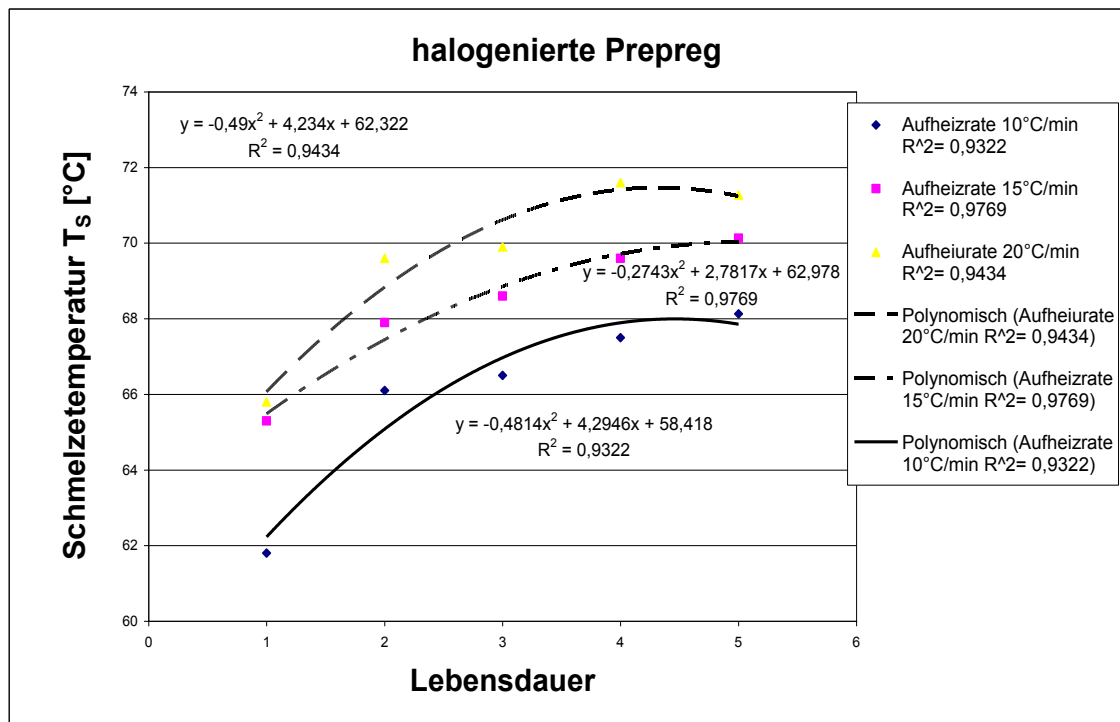
Bei den dynamischen Messungen kann man am Auftreten mehrerer Peaks erkennen, ob bei der Erhöhung der Temperatur verschiedene Reaktionen anspringen. Je stärker die Aufheizrate und je älter die Prepreg sind, umso stärker ist  $P_1$  und umso schwächer ist  $P_3$  ausgeprägt (siehe Tabelle 4.1 und 4.2). Der Grund dafür liegt darin, dass bei  $P_1$  mehr Energie zugeführt werden muss und bei  $P_3$  mehr Wärme frei wird.

Die Vernetzung von Epoxidharzen wird begleitet von einer exothermen Reaktion  $P_3$ , d.h. es wird Wärme frei. Die gemessene Reaktionswärme ist die Information über die Summe aller thermisch angeregten Prozesse. Auch ohne Kenntnis der einzelnen Effekte sind durch einfachen Vergleich praxisrelevante Aussagen möglich. Mit zunehmender Reaktion verfestigt sich das gebildete Netzwerk, weshalb die noch vorhandenen Monomere erst nach weiterer Temperaturerhöhung zueinander diffundieren und miteinander reagieren können.

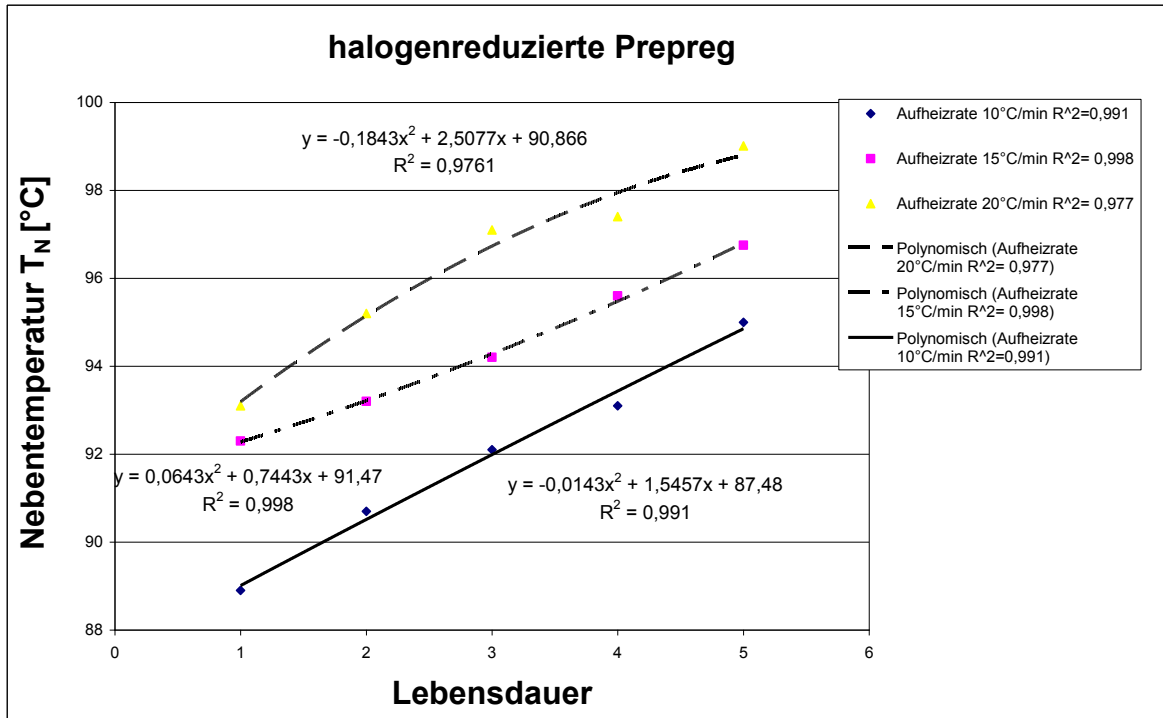
Die Enthalpie der Peaks ( $P_1$ ,  $P_2$ ) liefert einen Hinweis auf die thermische Vorgeschichte des Prepregs. Sie kann bis zu 80% variieren. Auch kann sie auf unterschiedliche Herstellungsdaten Hinweise geben [12]. In Abb. 4.3-4.5 sind die Werte für  $T_S$ ,  $T_N$  und  $T_E$  über die Lebensdauer dargestellt.



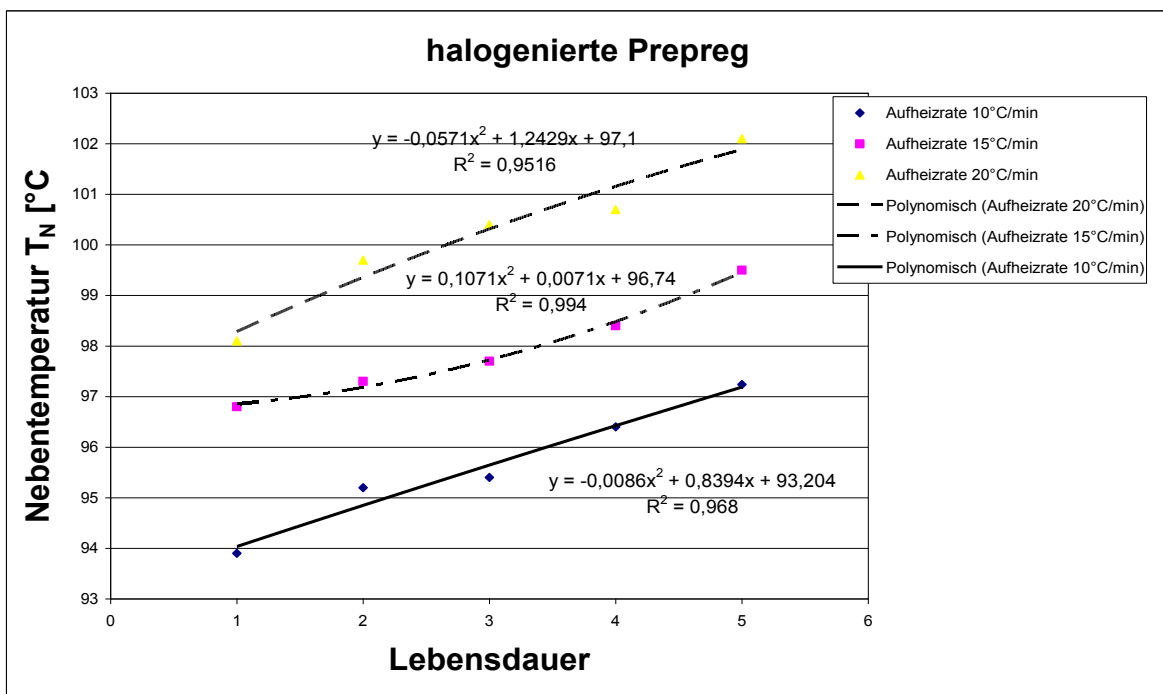
**Abb. 4.3a:** Abhängigkeit  $P_1$  von der Lebensdauer des halogenreduzierten Prepregs.



**Abb. 4.3b:** Abhängigkeit  $P_1$  von der Lebensdauer des halogenierten Prepregs.



**Abb. 4.4a:** Abhängigkeit  $P_2$  von der Lebensdauer des halogenreduzierten Prepregs.



**Abb. 4.4b:** Abhängigkeit  $P_2$  von der Lebensdauer des halogenierten Prepregs.

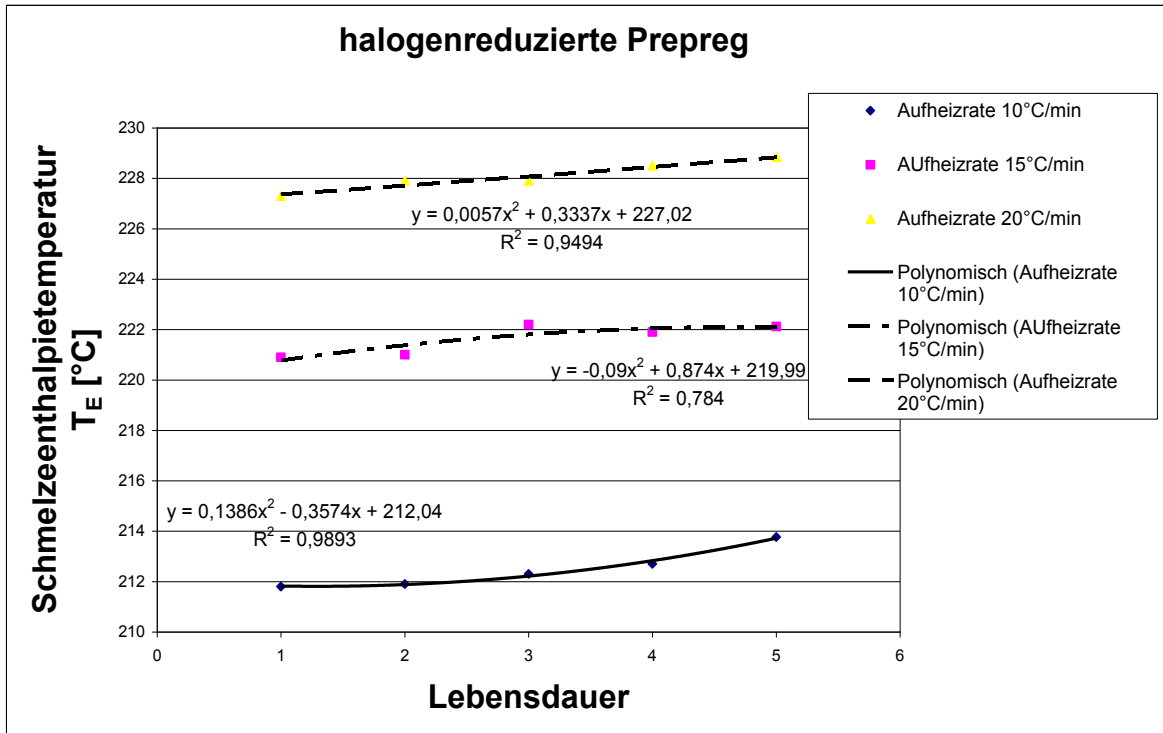


Abb. 4.5a: Abhängigkeit  $P_3$  von der Lebensdauer des halogenreduzierten Prepregs.

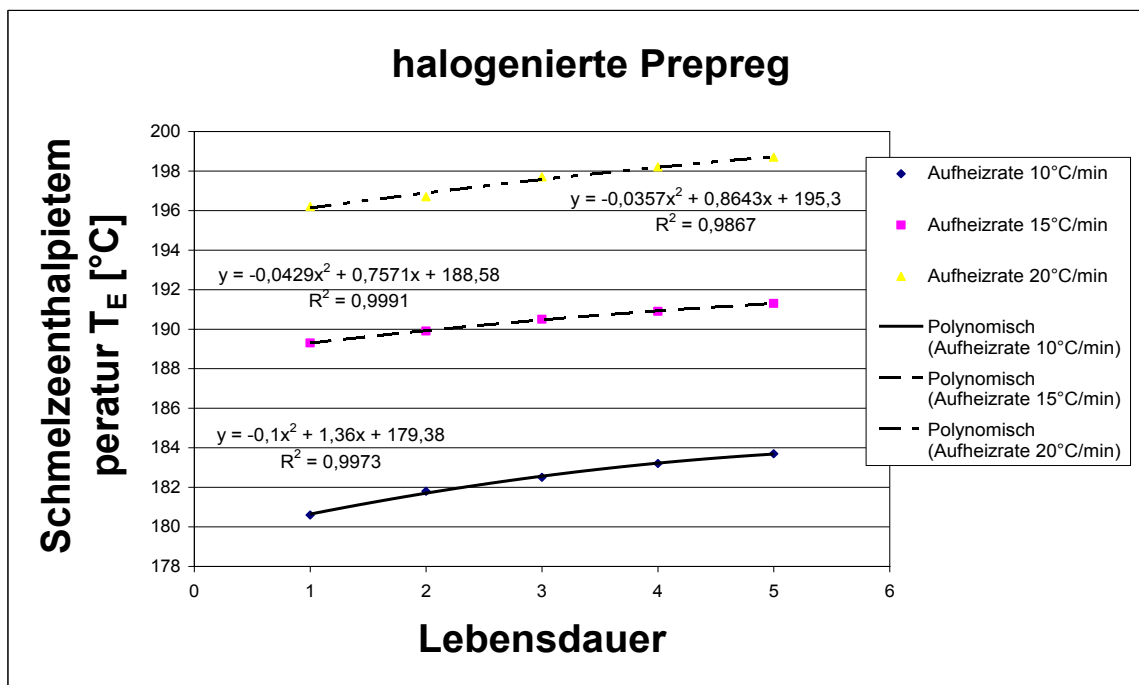


Abb. 4.5b: Abhängigkeit  $P_3$  von der Lebensdauer des halogenierten Prepregs.

Die gesamte Reaktionswärme wird durch Integration ermittelt. Ein solcher Wert kann schlecht als Bezugsgröße für die Vollständigkeit der Vernetzungsreaktion dienen, weshalb der Vernetzungsgrad mit Hilfe des Programms „Modellfreie Kinetik“ weiter ausgewertet wurde.

Die modellfreie Kinetik gestattet in den allermeisten Fällen eine wesentlich genauere Vorhersage. Aus den drei dynamischen Kurven der DSC-Messungen wurde lediglich die Härtingsreaktion bei verschiedenen Aufheizraten aufgenommen. Diese Kurven werden anhand der modellfreien Kinetik automatisch analysiert und die Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes berechnet. Mit diesen Daten lässt sich der Umsatz als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen oder Heizraten vorhersagen. So kann man aus den drei dynamischen Messungen vorhersagen, wie der Aushärtungsgrad als Funktion der Zeit und der Temperatur aussehen wird (Abb. 4.6 und 4.7).

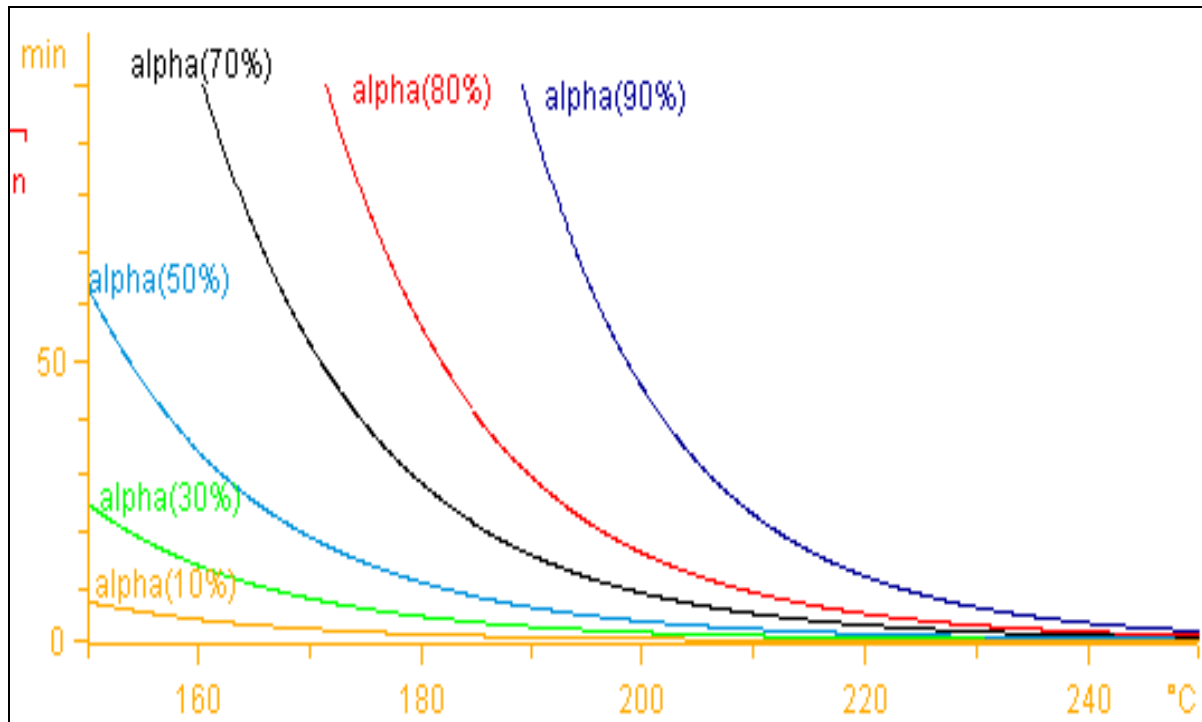
Mit Hilfe des Programms „Modellfreie Kinetik“ wurde der Aushärtungsgrad ausgewertet. Dabei zeigt die Abb. 4.6, dass wir für halogenreduzierte Prepreg bei 195°C nach 80 min eine 90%ige Aushärtung erreichen konnten, während halogenierte Prepreg gemäß Abb. 4.7 bereits bei 155°C nach 40 min eine 90%ige Aushärtung erreichen. Dabei sieht man, dass das Harz bei halogenreduzierten Prepreg mehr Zeit zu einer 10%igen Aushärtung braucht - nämlich 5 min bei T=180°C - als bei halogenierten (1 min bei derselben Temperatur)

Die Tabelle 4.3 zeigt die Vergleichswerte der beiden Prepreg.

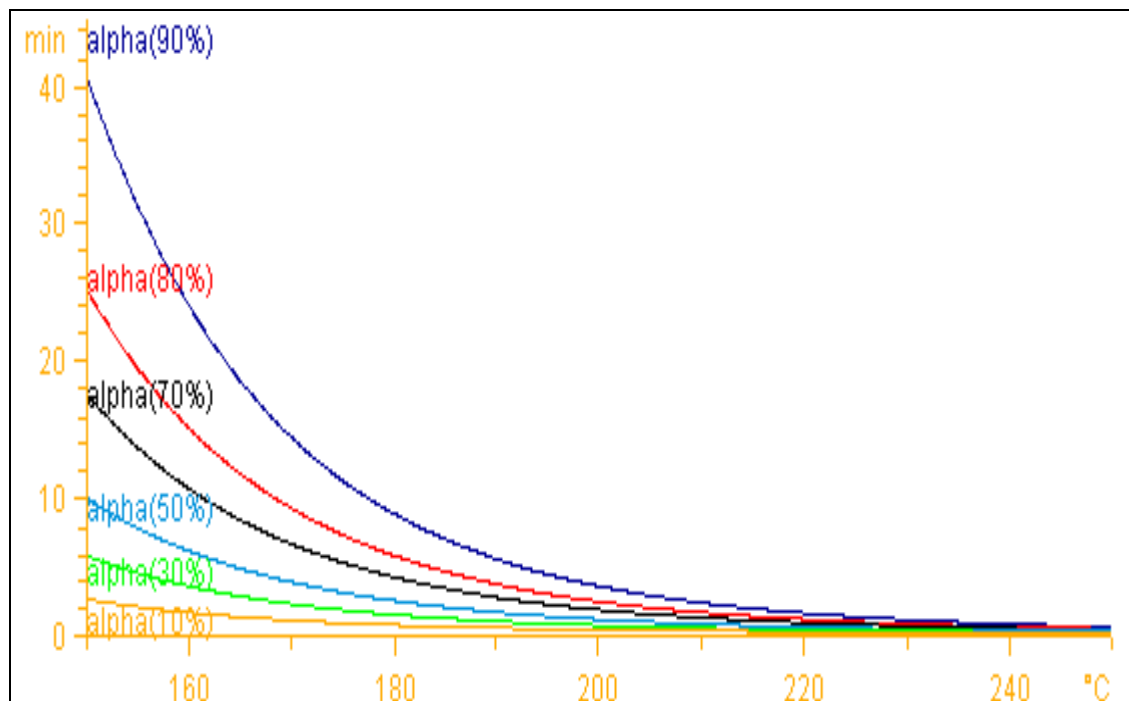
**Tabelle 4.3:** Werte des Aushärtungsgrades bei T= 180°C für beide Prepreg

<b>Aushärtungsgrad</b>						
	10%	30%	50%	70%	80%	90%
<b>Zeit</b>						
halogenreduziert	5	7	10	17	38	76
halogeniert	1	2	3	5	7	10





**Abb. 4.6:** Aus dynamischen DSC-Versuchen berechnete Verläufe des Aushärtungsgrades des halogenreduzierten Prepregs.



**Abb. 4.7:** Aus dynamischen DSC-Versuchen berechnete Verläufe des Aushärtungsgrades des halogenierten Prepregs.

Zudem muss beachtet werden, dass es sich bei den untersuchten Harzen um Copolymere mit unterschiedlichen Comonomeren handelt. Ein Einfluss auf die Vernetzungseigenschaften bezüglich der unterschiedlichen Seitengruppen der Comonomere muss berücksichtigt werden.

Im Interesse der Vergleichbarkeit aller Messungen des DSC wurde der Aufschmelzbereich der DSC-Kurven in Abb. 4.8 und 4.9 dargestellt.

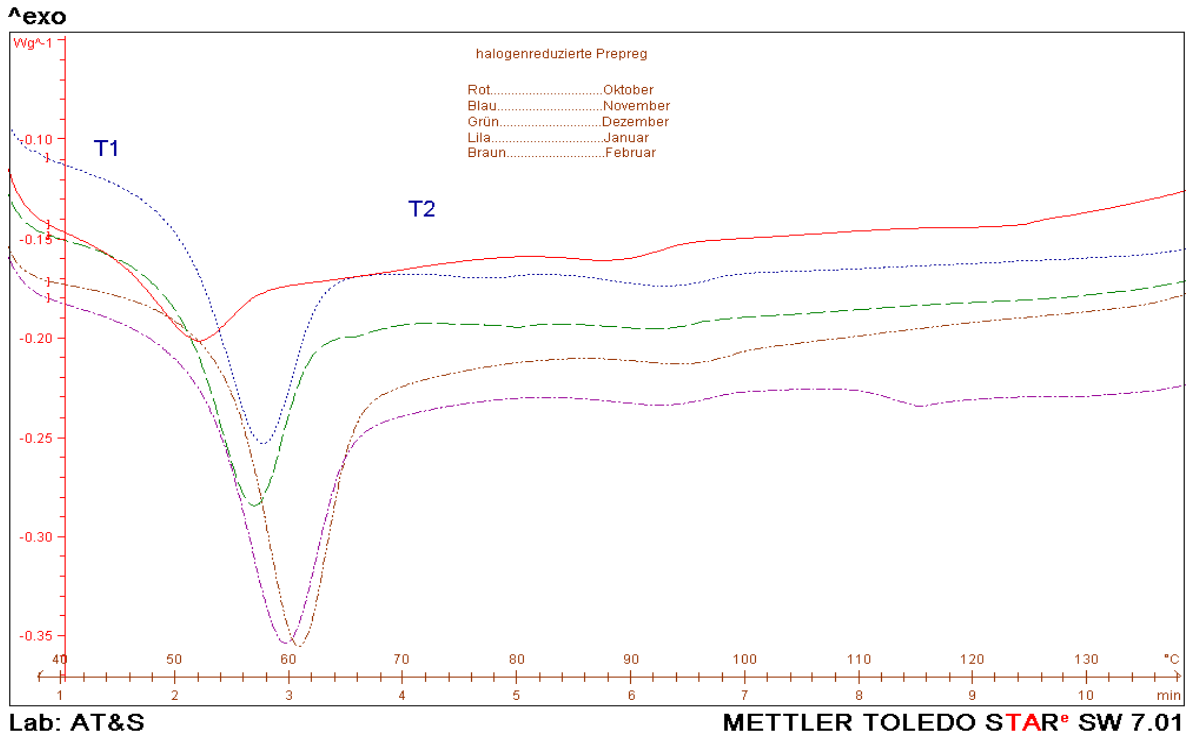
Eine Verschiebung der charakteristischen Temperaturen des Aufschmelzbereiches, der Anfangstemperatur  $T_1$  (Onset), der Endtemperatur  $T_2$  (Endset) bzw. der Schmelztemperatur ( $T_S$ ), ist festzustellen. Ebenso ist eine Veränderung der Schmelzenthalpie ( $\Delta H_S$ ) und somit der Aufschmelzung messbar.

Die in Abb. 4.10 und 4.11 dargestellten DSC-Kurven deuten auf eine zunehmende Überlagerung des endothermen Aufschmelzbereiches durch einen exothermen Prozess hin.

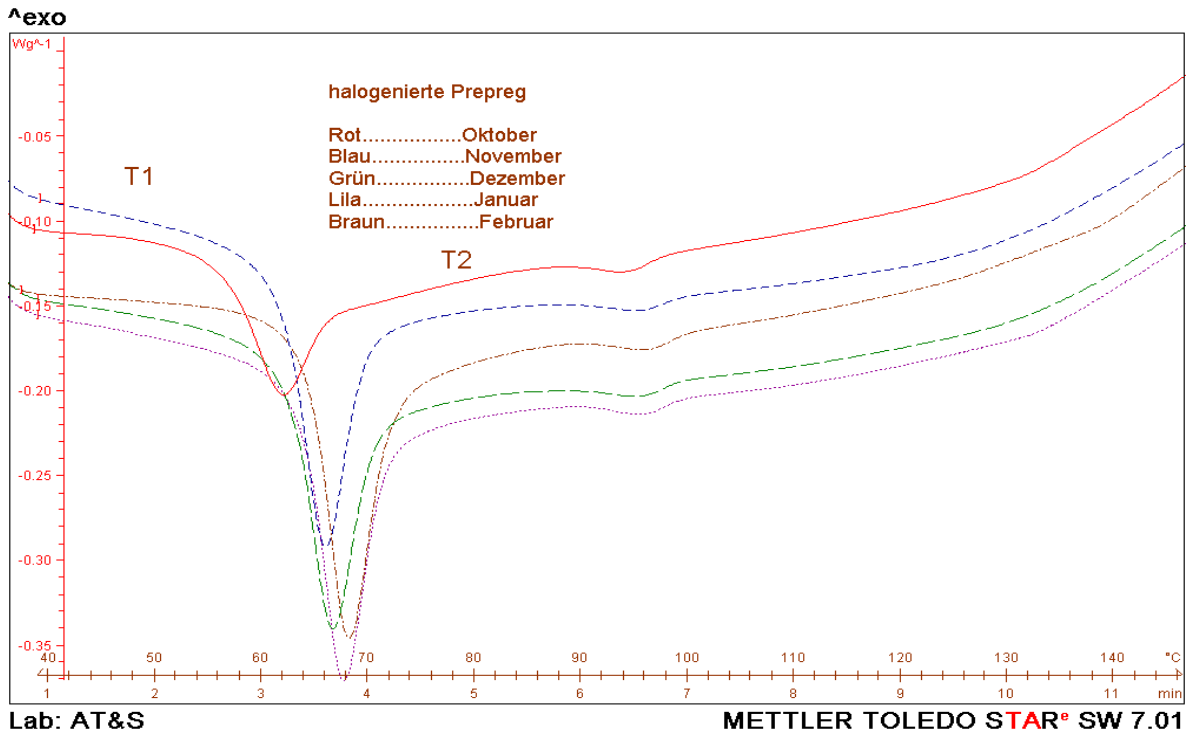
Deutlich ist nach dem Monat Oktober die Verschiebung der Onset-Schulter des Reaktionsumsatzbereiches sowohl für halogenreduzierte als auch halogenierte Prepreg um ca. 5 °C zu erkennen (Abb. 4.10 und 4.11). Im weiteren Verlauf der DSC-Messungen kommt es zu weiteren Verschiebungen dieser Schulter. Sie sind als Vernetzung des Harzes zu interpretieren. Würde die

Die Kurven in Abb. 4.11 zeigen am Ende der Vernetzungsreaktion bei ca. 220 °C ein Plateau, aus dem hervorgeht, dass die Vernetzung beendet und der Stabilisator noch wirksam ist.

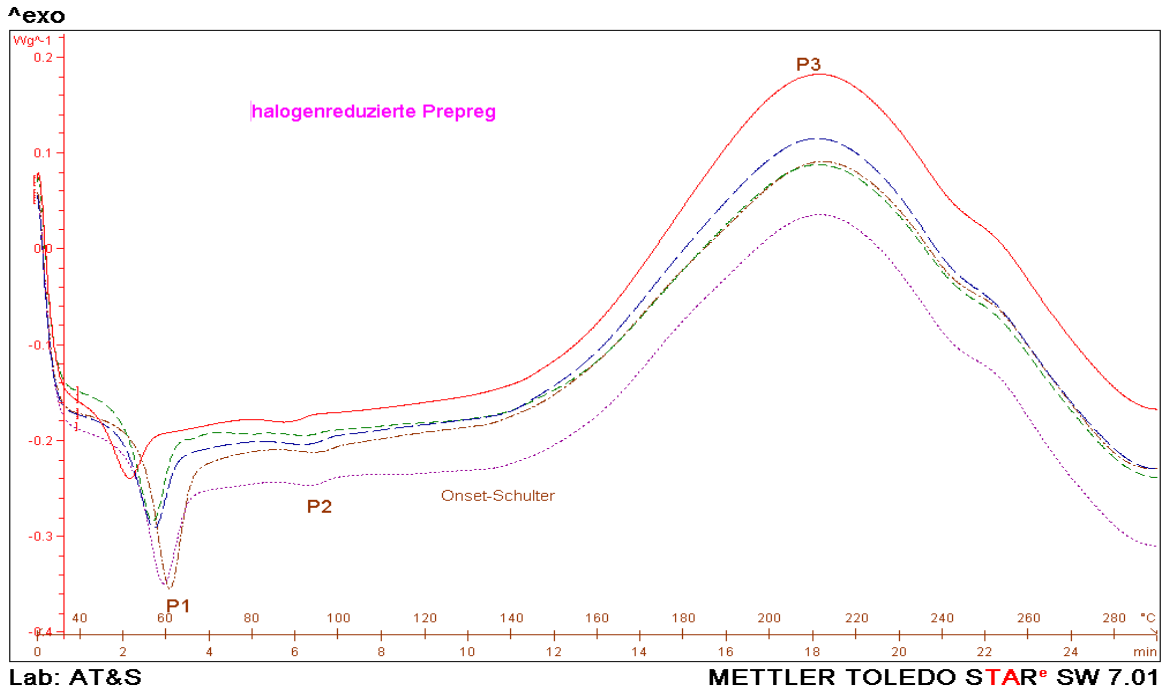
Im Vergleich dazu zeigen die Kurven der Abb. 4.10 nach Ende der Aushärtung bei ca. 275 °C kein Plateau. Da die Endtemperatur 290 °C beträgt, wurde die Messung beendet. Würde die Endtemperatur weiter erhöht, so käme es wieder zur Ausbildung eines Plateaus.



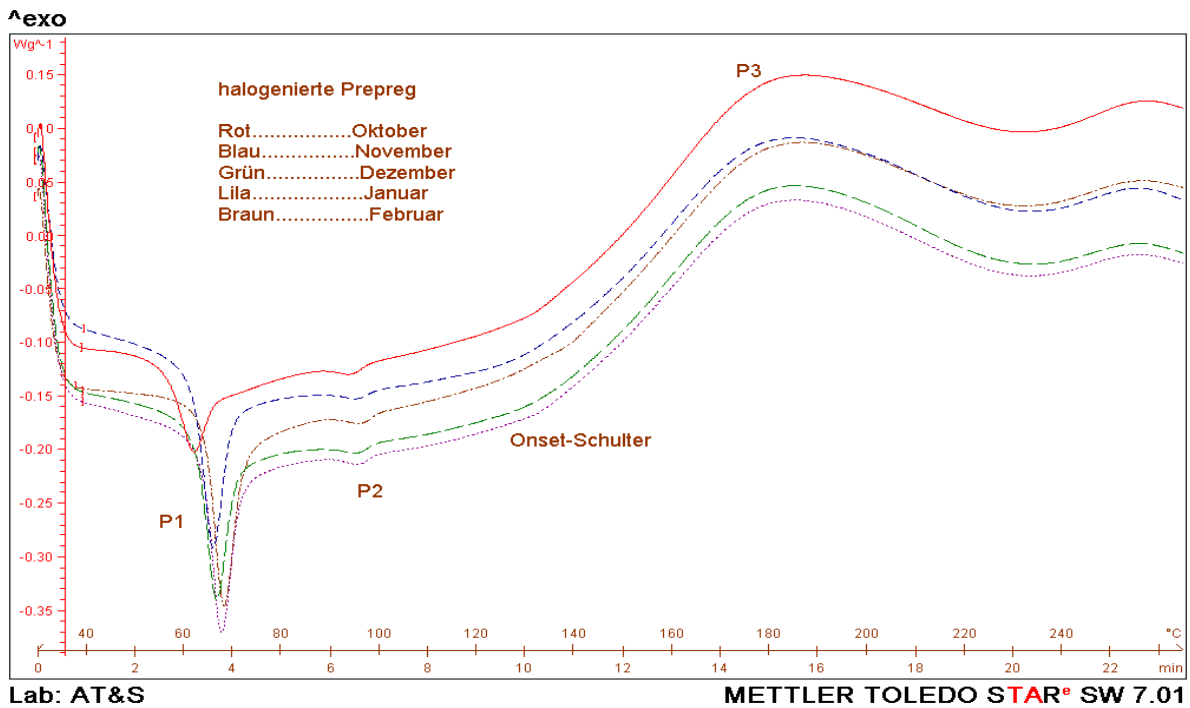
**Abb. 4.8:** DSC-Kurven des Aufschmelzbereiches für halogenreduzierte Prepreg von Oktober bis Februar bei 15°C/min Aufheizrate



**Abb. 4.9:** DSC-Kurven des Aufschmelzbereiches für halogenierte Prepreg von Oktober bis Februar bei 15°C/min Aufheizrate



**Abb. 4.10:** DSC-Kurven des halogenreduzierten Prepregs von Oktober bis Februar bei 10°C/min Aufheizrate



**Abb. 4.11:** DSC-Kurven des halogenierten Prepregs von Oktober bis Februar bei 10°C/min Aufheizrate

## 4.2 Messung mit der dynamisch-mechanischen Analyse

### 4.2.1 Rheologische Untersuchung

Es wird die Darstellung der komplexen Viskosität, des Speicher- und Verlustmoduls als Funktion der Temperatur betrachtet und der Reaktionsverlauf im halb-logarithmischen Diagramm dargestellt. Eine Messreihe besteht aus zwei Messungen, für die Auswertungen wird der mathematische Mittelwert herangezogen.

Die gewählten Messparameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

**Tabelle 4.4:** Die Messparameter der Rheologische Messungen

Kreisfrequenz	Deformation	Palttendurchmesser	Palttenabstand	Aufheizrate	Aufheizzeit
5 Hz	10%	25 mm	1 mm	5°C/min	5 min

Der Kurvenverlauf der komplexen Viskosität, des Speicher- und Verlustmoduls mit der Temperatur zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein Viskositätsminimum. Der Punkt, bei dem sich die Speichermodul- und Verlustmodul-Kurven schneiden, markiert den Sol/Gel-Übergang oder, kurz gesagt, den Gelierpunkt. In diesem Punkt entspricht das Speichermodul dem Verlustmodul. Das Harz verliert nahezu sein Fließverhalten, da ein bestimmter Teil der Molekülketten so stark in sich verschlungen und vernetzt ist, dass eine freie Bewegung unterbunden wird.

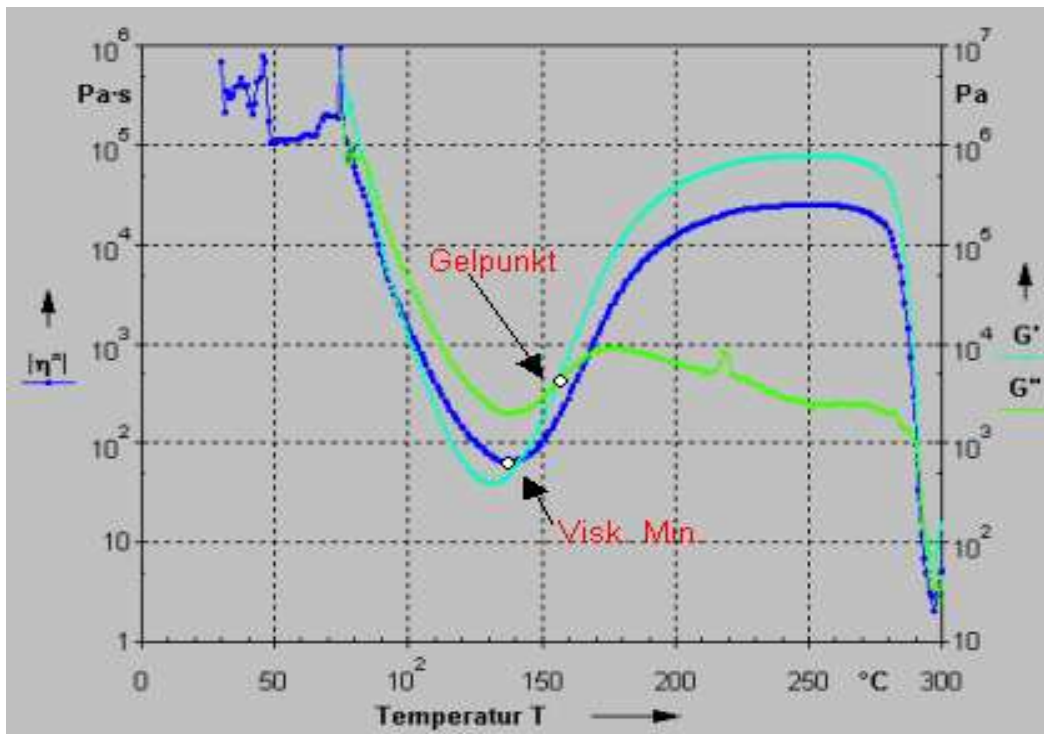
Ferry [12] definiert ein Gel als ein verdünntes System, welches nicht mehr fließt, weil es entweder vernetzt oder kristallisiert ist.

In Abb. 4.12 und 4.13 ist deutlich erkennbar, dass mit zunehmender Vernetzung neben der komplexen Viskosität auch das Speicher- und das Verlustmodul steigen. Den Abschnitt des Gelierprozesses, bei dem das Verlustmodul größer als das Speichermodul ist, bezeichnen wir als Sol-Zustand (Flüssig-Zustand) und den Abschnitt, bei dem das Speichermodul größer als das Verlustmodul ist, als Gel-Zustand (Fest-Zustand).

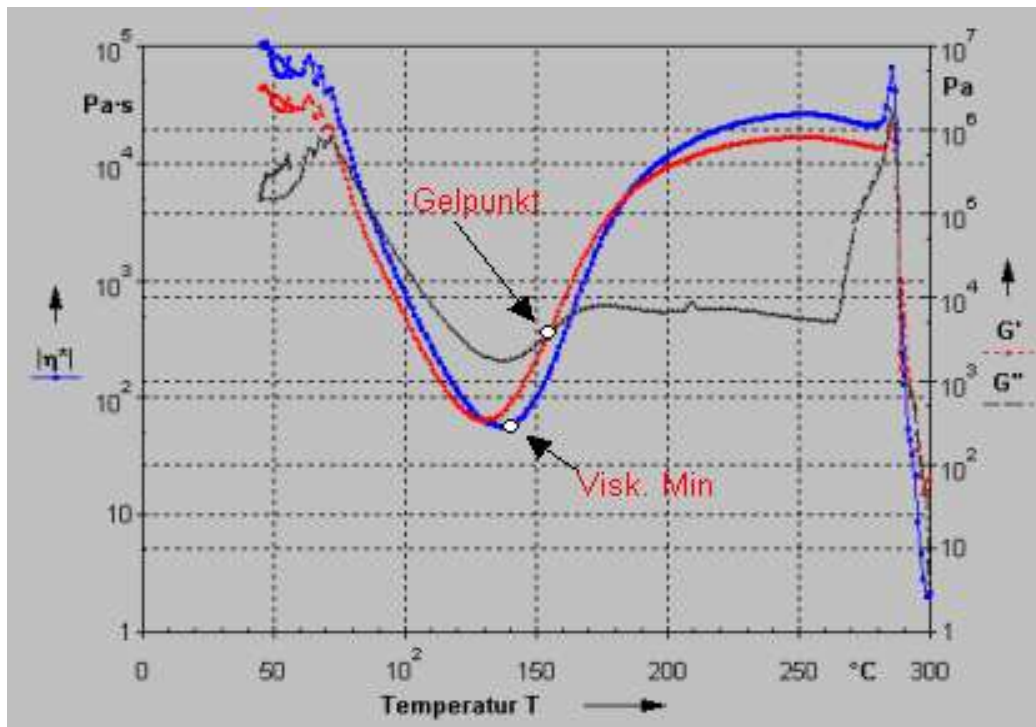
Während des Gel-Zustandes steigt die Speichermodulkurve bedeutend schneller als die Verlustmodulkurve und wird sogar größer als diese (Abb.4.13). Im Ver-

gleich dazu steigt die Speichermodulkurve in Abb. 4.12 nicht nur mehr als die Verlustmodulkurve, sondern auch mehr als die Viskositätskurve. Es drängt sich die Vermutung auf, dass die Vernetzungsreaktion durch den Füllstoff verzögert wird. Unterhalb des Gelierpunktes zeigt das Harz Flüssigkeitscharakter und ist damit leicht formbar, erst mit dem Gelierpunkt erreicht das Harz einen Vernetzungszustand und macht die Substanz formstabil. Die nach der Gelierung zu beobachtende Abflachung des Viskositätsanstieges ist nicht primär auf die weitere Härtung des Materials, sondern auf die begrenzte Torsionssteifigkeit der Wechselplattenhalterungen zurückzuführen.

In Abb. 4.12 ist die Viskositätskurve deutlich flacher als in Abb. 4.13, weshalb die Schenkel auch weiter auseinander streben.



**Abb. 4.12:** Temperaturabhängige Aushärtekurve des halogenreduzierten Prepregs



**Abb. 4.13:** Temperaturabhängige Aushärtekurve des halogenierten Prepregs

Das Viskositätsminimum ist in Hinblick auf den Pressvorgang anwendungstechnisch bedeutsam, denn die Schicht kann bis zum Erreichen dieses Punktes am besten verlaufen. Ist das Viskositätsminimum zu niedrig, kann es passieren, dass die Schicht zu dünn wird; ist es zu hoch, verläuft die Schicht eventuell nicht genügend eben.

In Tabelle 4.4 sind für halogenierte und halogenreduzierte Prepreg alle Werte der Gelierpunkte, der Speicher- und Verlustmodule sowie der komplexen Viskosität zusammengefasst.

**Tabelle .4.4:** *Gelierungspunkt, Speicher- sowie Verlustmodul und komplexe Viskosität des halogenreduzierten und halogenierten Prepregs*

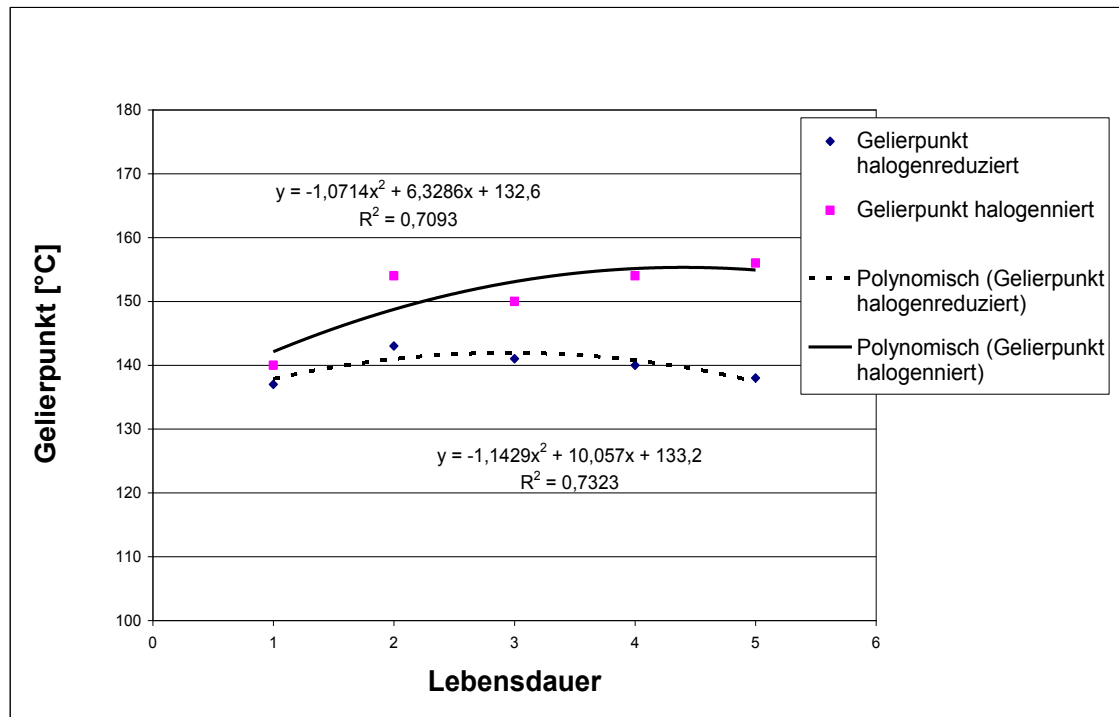
	Gelierungspunkt [°C]	komplexe Viskosität [Pa.s]	$G' = G''$ [Pa.s]	Viskositätsminimum [Pa.s]
<b>halogenreduziert</b>				
Okt.	137	83,2	1800	60
Nov.	143	84,4	1920	63
Dez.	141	120	2440	100
Jan.	140	163	2930	120
Feb.	138	134	2760	121
<b>halogeniert</b>				
Okt.	140	145	3100	117
Nov.	154	149	3360	123
Dez.	150	165	3540	137
Jan.	154	178	3620	142
Feb.	156	176	3770	142

Die in Tabelle 4.4 angeführten Ergebnisse der Viskositätsmessung zeigen den Unterschied zwischen halogenreduziertem und halogeniertem Prepreg, die sich hinsichtlich des Füllstoffgehaltes unterscheiden. Bei Vorhandensein des Füllstoffes (halogenreduziertes Prepreg) sind die Moleküle durch diesen sterisch behindert, einen Bindungspartner zu finden.

Hier wird der Vorteil des Oszillationstests deutlich: Mit diesem kann man bis in den Festkörperzustand hinein messen, ohne die Messprobe zu zerstören.

Die Verläufe des Gelierungspunktes und des Viskositätsminimums über die Lebensdauer sind in Abb. 4.14 und 4.15 dargestellt.





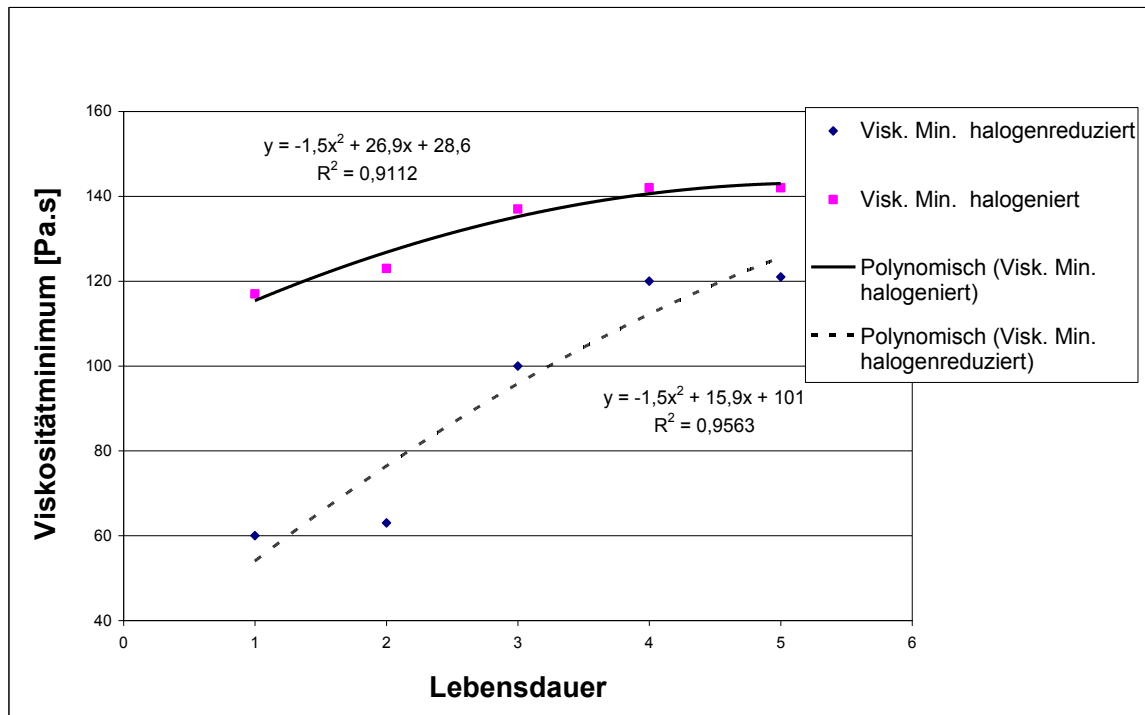
**Abb. 4.14:** Gelierpunkt in Abhängigkeit von der Lebensdauer des halogenreduzierten und halogenierten Prepregs

Der Gelierpunkt verringert sich für die halogenreduzierten Prepreg nach dem Monat Dezember um 2°C. Im Gegensatz dazu steigt der Gelierpunkt für halogenierte Prepreg zur selben Zeit um ca. 4°C.

Die in Abb. 4.14 halogenierte-Kurve steigt um ca. 2% stärker als die des halogenreduzierten Prepreg

Das Viskositätsminimum (Abb. 4.15) sowohl des halogenreduzierten als auch des halogenierten Prepreg steigt über die gesamte Lebensdauer um ca. 10%.

Das Viskositätsminimum steigt bei halogenreduziert (60-120 Pa.s) wesentlich mehr als bei halogeniert (120-140 Pa.s).



**Abb. 4.15:** Viskositätsminimum in Abhängigkeit von der Lebensdauer des halogenreduzierten und halogenierten Prepregs

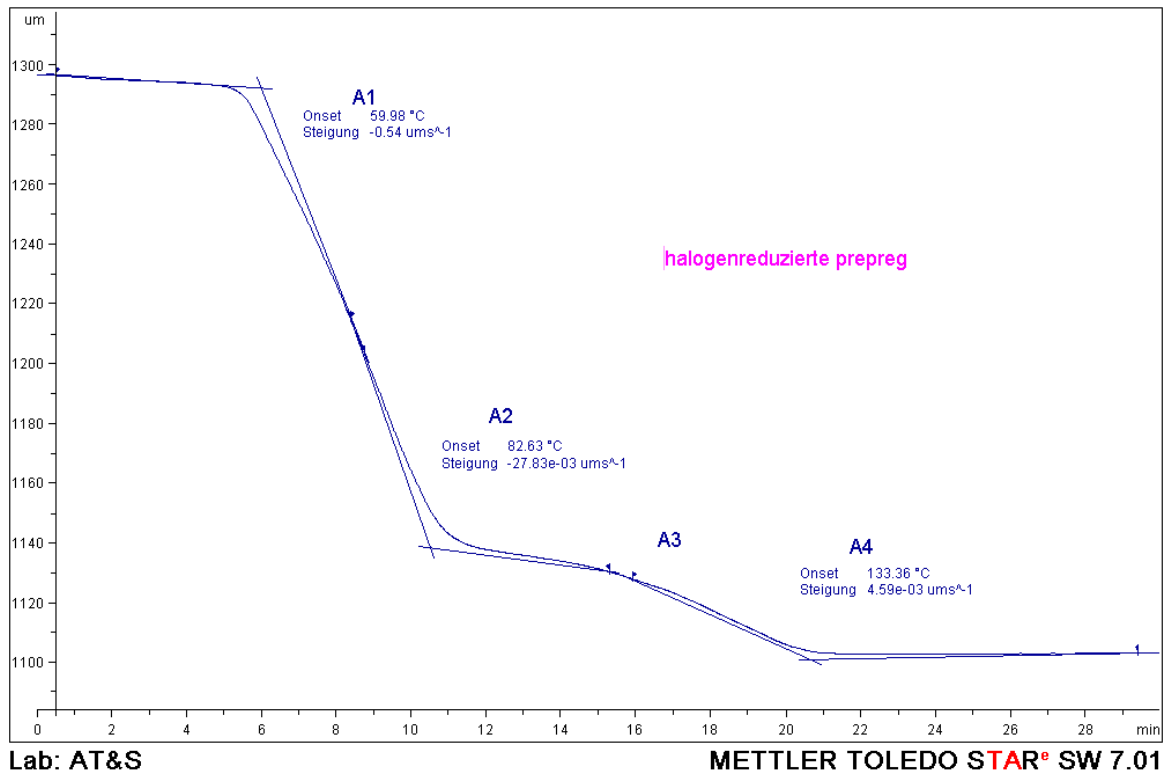
### 4.3 Messung mit der thermomechanische Analyse (TMA)

#### 4.3.1 Untersuchung des Reaktionsvorganges

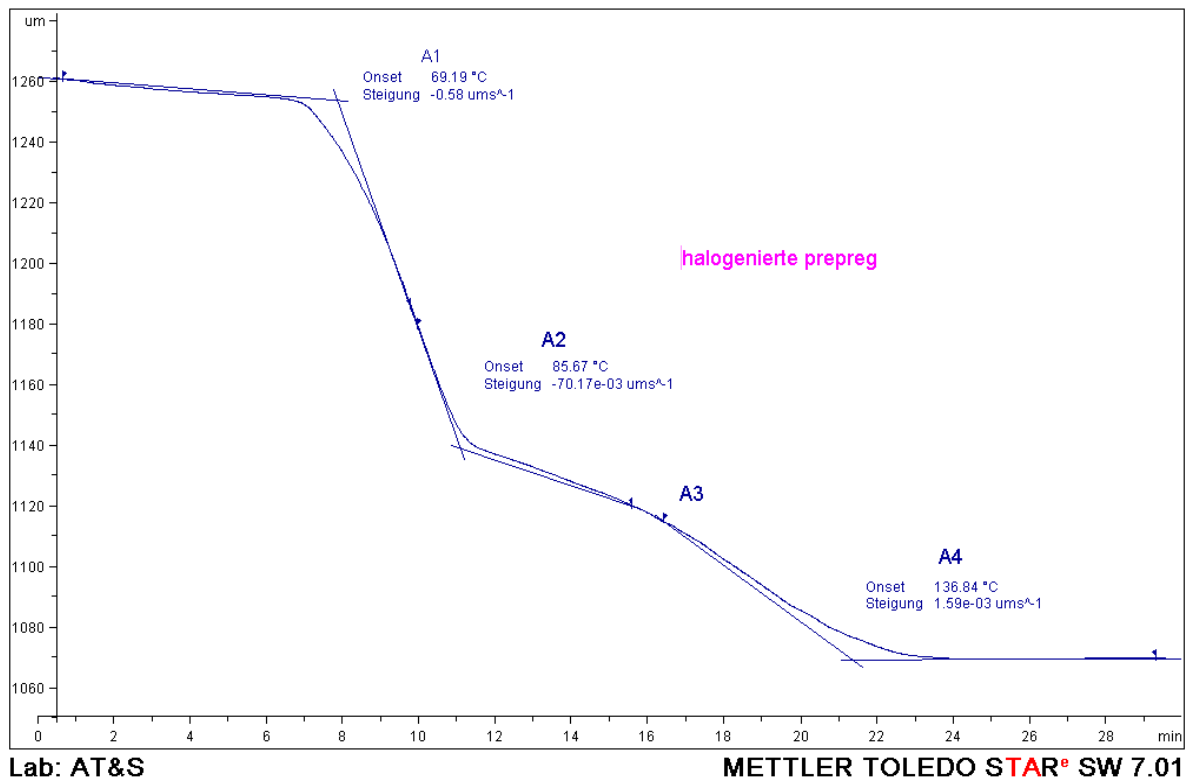
Mit der thermomechanischen Analyse werden Dimensionsänderungen als Funktion der Temperatur gemessen. Sehr oft interessiert auch das Verhalten einer Probe unter spezieller Gasatmosphäre, unter Lastwechsel (Druckspannung) sowie bei verschiedenen thermischen Vorbehandlungen.

Die thermomechanische Analyse liefert die Ausdehnungskoeffizienten, zeigt eventuelle innere Spannungen und die vom Härungsgrad abhängige Glastemperatur an. Nach den Messungen wurden mittels Software auf die TMA-Kurven zwei Hüllkurve und von diesen die mittlere Kurve gezeichnet und für die Auswertung herangezogen. Aus den in Abb. 4.16 und 4.17 dargestellten TMA-Kurven wurden der Gelierumsatz und die Gelierzeit berechnet.

Die gemessene Aktivierungsenergie beträgt 46,4 Kj/mol. (Die Aktivierungsenergie liegt nach der Literatur [12] zwischen 37 und 50 Kj/mol.)



**Abb. 4.16:** TMA-Kurven des halogenreduzierten Prepregs



**Abb. 4.17:** TMA-Kurven des halogenierten Prepregs

Die in den Abb. 4.16 und 4.17 dargestellten TMA-Kurven zeigen, dass sich die Viskosität mit dem Umsatz bei der Aushärtung von Prepreg vergrößert. Zu Beginn liegt eine Flüssigkeit ( $A_1$ - $A_2$ ) vor, die mittels chemischer Reaktion zum Festkörper ( $A_2$ - $A_4$ ) erstarrt. Von technischem Interesse ist dabei der Gelierpunkt, bei welchem das Harz formstabil wird. Mit fortgeschrittener Reaktion wird die Probe hart und somit die Amplitude kleiner. Die Gelierung wird untersucht, indem der TMA-Messfühler periodisch auf das Blech gedrückt wird. Der Zeitpunkt, bei dem der Messfühler nicht mehr vom Blech gehoben werden kann, ist der Gelierpunkt.

Man erkennt im Temperaturbereich von 75°C (entspricht 15 min) ( $A_2$ ) bis 105°C (21 min) ( $A_4$ ) für halogen-reduzierte und von 84°C (16,8 min) ( $A_2$ ) bis 142°C (28,4 min) ( $A_4$ ) für halogenierte Prepreg eine exotherme Reaktion mit einem Peak  $A_3$ .

Die Tabellen 4.5 und 4.6 zeigen die errechneten Werte für den Gelierumsatz für alle Messkurven.

**Tabelle 4.5:** Gelierumsatz von halogenreduzierten Prepreg bei verschiedenen Temperaturen

	<b>Oktober</b>	<b>November</b>	<b>Dezember</b>	<b>Januar</b>	<b>Februar</b>
<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>
30,7	0	0	0	0	0
47,2	0,99	0,2	0,32	0,11	0,19
63,7	6,37	4,43	6,23	4,61	2,78
80,2	13,69	13,1	14,47	13,65	10,29
96,7	14,75	14,32	15,43	15,91	12,46
113,2	16,42	16,13	16,3	16,46	13,25
129,7	18,45	18,59	17,5	17,36	14,68
146,2	19,82	19,63	17,97	17,64	14,96
162,7	19,89	19,87	17,97	17,63	14,95
179,2	19,88	20,01	17,97	17,64	14,95

**Tabelle 4.6:** Gelierumsatz von halogenierten Prepreg bei verschiedenen Temperaturen

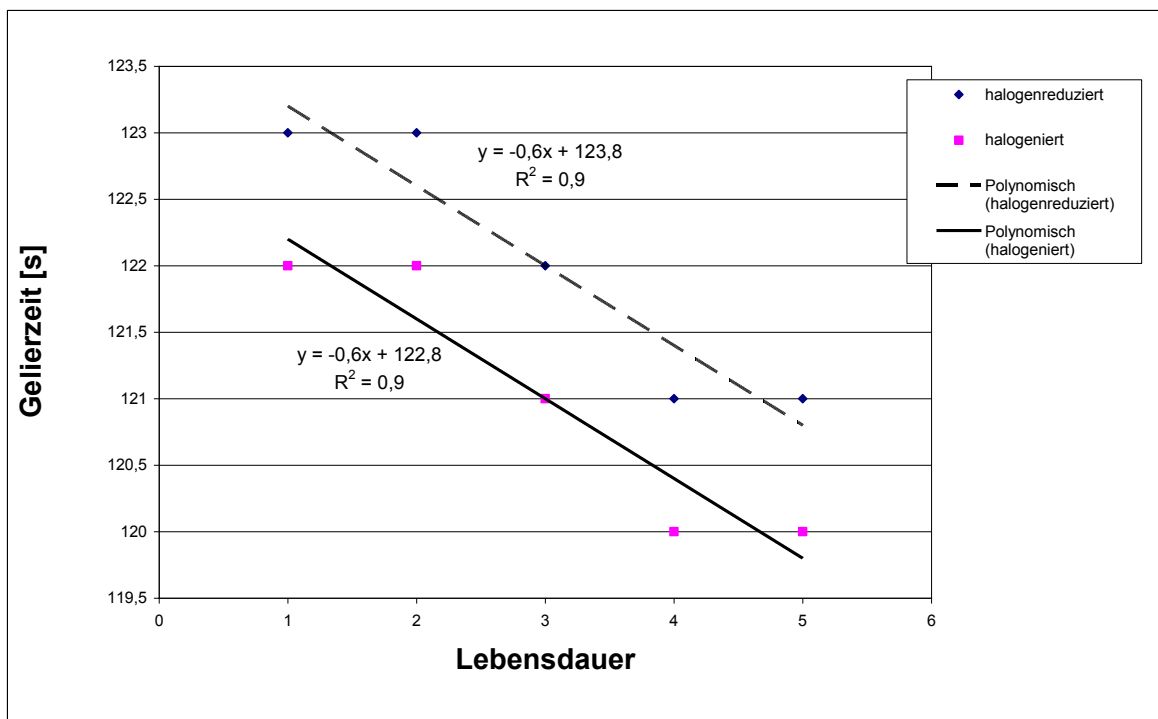
	<b>Oktober</b>	<b>November</b>	<b>Dezember</b>	<b>Januar</b>	<b>Februar</b>
<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>	<b>Gelierumsatz [%]</b>
30,7	0	0	0	0	0
47,2	0,43	0,019	0,31	0,09	0,33
63,7	1,92	0,26	1	0,34	0,62
80,2	8,92	6,82	11,4	9,39	6,78
96,7	10,75	9,66	14,63	12,15	10,34
113,2	11,4	10,78	17,61	13,64	11,76
129,7	12,47	12,52	19,29	15,33	13,05
146,2	12,98	13,7	19,87	16,13	15,15
162,7	13,01	13,87	19,92	16,17	15,21
179,2	13,02	13,95	19,94	16,16	15,21

In Tabelle 4.7 sind für beide Prepregarten die berechneten Gelierzeiten bei 170°C zusammengestellt.

**Tabelle 4.7:** Berechneten Gelierzeit von Prepreg bei 170°C Temperatur

Gelierzeit	halogenreduzierte Prepreg [s]	halogenierte Prepreg [s]
Okt.	123	122
Nov.	123	122
Dez.	122	121
Jan.	121	120
Feb.	121	120

In Abb. 4.18 sind für beide Prepregsarte die berechneten Gelierzeiten bei 170 °C über die gesamte Lebensdauer dargestellt.



**Abb. 4.18:** Gelierzeit über die Lebensdauer für halogenreduzierte und halogenierte Prepreg

Die Gelierzeit sinkt um ca. 3% mit der Dauer der Lagerzeit sowohl für halogenreduzierte als auch für halogenierte Prepreg.

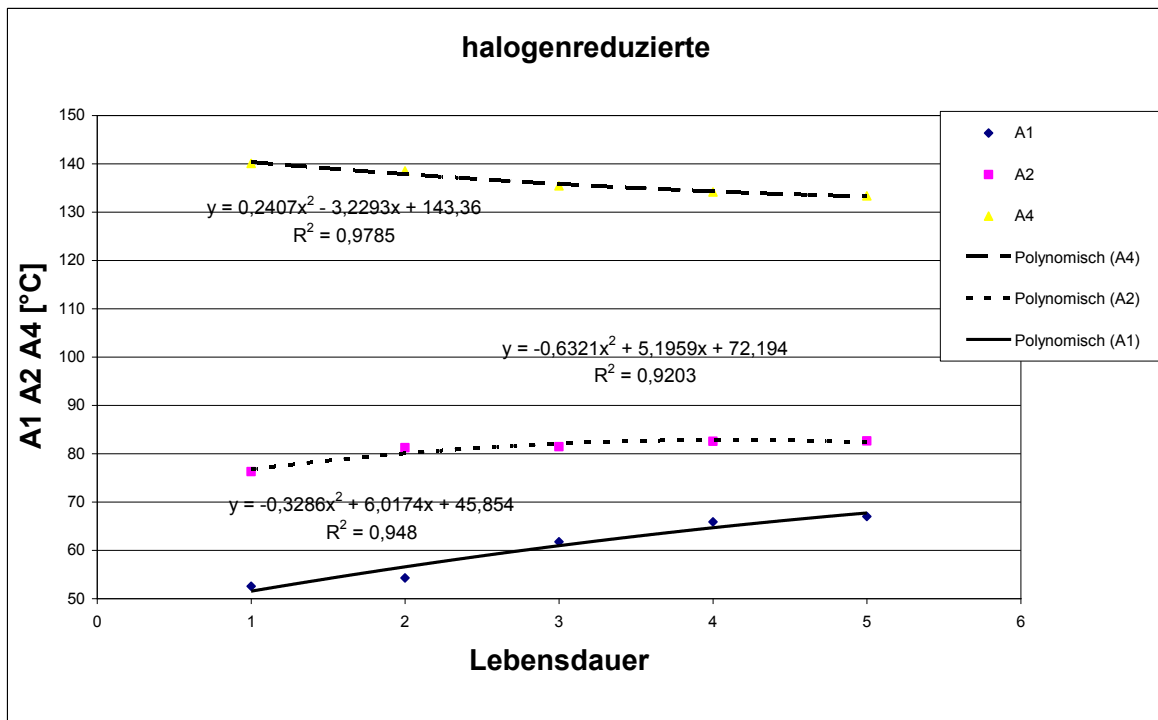
Die Ergebnisse der Berechnung der Gelierzeiten stimmen mit der Praxis überein.

In Tabelle 4.8 sind für halogenreduzierte und halogenierte Prepreg die Werte von  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_4$  zusammengefasst.

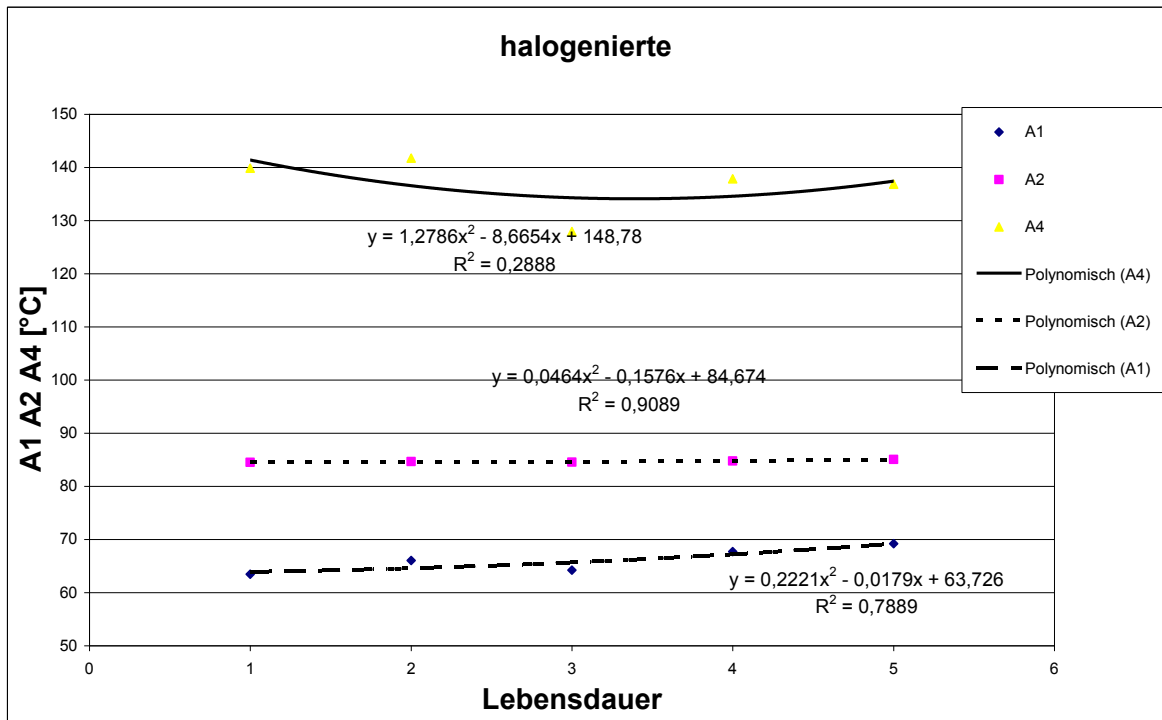
**Tabelle 4.7:** TMA-Messwerten von Prepreg

	Okt.	Nov.	Dez.	Jan.	Feb.
<b>halogereduzierte</b>					
A <sub>1</sub>	52,56	61,78	61,76	65,89	59,98
A <sub>2</sub>	76,28	81,23	81,44	82,56	82,63
A <sub>4</sub>	140,1	138,53	135,43	134,16	133,36
<b>halogenierte</b>					
A <sub>1</sub>	63,44	66,05	64,2	67,7	69,19
A <sub>2</sub>	84,52	84,65	84,56	84,76	85,07
A <sub>4</sub>	139,85	141,76	127,94	137,84	136,84

In Abb. 4.19 und 4.20 sind A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>4</sub> über die Lebensdauer dargestellt.



**Abb. 4.19:** A1, A2 und A4 über die gesamte Lebensdauer halogereduzierter Prepreg



**Abb. 4.20:** A1, A2 und A4 über die gesamte Lebensdauer halogenerter Prepreg

Die TMA-Untersuchungen liefern Ergebnisse die in einen ähnlichen Bereich wie auch DSC- und DMA-Untersuchungen liegen.



## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden thermische und dynamische Analysen an halogenreduzierten und halogenierten Prepreg durchgeführt. Mittels Thermoanalyse (DSC und TMA) und dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) sollte der Zusammenhang zwischen Lagerdauer und Reaktionskinetik von Prepreg untersucht und dabei herausgefunden werden, ob das Material nach dem Verfallsdatum noch weiter verwendbar ist oder nicht.

Die DSC-Untersuchungen wurden dynamisch, d.h. bei verschiedenen Aufheizraten (10, 15 und 20°C/min), durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben einen Zusammenhang zwischen Schmelzpeak  $P_1$ , Nebenpeak  $P_2$  und exothermem Peak  $P_3$  über den Untersuchungszeitraum. Mit andauernder Lagerzeit verschieben sich die Peaks zu höheren Temperaturen. Die Aufschmelzbereiche (Relaxationsbereiche) bestehen aus geordneten ( $P_1$ ) und weniger geordneten ( $P_2$ ) Bereichen und geben einen Hinweis auf die thermische Vorgeschichte der Prepreg. Die geordneten Bereiche liegen bei niedrigeren Temperaturen und haben vermutlich den Umstand zur Ursache, dass sich bei der Lagerung vorkondensiertes Harz bildet, das unter Wärmeeinfluss wieder zerstört wird. Die DSC-Kurven zeigten am Ende der Vernetzungsreaktion für halogenierte Prepreg bei ca. 220 °C ein Plateau. Dies zeigt, dass die Vernetzung beendet und der Stabilisator noch wirksam ist. Im Gegensatz dazu wiesen die halogenreduzierten DSC-Kurven nach Ende der Aushärtung bei ca. 275 °C kein Plateau auf. Die DSC-Kurven für den Untersuchungszeitraum zeigten deutlich nach dem Monat Oktober die Verschiebung der Onset-Schulter des Reaktionsumsatzbereiches um ca. 5°C. Mit Hilfe des Programms „Modellfreie Kinetik“ konnte eine Vorhersage über den Vernetzungsgrad getroffen werden, zum Beispiel für halogenreduzierte Prepreg bei 200°C eine 90%ige Vernetzung nach 60 min und für halogenierte Prepreg bei 200°C eine 30%ige Aushärtung nach 4 min. Die DSC-Analyse ergab, dass unabhängig von der Prepregart sich die Peaks über den Untersuchungszeitraum zu um ca. 2% höheren Temperaturen verschieben.

Die TMA-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich während der Aushärtung die Viskosität mit dem Umsatz vergrößert. Da erkennt man im Temperaturbereich zwischen 55°C und 105°C (das entspricht 11 bis 21 min) eine exotherme Reaktion mit einem Peak A<sub>3</sub> bei ca. 80°C (16 min) für halogen-reduzierte und bei ca. 85°C (17 min) für halogenierte Prepreg. Zu Beginn liegt eine Flüssigkeit (A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>) vor, die mittels chemischer Reaktion zum Festkörper (A<sub>2</sub>-A<sub>4</sub>) erstarrt. Mit fortgeschrittener Reaktion wird die Probe hart und somit die Amplitude kleiner. Die Aktivierungsenergie beträgt 46,4 kJ/mol und stimmt damit mit der Literatur überein. Die Gelierzeit sowohl für halogenreduzierte als auch für halogenierte Prepreg um ca. 3% steigt mit der Lagerzeit. Die Ergebnisse der Gelierzeiten stimmen mit der Praxis überein.

Neben den durchgeführten thermischen Analyse wurde im Zuge dieser Arbeit eine dynamisch-mechanische Analyse mit einem Platte-Platte-Viskosimeter unter dynamischen Bedingungen für halogenreduzierte und halogenierte Prepreg erarbeitet. Der Gelierpunkt verringert sich für das halogenreduzierte Prepreg nach dem Monat Dezember um 2°C. Im Gegensatz dazu steigt der Gelierpunkt für halogenierte Prepreg nach Dezember um ca. 4°C.

Das Viskositätsminimum sowohl von halogenreduzierten als auch von halogenierten Prepreg steigt am deutlichsten um 10% mit der andauernder Lagerzeit.

Die Vergleichswerte der Aufschmelzbereiche und der Vernetzungsbereiche der drei Methoden sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

**Tabelle 5.1:** Aufschmelzbereiche und Vernetzungsbereiche der drei Messmethoden

	Aufschmelzbereich [°C]		Vernetzungsbereich [°C]	
	halogenreduziert	halogeniert	halogenreduziert	halogeniert
<b>DSC</b>	40-80	40-80	120-280	120-250
<b>TMA</b>	35-60	35-60	55-110	55-110
<b>DMA</b>	80-140	80-140	140-190	140-190

Am Ende der Untersuchung konnte allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob das Material nach dem Verfallsdatum noch verwendbar ist. Die gemessenen Veränderungen im betrachteten Zeitraum waren zu gering. In einem weiteren Projekt könnte man den Untersuchungszeitraum auf beispielsweise ein weiteres Jahr ausdehnen und damit ein Rechenmodell für die Vorhersage der Verwendbarkeit, über diesen Zeitraum entwickeln.

## 6. Geräteliste

**Tabelle 6.1:** *Verwendete Geräte, Zusatzeinrichtungen und Software*

DSC : DSC 821 von der Firma Mettler Toledo, Schwerzenbach, Schweiz
TMA : TMA/SDTA 840 von der Firma Mettler Toledo, Schwerzenbach, Schweiz
DMA : Universal dynamic Spektrometer Physica UDS 200 der Firma Physica Messtechnik GmbH a Compagny of Anton Paar, Graz, Öster- reich
Waage: Mettler AE163 von der Firma Mettler Toledo, Schwerzenbach, Schweiz

## 7. Verwendete Symbole und Abkürzungen

A	Reaktionsumsatz	[-]
$A_1, A_2$	Preexp. Faktor	[s <sup>-1</sup> ]
$E_1, E_2$	Ratio der Aktivierungsenergie	[K]
$k_1, k_2$	Konstanten	[-]
m, n	Konstanten	[-]
$t_{gel}$	Gelierzeit	[-]
R	Gaskonstante	[j/mol.K]
T	Temperatur der Reaktionsmischung	[K]
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	[s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Viskosität	[Pa.s]
$\tau^*$	Materialkonstante	[Pa]
$E_A$	Aktivierungsenergie	[j/mol]
K	Geschwindigkeitskonstante	[s <sup>-1</sup> ]
$K_0$	Frequenzfaktor	[s <sup>-1</sup> ]
m, n	Exponenten	[-]
T	Temperatur der Reaktionsmischung	[K]
$\alpha \geq \alpha_{gel}$		
dL	Längenänderung der Probe bei Änderung der Temperatur um dT	
$L_0$	Ausgangslänge bei Temperatur $T_0$	
$T_0$	Referenztemperatur, üblicherweise Raumtemperatur	
dT	kleine Temperaturänderung, die die Längenänderung verursacht	
$\alpha$	lokaler linearer Ausdehnungskoeffizient	[10 <sup>-6</sup> 1/K]
B	Heizrate	[°C/min]

$\frac{dL}{dT}$	erste Ableitung der Messkurve nach der Zeit	
$\eta^*$	komplexe Viskosität	[Pa.s]
$\omega$	Kreisfrequenz	[rad/s]
$G^*$	komplexer Schubmodul	[Pa]
$G'$	Speichermodul	[Pa]
$G''$	Verlustmodul	[Pa]
R	Radius	[m]
h	Plattenabstand	[m]
M	Drehmoment	[Nm]
$\Omega$	Auslenkung	[rad]
$\varphi$	Phasenwinkel	[rad]

## 8. Literatur

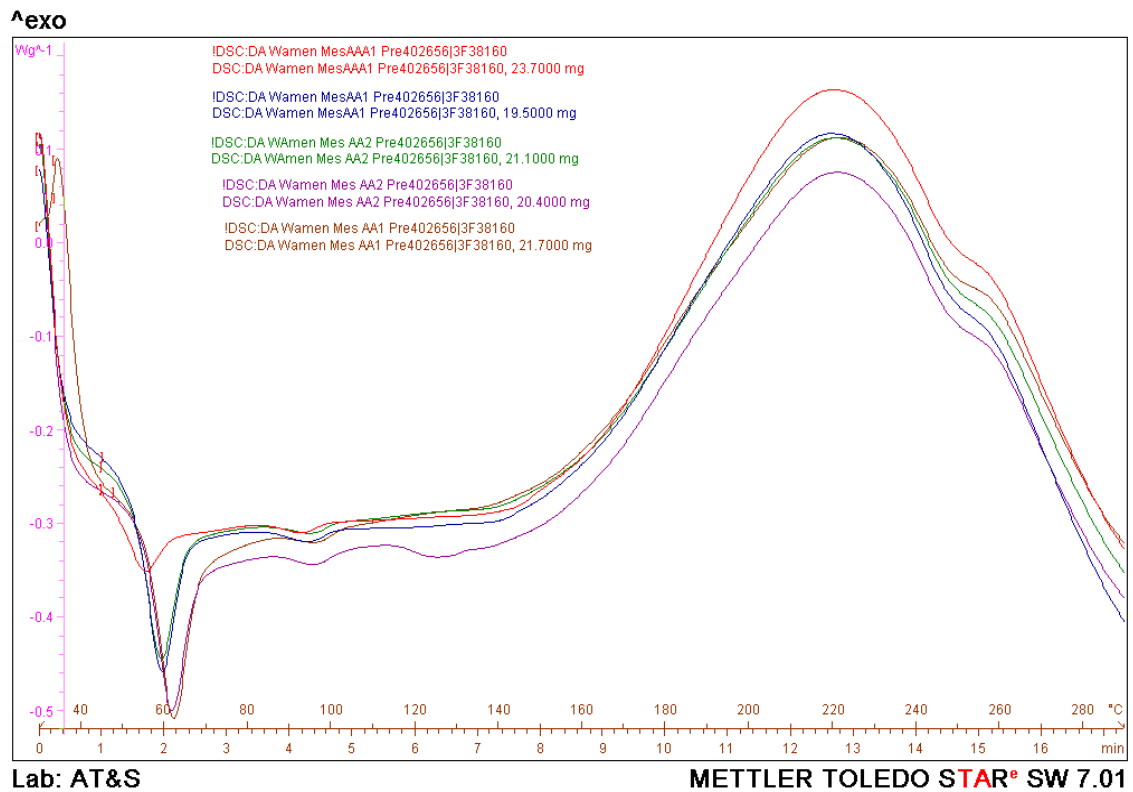
- [1] Gerhard Bäck „Einfluss von Füllstoffen auf die Aushärtung und Eigenschaften von Epoxidharzen“. Diplomarbeit, für Werkstoffkunde und –Prüfung der Kunststoff Universität Leoben Mai 1992
- [2] H. Batzer, F. Lohse, R. Schmid, *Die angewandte Makromolekulare Chemie*, 29/30,(1973) S. 349
- [3] F. Lohse, W. Seiz in Houben Weyl: „Methoden der organischen Chemie“, BD. E 20, Teilb. 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1987)
- [4] H. Jahn:, „Epoxidharze“, VEB Verlag, Leipzig, 1969, S.36
- [5] M. M. Kohout „Rheologische Eigenschaften reaktiver Vergießharzsysteme“. Diplomarbeit, für Chemie der Kunststoff Universität Leoben März 1998
- [6] H. Domininghaus: „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, VDI Verlag, Dusseldorf, 1992, S. 51
- [7] G. Widmann, *Thermal Analyse*, Vol. 3, *Proceedings Fourth ICTA Budapest*(1974) S. 359
- [8] M.J. O’Neill, *Analytical Chemistry* 47 (1975), 630
- [9] G. Widmann, R. Riesen, *Thermoanalyse, Begriffe, Methoden* 3., durchgesehene Auflage(1990) S. 16-18
- [10] M. R. Kamal, S. Souvour und M. Ryan, „Integrated thermo-rheological analysis of the cure of thermoset“, *SPE Tech. Papers*, 19, 187(1973)
- [11] J. M. Castro und C. W. Macosko, “Kinetics and rheology of typical Polyurethane reaction injection molding systems “, *Soc. Plast. Eng. Tech. Papers*. 26, 434 (1980)
- [12] Dipl.-Ing. Dietmar Poll „Neue Formen physikochmischer Messtechnik zur Beobachtung schneller Härtungsvorganges von Epoxidharzen“
- [13] M. Koch *Basismaterialien für die Leiterplattenfertigung Isola AG 52348 Düren*(2000) S. 4-15

[14] G. Widmann, *Mettler Applikation Nr. 3004 und 3414*

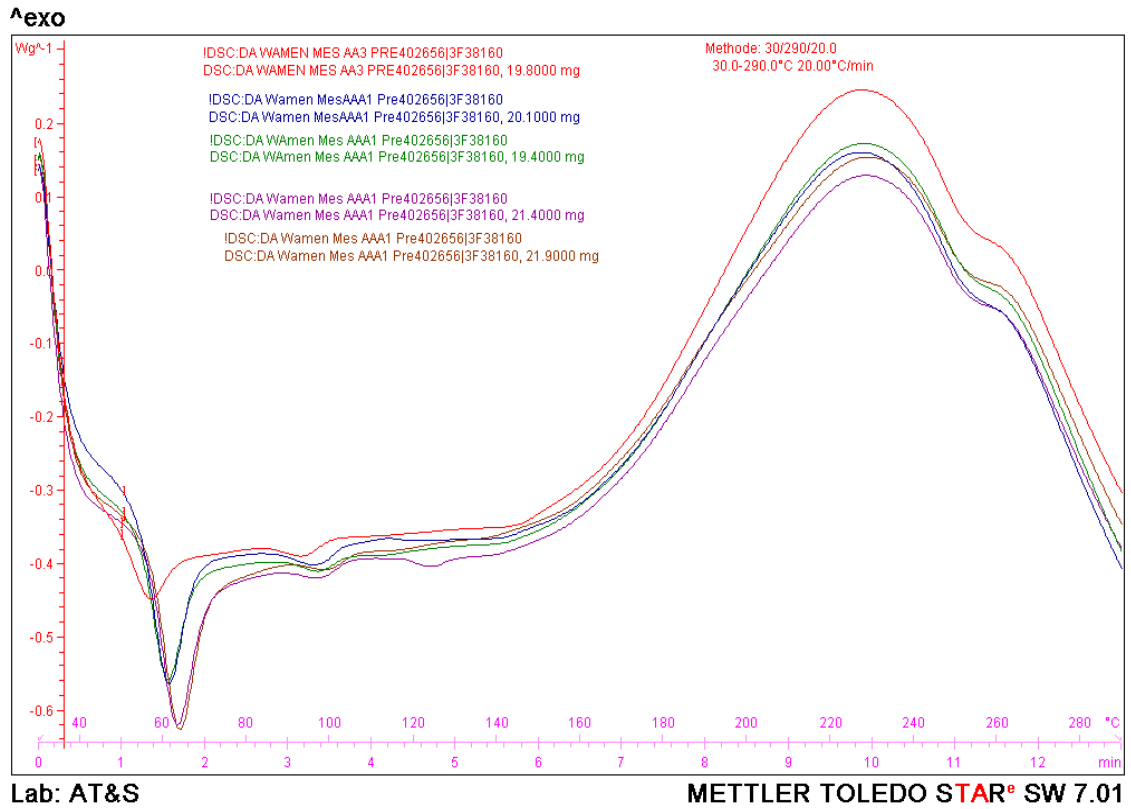


## 9. Anhang

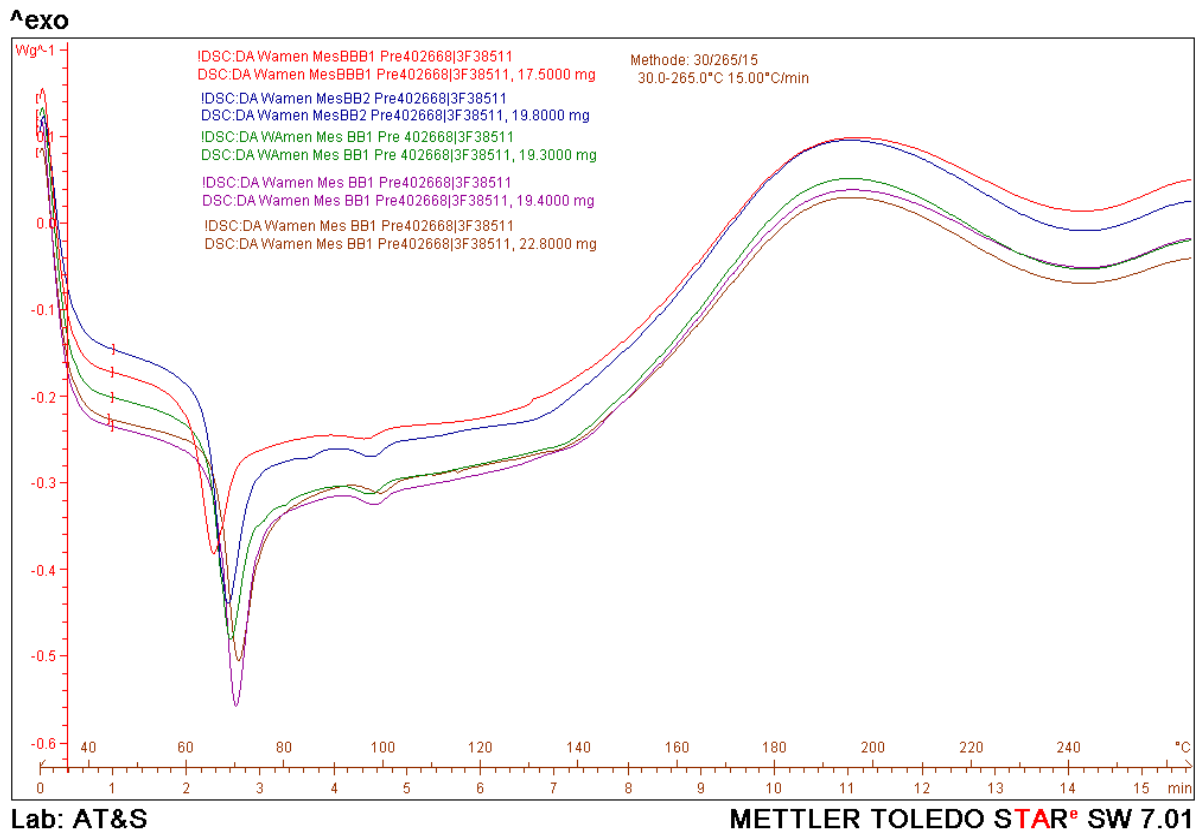
### 9.1 DSC-Ergebnisse



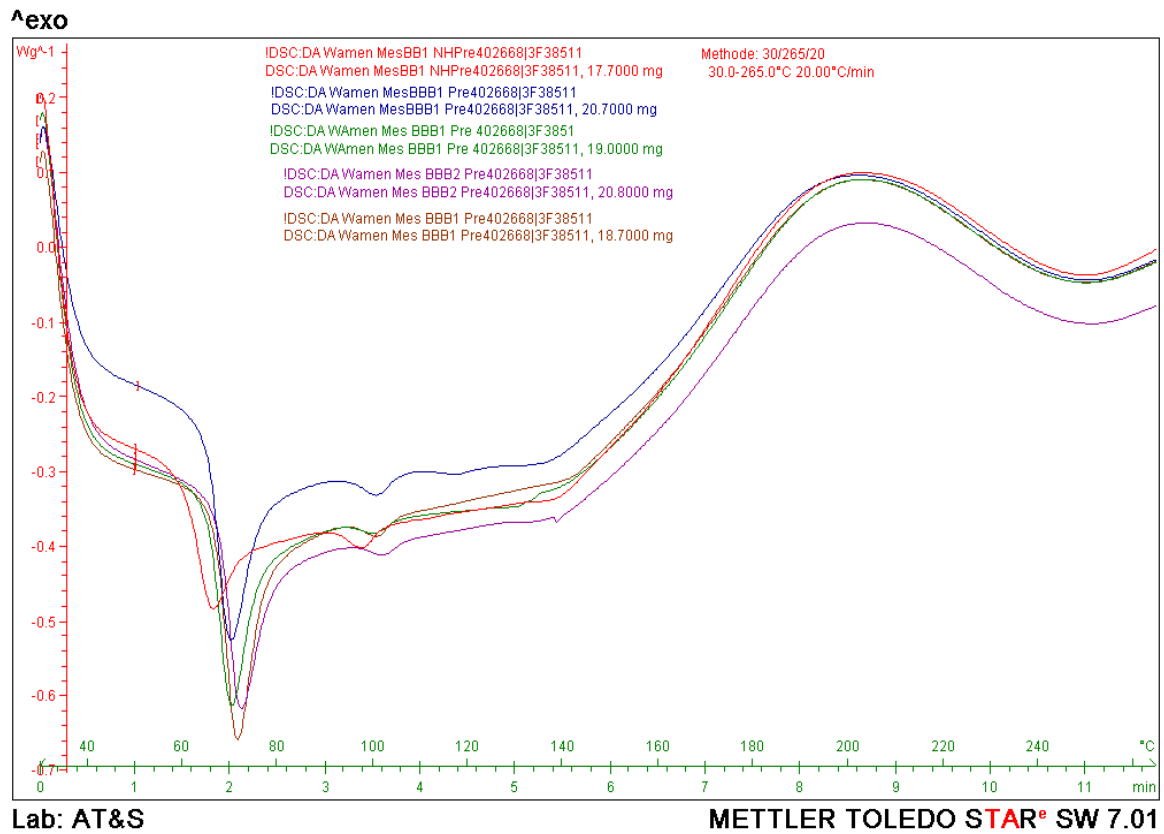
**Abb. 9.1:** DSC-Kurven des halogenreduzierten Prepregs von Oktober bis Februar bei 10°C/min Aufheizrate



**Abb. 9.2:** DSC-Kurven des halogenreduzierten Prepregs von Oktober bis Februar bei 20°C/min Aufheizrate

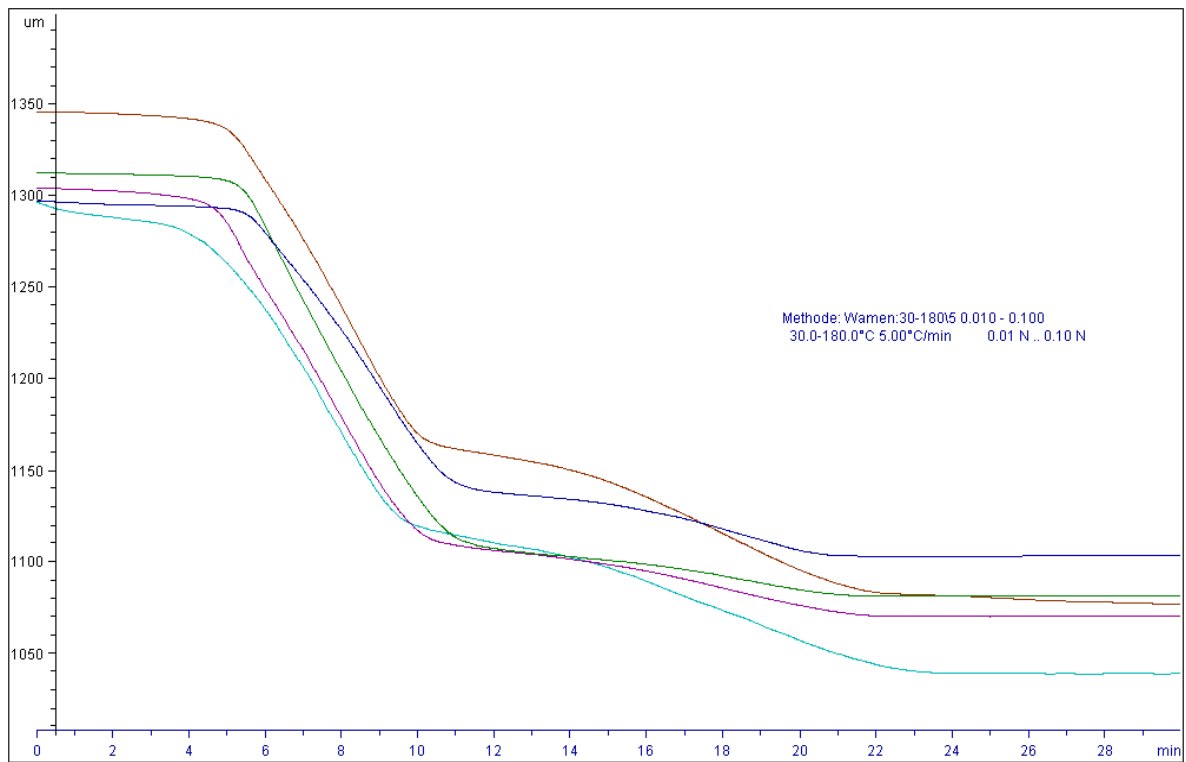


**Abb. 9.3:** DSC-Kurven des halogenierten Prepregs von Oktober bis Februar bei 10°C/min Aufheizrate



**Abb. 9.4:** DSC-Kurven des halogenierten Prepregs von Oktober bis Februar bei 20°C/min Aufheizrate

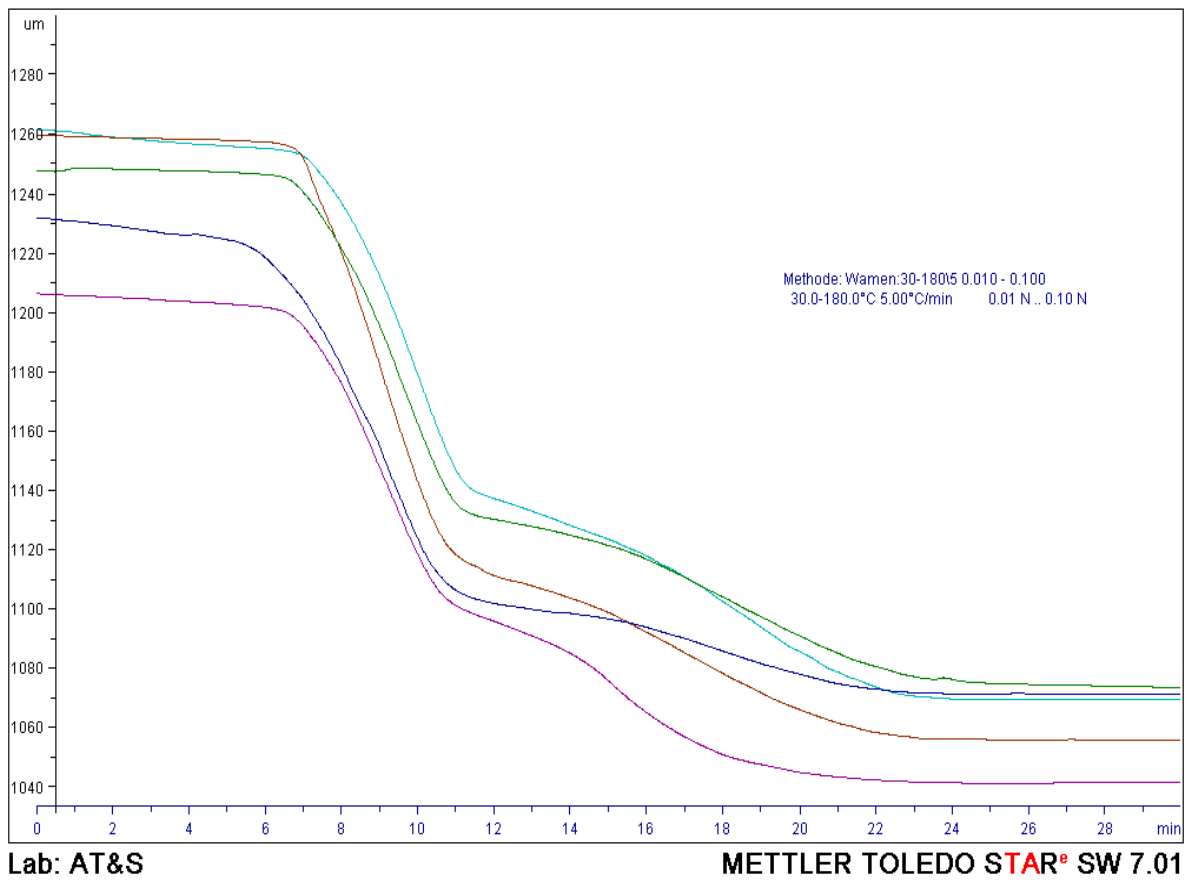
## 9.2 TMA-Ergebnisse



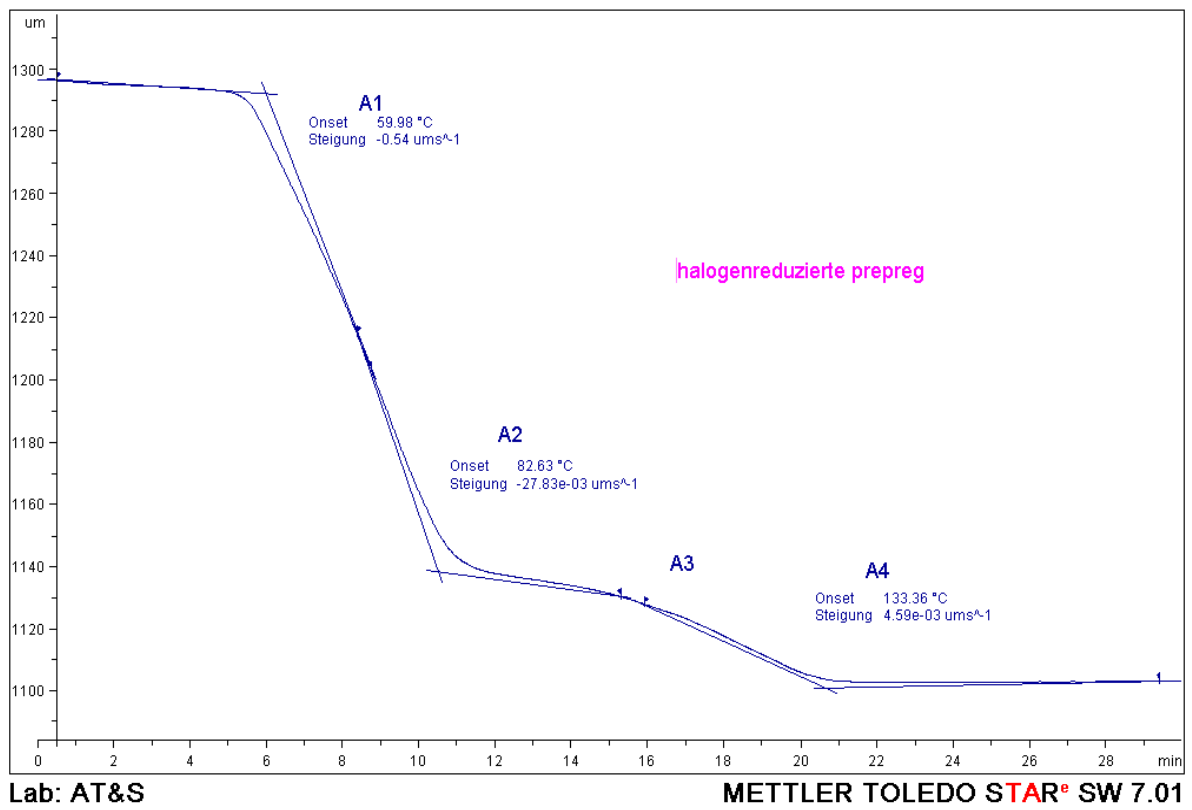
Lab: AT&S

METTLER TOLEDO STAR® SW 7.01

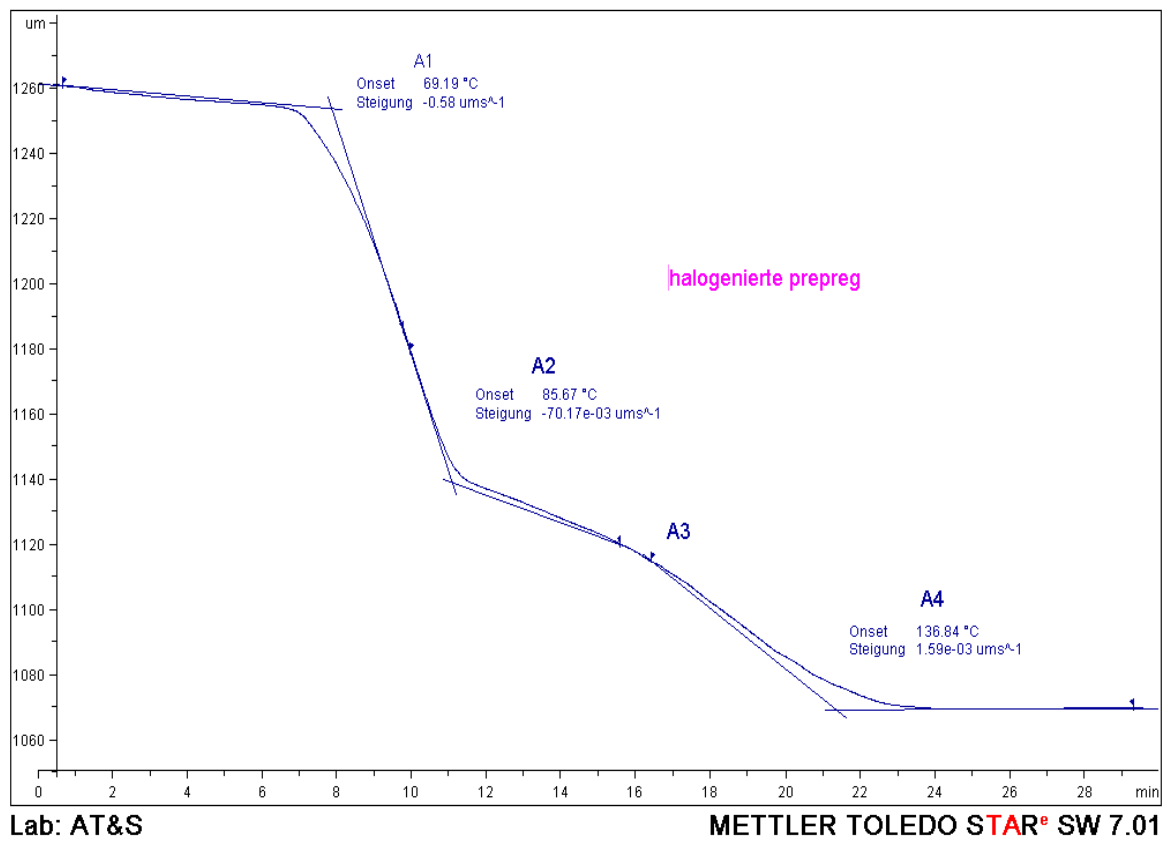
**Abb. 9.5:** TMA-Kurven des halogenreduzierten Prepregs von Okt0ber bis Februar



**Abb. 9.6:** TMA-Kurven des halogenierten Prepregs von Oktober bis Februar



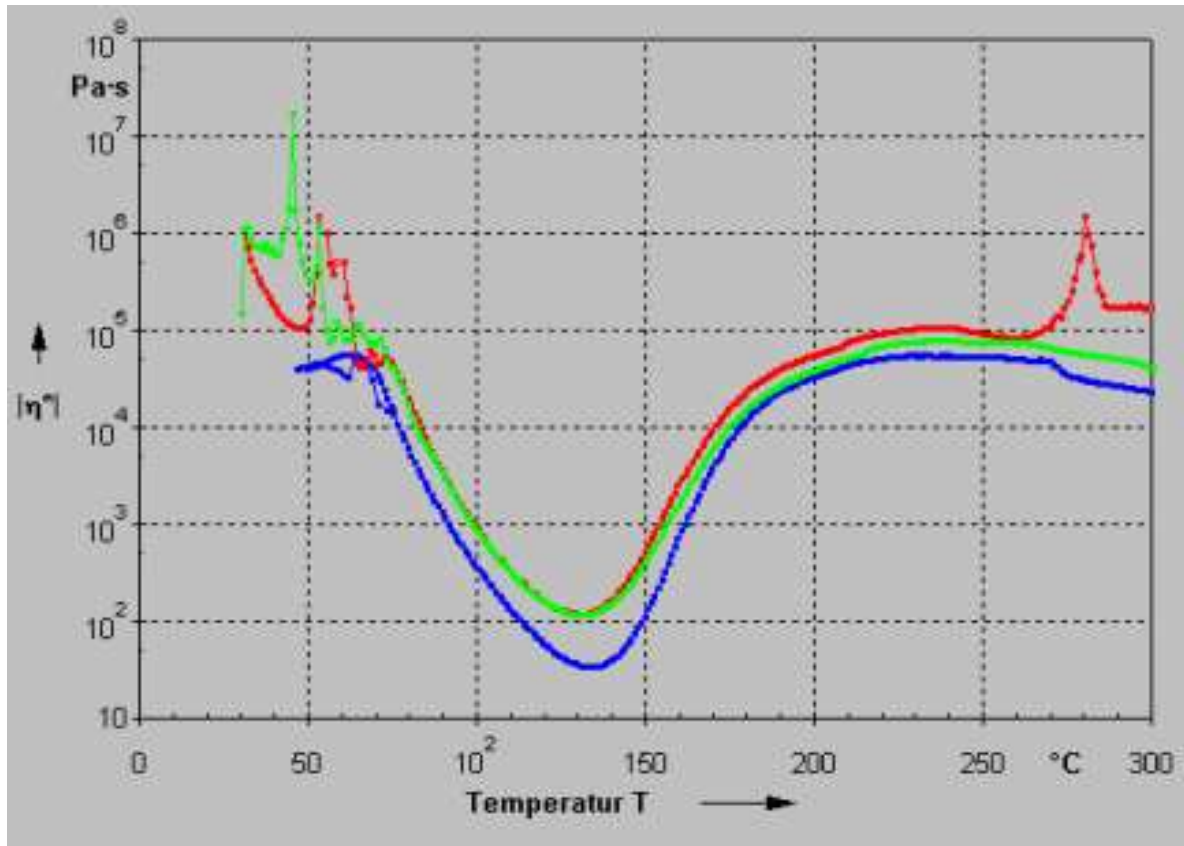
**Abb. 9.7:** TMA-Kurven des halogenreduzierten Prepregs



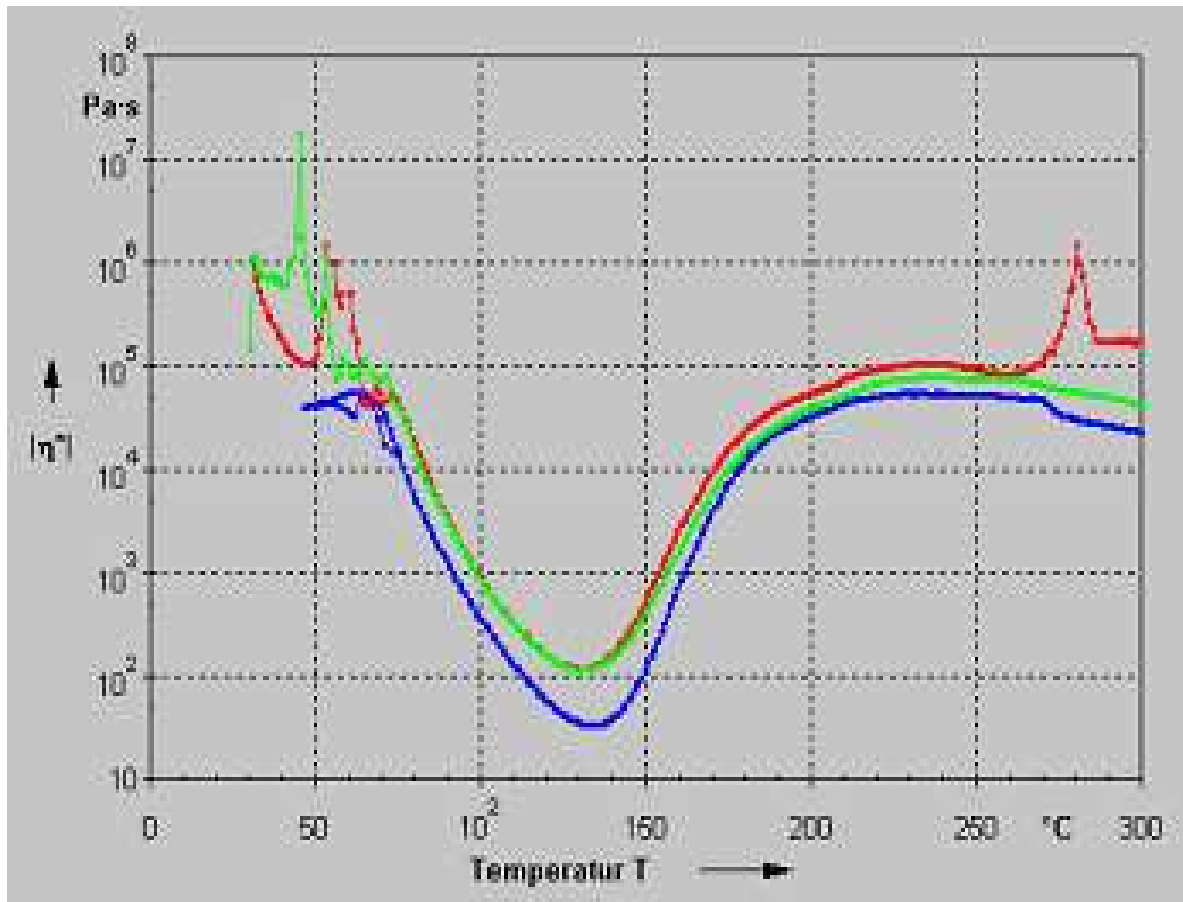
**Abb. 9.8:** TMA-Kurven des halogenierten Prepregs



### 9.3 DMA-Ergebnisse



**Abb. 9.9:** Viskositätskurven des halogenreduzierten Prepregs von Oktober bis Februar



**Abb. 9.10:** Viskositätskurven des halogenierten Prepregs von Oktober bis Februar

**Tabelle 9.1:** DSC-Messwerten des halogenreduzierten Prepregs

		halogenreduzierte Prepreg														
		Oktober			November			Dezember			Januar			Februar		
		1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert
P1	10°C/min	51,71	51,19	49,67	56,8	57	57,3	56,98	56,66	57,3	58,86	59,27	58,88	60,59	60,6	60,6
	15°C/min	55,25	56,03	56,53	59,23	59,78	59,26	59,24	58,96	58,7	61,41	61,43	61,56	61,91	61,92	61,87
	20°C/min	55,77	52,72	56,73	60,98	61,01	61,37	60,67	60,67	59,4	62,92	63,63	62,9	63,57	63,5	63,45
$\Delta H$ [J/g]	10°C/min	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert
	15°C/min	-3,27	-3,75	-3,55	-6,72	-5,4	-5,74	-5,93	-5,45	-5,36	-5,63	-6,92	-5,89	-7,66	-7,6	-7,66
	20°C/min	-2,29	-4,72	-2,96	-6,23	-6,33	-6,74	-4,94	-5,41	-5,3	-6,17	-6,15	-6,2	-6,58	-6,6	-6,58
	10°C/min	-2	-3,21	-2,01	-5,35	-5,46	-6,07	-5,94	-5,35	-5,3	-6,13	-5,29	-5,6	-7,91	-7,87	-7,9
P2	10°C/min	88,88	88,6	87,7	92,85	92,69	92,75	90,53	92,03	91,2	93,42	92,99	93,3	95	95	95,02
	15°C/min	88,04	92,57	92,04	94,03	94,59	94,57	93,56	94,77	93,88	95,48	95,75	95,8	96,75	96,87	96,7
	20°C/min	88,6	91,3	93,06	96,04	97,07	101,1	97,05	94,73	93,9	97,34	88,68	88,46	99,01	99,02	99
$\Delta H$ [J/g]	10°C/min	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert
	15°C/min	-0,4	-0,36	-0,4	-0,36	-0,43	-0,42	-0,21	-0,22	-0,3	-0,32	-0,32	-0,35	-0,33	-0,3	-0,3
	20°C/min	-0,42	-0,4	-0,45	-0,47	-0,42	-0,34	-0,37	-0,39	-0,32	-0,48	-0,47	-0,45	-0,41	-0,42	-0,4
	10°C/min	-0,4	-0,42	-0,45	-0,79	-0,59	-0,66	-0,45	-0,48	-0,4	-0,41	-0,22	-0,23	-0,37	-0,35	-0,36
P3	10°C/min	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert
	15°C/min	211,88	211,52	211,99	212,31	211,44	211,45	221,35	212,25	212,6	212,88	212,54	212,76	213,77	213,77	213,8
	20°C/min	220,45	221,27	221,23	221,62	220,41	220,93	222,5	221,87	221,6	222,07	221,83	222,5	222,12	222,1	222,12
$\Delta H$ [J/g]	10°C/min	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert
	15°C/min	160,35	162,13	158,6	160,69	148,92	152,75	141,24	137,95	138,3	141,09	143,64	143,89	138,35	138,4	138,6
	20°C/min	145,31	140,88	140,94	148,39	131,44	134,08	143,42	130,64	131,4	133,54	134,68	134,68	128,49	128,3	128,5
	10°C/min	125,21	125,65	123,75	117,95	122,48	120,05	121,28	113,73	113,5	110,8	106	106,5	113,48	113,4	113,5

**Tabelle 9.2:** DSC-Messwerten des halogenierten Prepregs

halogenierte Prepreg															
Oktober			November			Dezember			Januar			Februar			
P1	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert	1. Wert	2. Wert	3. Wert
10°C/min	61,88	61,87	61,88	66,18	65,83	66,15	66,43	66,48	66,4	67,44	67,44	67,45	68,13	68,1	68,3
15°C/min	65,29	65,51	65,02	67,79	67,97	67,8	68,45	68,6	68,74	69,65	69,45	69,7	70,13	70,2	70,3
20°C/min	66,06	65,65	65,69	69,65	67,6	69,4	69,96	70,9	69,96	71,92	72,5	72,5	71,27	71,2	71,5
<b>ΔH [J/g]</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>
10°C/min	-4,13	-4,59	-3,6	-4,54	-6,13	-6,1	-5,24	-6	-5,8	-7,24	-5,84	-6,5	-6,71	,6,76	-6,7
15°C/min	-4,45	-5,42	-6,2	-6,97	-6,14	-6,3	-5,18	-5,2	-5,14	-6,66	-5,67	-6,3	-8,53	-8,43	-8,5
20°C/min	-4,11	-4,31	-6,13	-5,72	-5,65	6,2	-6,33	-5,7	-6,33	-5,37	5,7	5,4	-7,39	-7,35	-7,4
<b>P2</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>
10°C/min	94,25	93,56	93,91	95,24	95,57	94,71	95,5	95,37	95,4	97,2	95,69	95,9	96,38	96,3	96,3
15°C/min	96,59	97,05	96,82	97,64	97,81	97,8	97,28	97,5	98,08	98,27	99,07	99,6	99,49	99,54	99,6
20°C/min	97,74	97,68	98,75	100,75	98,5	99,4	100,4	99,6	100,3	102,02	102,7	100,9	100,74	100,65	100,6
<b>ΔH [J/g]</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>
10°C/min	-0,32	-0,31	-0,24	-0,29	-0,38	-0,4	-0,18	-0,32	-0,3	-0,27	-0,28	-0,28	-0,33	-0,32	-0,31
15°C/min	-0,22	-0,43	-0,32	-0,36	-0,64	-0,4	-0,31	-0,3	-0,32	-0,31	-0,21	-0,31	-0,3	-0,3	-0,31
20°C/min	-0,49	-0,36	-0,36	-0,42	-0,42	-0,45	-0,26	-0,25	-0,3	-0,31	-0,32	-0,45	-0,35	-0,35	-0,32
<b>P3</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>
10°C/min	181,13	179,94	180,6	179,92	179,74	179,85	180,52	180,54	180,6	180,76	180,36	180,7	180,57	180,5	180,3
15°C/min	189,08	181,89	189,06	189,63	189,33	189,4	190,04	189,6	189,59	189,28	189,52	189,33	190,03	190,2	190,04
20°C/min	196,08	195,68	196,78	196,42	196,3	196,7	197,74	197,74	197,5	198,69	198,4	198,7	197,07	197,4	197,3
<b>ΔH [J/g]</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>	<b>1. Wert</b>	<b>2. Wert</b>	<b>3. Wert</b>
10°C/min	46,13	46,54	46,18	46,8	46,26	44,89	46,09	46,88	46,78	46,7	45,77	45,6	44,79	44,5	44,76
15°C/min	43,37	45,92	45,88	47,12	48,05	47,6	45,96	46,3	44,09	43,54	45,14	45,8	42,84	43,09	42,8
20°C/min	48,83	47,13	46,68	44,44	43,3	43,5	44,98	44,2	44,98	44,7	44,6	44,7	44,97	44,87	44,7



