



LEHRSTUHL  
FÜR KUNSTSTOFFTECHNIK

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer

# Sonderdrucke

---

## Härtung von Reaktionsharzen Time-Temperature-Transition-Diagramm

Wacker, M.; Trawiel, P.; Ehrenstein, G. W.





---

# Härtung von Reaktionsharzen

## Das Time-Temperature-Transition-Diagramm

Beschreibung, Bestimmungsverfahren, Erläuterungen

### Inhalt:

<b>1</b>	<b>Beschreibung des TTT-Diagramms .....</b>	<b>2</b>
1.1	Einleitung .....	2
1.2	Aussagefähigkeit des TTT-Diagramms .....	2
1.3	Beschreibung der Zustände .....	3
<b>2</b>	<b>Ermittlung der charakteristischen Temperaturen und Linien .....</b>	<b>5</b>
2.1	Bestimmung der charakteristischen Temperaturen .....	5
2.2	Bestimmung der Aushärtegradlinien .....	6
2.2.1	Messtechnische Probleme bei den DSC-Untersuchungen .....	8
2.2.2	Grundlagen zur Modellierung des Vernetzungsverhaltens .....	9
2.3	Bestimmung der Glasübergangs-Linie .....	10
2.4	Bestimmung der Gellinie .....	12
2.4.1	Phänomen des Gelierens .....	12
2.4.2	Gelieren von verschiedenen Harzsystemen .....	13
2.4.3	Prüfmethoden für das Gelieren .....	14
2.4.4	Experimentelle Erstellung der Gellinie für das TTT-Diagramm .....	19
<b>3</b>	<b>Zusammenfassende Darstellung der TTT-Diagrammerstellung .....</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>Gestalt von TTT-Diagrammen unterschiedlicher Harzsysteme .....</b>	<b>21</b>
4.1	EP und UP im Vergleich .....	21
4.2	Einfluss der Funktionalität auf das TTT-Diagramm am Beispiel von Epoxiden .....	22
4.3	Unterschiede der Reaktionsmechanismen EP / UP .....	23
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>24</b>



---

tungsreaktion Wärme frei wird. Des weiteren können die verschiedenen Zustände nur in einem mittleren Temperaturbereich exakt experimentell ermittelt werden, ausserhalb dessen sie messtechnisch schwer erfassbar sind und weitere Verfälschungen auftreten können. (s.a. Kap. 2.2.1).

### 1.3 Beschreibung der Zustände

Die markierten Temperaturen  $T_{g0}$ ,  $T_{g\text{gel}}$  und  $T_{g\infty}$  kennzeichnen die Glasübergangstemperaturen des Harzsystems in bestimmten Zuständen. Bei ein und demselben Harzsystem variiert die Glasübergangstemperatur, je nachdem, wie stark die Molekülbeweglichkeit durch Vernetzungen behindert ist. Auch das unvernetzte Harzsystem besitzt eine Glasübergangstemperatur, die häufig sehr niedrig, unterhalb Raumtemperatur, liegt. Unterhalb dieser Temperatur, die als  $T_{g0}$  bezeichnet wird, ist ein Härten aufgrund der stark eingeschränkten Diffusionsvorgänge der reaktionsfähigen Ausgangskomponenten praktisch nicht möglich, d.h. das Harz bleibt im glasartigen Ausgangszustand „Sol“ heißt hierbei, dass der Werkstoff in Lösungsmittel löslich ist und noch nicht den durch Vernetzung gekennzeichneten Gelzustand erreicht hat.

Oberhalb der  $T_{g0}$  ist das Harz flüssig. Wählt man die Temperatur jedoch zu niedrig (unterhalb  $T_{g\text{gel}}$ ), härtet das System nur minimal, und nach Überschreiten der Verglasungslinie erreicht das flüssige System nach langer Zeit, bevor es nennenswert gelieren (vernetzen) kann, die Zone des glasartigen Sols und wird fest. Dieser Effekt wird ausgenutzt, um Harze als Vorstufe für die Verarbeitung zu lagern (z.B. A-Zustand bei Prepregs). Beim Aufheizen auf die Verarbeitungstemperatur werden diese festen, aber ungelierten Harzmischungen dann wieder flüssig und verarbeitbar.

Erst bei Temperaturen oberhalb der sogenannten  $T_{g\text{gel}}$  kann eine weitergehende Härtung erfolgen. Das Harz durchläuft beim Härten die flüssige Zone, hinter der Gellinie ist es gelartig, d.h. nicht mehr fließfähig verarbeitbar. Hier wird die Fließfähigkeit eingeschränkt, d.h. es hat sich erstmals ein weiträumiges Netzwerk gebildet. Bei weiterer Vernetzung erreicht das Harz die Verglasungslinie, bevor es vollständig ausgehärtet ist, und liegt nun im glasartigen Sol-Gel-Zustand vor, denn alle Bereiche, die dem unendlichen Netzwerk angehören, sind nun unlöslich, die anderen schwach oder wenig vernetzten Ausgangskomponenten jedoch nicht.

In den Bereich vollständiger Aushärtung gelangt das Harzsystem jedoch erst bei erhöhten Temperaturen. Nach entsprechender Verarbeitungszeit übertritt es dann die Linie des „maximalen Aushärtegrades“ hinein in die Zone des glasartigen Gels, in dem keine löslichen noch reaktionsfähigen Ausgangskomponenten vorhanden sind. Aufgrund der erhöhten Temperaturen kann auch im Glaszustand noch eine Härtung erfolgen, die jedoch diffusions-

---

kontrolliert verläuft, so dass bei Temperaturen unterhalb  $T_{g\infty}$  zunächst eine unvollständige und erst nach einiger Zeit eine vollständige Aushärtung vorliegt.

Oberhalb der als  $T_{g\infty}$  bezeichneten Temperatur, die die maximal mögliche Glasübergangstemperatur kennzeichnet, führt eine Härtung nicht mehr zu einer Verglasung, da wegen der hohen Temperatur die Schwingungsenergie der Kettenabschnitte eine Beweglichkeit zulässt, d.h. das System bleibt gummielastisch, ist aber – nach der entsprechenden Zeit – vollständig ausgehärtet.

Bei der Härtung bei sehr hohen Temperaturen muss man zudem davon ausgehen, dass das Harz nach einer gewissen Zeit thermisch geschädigt wird. Die obere Begrenzung der Verglasungslinie fällt zu längeren Zeiten nach unten ab, da bei isothermem Halten eine Entglasung (Erweichung, engl. devitrification) eintritt, d.h. durch thermischen und thermooxidativen Abbau werden Kettenabschnitte wieder beweglich.

### **Charakteristische Temperaturen und Linien**

Die Zustandsgebiete werden somit durch je drei charakteristische Linien und Temperaturen gekennzeichnet.

#### **Linien:**

Die **Gellinie** bezeichnet diejenige Zeit bei vorgegebener Temperatur, ab der ein Harz durch weiträumige Vernetzung nicht mehr fließfähig und damit verarbeitbar ist. Die **Glasübergangslinie** veranschaulicht diejenige Zeit bei jeweiliger Härtungstemperatur, bei der ein Harz mit zunehmender Vernetzung und Behinderung der Beweglichkeit der Kettenabschnitte in den Glaszustand („fest“) übergeht und nicht mehr bzw. nur noch eingeschränkt weiterhärten kann. Bei hohen Temperaturen und langen Zeiten wird diese Linie ein zweites Mal überschritten, da durch molekularen Abbau die Glasübergangstemperatur wieder sinkt. Bei Überschreiten der Linie des „**maximalen Aushärtegrades**“ hat das Harzsystem die praktisch mögliche vollständige Aushärtung erreicht.

#### **Temperaturen:**

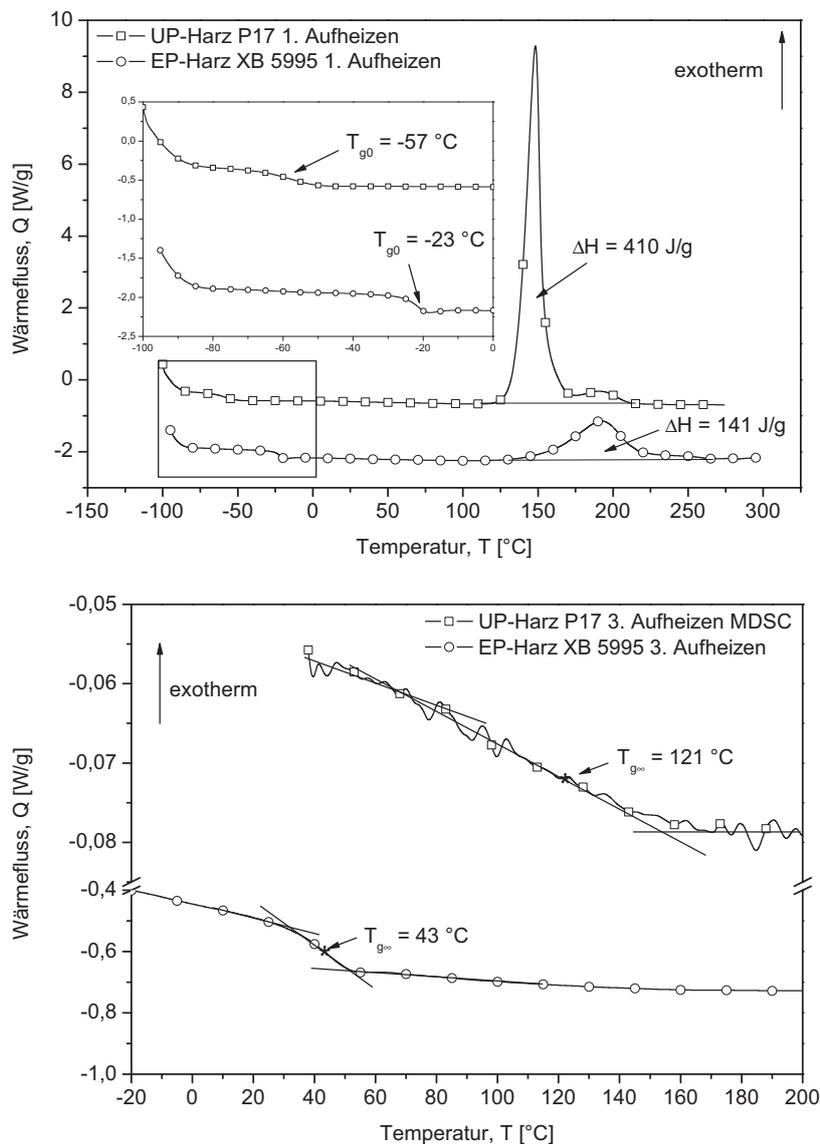
$T_{g0}$  kennzeichnet die Glasübergangstemperatur des nicht reagierten reaktionsfähigen Ausgangskomponenten des Harzsystems, unterhalb derer praktisch keine Reaktion stattfindet. Bei der kritischen Temperatur  $T_{g\text{gel}}$  fallen Vergelung (Ausbildung eines weiträumigen Netzwerkes) und Verglasung (Behinderung der Kettenbeweglichkeit) zusammen. Zugleich entspricht sie derjenigen Glasübergangstemperatur, die das Harzsystem beim Gelieren aufweist.  $T_{g\infty}$  stellt die maximal erreichbare Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Reaktionssystems dar.

## 2 Ermittlung der charakteristischen Temperaturen und Linien

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf zwei untersuchte Harzsysteme, ein ungesättigtes (Orthophthalsäure) Polyesterharz Palatal P17 mit 1.5 % MEKP-Härter sowie ein Epoxidharzsystem Araldit XB 5995 mit Härter HY 227 (Verhältnis 1:1).

### 2.1 Bestimmung der charakteristischen Temperaturen

Die Glasübergangstemperatur eines unausgehärteten Harzsystems  $T_{g0}$  wird in einer sog. ersten dynamischen DSC-Fahrt (Differential Scanning Calorimetry) charakterisiert.



**Bild 2:** Wärmeflusskurven aus der dynamischen DSC zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur von völlig unausgehärteten UP- und EP-Harzsystemen  $T_{g0}$  (1. Aufheizen) und der Reaktionsenthalpie sowie der  $T_{g\infty}$  der komplett ausgehärteten Harzsysteme (3. Aufheizen).

oben: 1. Aufheizen  
unten: 3. Aufheizen.

---

Die bei linearer Aufheizung auftretende stufenartige, endotherme Veränderung des Wärmeflusses im DSC-Diagramm entspricht der Glasübergangstemperatur, Bild 2. (Des Weiteren erhält man den Reaktionspeak, dessen Fläche der Gesamtreaktionsenthalpie entspricht, s. a. 2.2). In einer anschließenden zweiten Fahrt kann die Glasübergangstemperatur des zuvor vollständig ausgehärteten Harzes  $T_{g\infty}$  bestimmt werden. Oft wird bei unbekanntem Harzsystemen zur Sicherheit noch eine dritte Fahrt durchgeführt, bei der sich die Glasübergangstemperatur dann nicht mehr ändern darf. Falls die Glasübergangsstufe sehr klein ist, z.B. bei hochvernetzten Harzen, lässt sie sich besser in der empfindlichen modulierten DSC (MDSC) erkennen, was auf der Trennung sogenannter irreversibler und reversibler Effekte (z.B. Glasübergang) beruht.

## **2.2 Bestimmung der Aushärtegradlinien**

In Bild 1 sind mehrere Kurven dargestellt, die temperaturabhängig jeweils diejenigen Zeiten charakterisieren, bei der das Harzsystem einen bestimmten Aushärtegrad besitzt. Zur Bestimmung dieser Aushärtegradlinien führt man sog. isotherme DSC-Messungen durch. Dabei wird eine kleine Menge des unvernetzten Harzsystems schnellstmöglich auf die Härtungstemperatur gebracht und isotherm gehalten. Man erhält einen aus der Härtungsreaktion resultierenden exothermen Peak, Bild 3.

Die Peakfläche entspricht der Reaktionsenthalpie, d.h. der umgesetzten Menge. Kennt man die Gesamtreaktionsenthalpie (s.a. 2.1), kann man den pro Zeitintervall umgesetzten Harzanteil bestimmen; so lassen sich bei jeder Härtetemperatur Zeiten für z.B. 20, 40, 60 und 100% Aushärtung ablesen. Ermittelt man die jeweiligen „Aushärtegrad-Punkte“ für verschiedene Härtungstemperaturen und verbindet diese, erhält man die Aushärtegradlinien. Tatsächlich werden nicht alle Werte empirisch ermittelt. Vielmehr werden an einigen durchgeführten isothermen Härtungsverläufen Modelle zur Beschreibung der Härtungskinetik, wie z.B. das Kamal-Sourour-Modell, angepasst und auf alle weiteren Temperaturen übertragen (Gleichung 3 bis 6 s. 2.2.2).

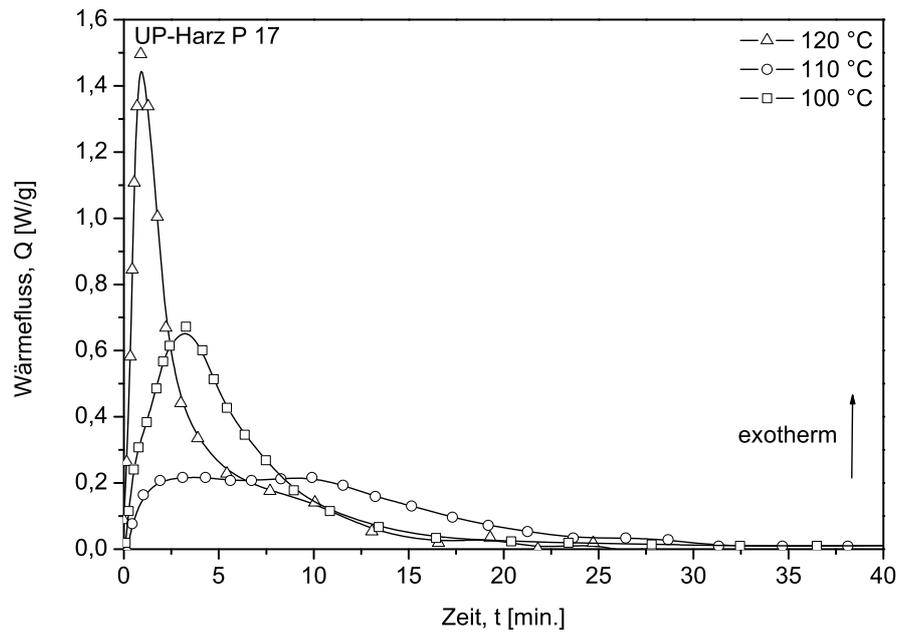
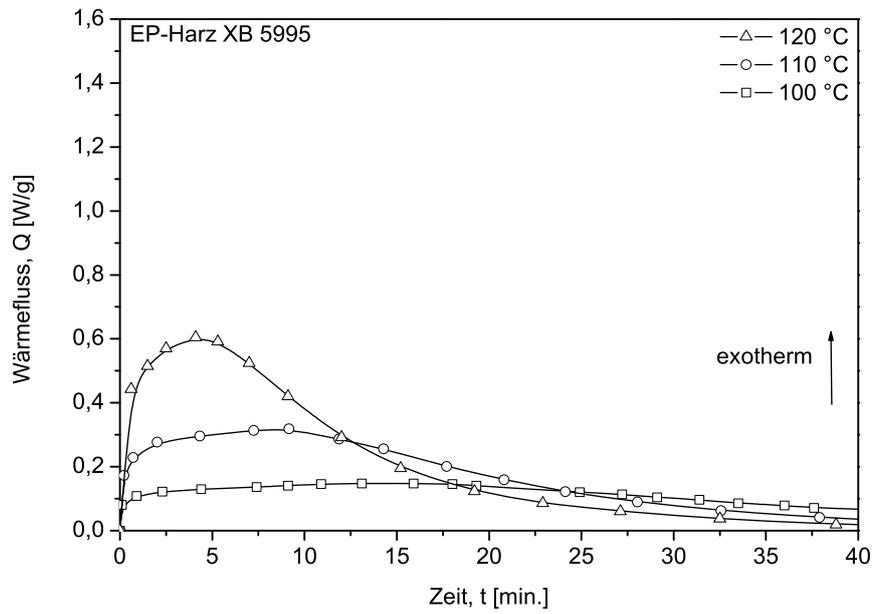


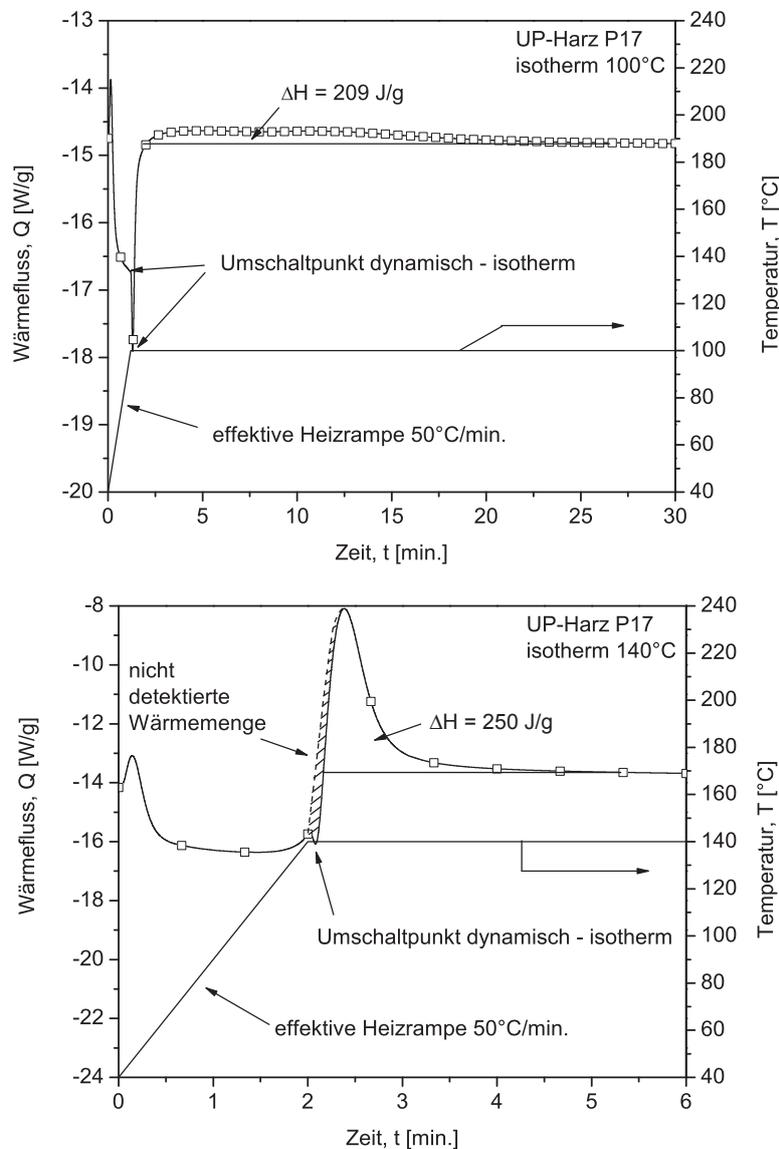
Bild 3: Isotherme DSC-Wärmeflusskurven bei verschiedenen Temperaturen.

links: EP-Harz XB 5995

rechts: UP-Harz P 17

## 2.2.1 Messtechnische Probleme bei den DSC-Untersuchungen

Das Harzsystem beginnt nicht erst bei Erreichen der isothermen Haltetemperatur zu härten, sondern bereits während der Aufheizung. Um den Einfluss einer Vorvernetzung bis zum Erreichen der Härtetemperatur möglichst gering zu halten, wird das Harzsystem in einem Leistungs-Differenzkalorimeter mit einer Heizrate von ca. 60 °C/min bis zur Härtetemperatur aufgeheizt. Bei höheren Temperaturen ist dies allerdings nicht mehr ausreichend, die Reaktion beginnt bereits während der Aufheizphase und der Wärmefluss kann nicht exakt verfolgt werden, was zu einer scheinbar niedrigeren Gesamtexothermie führt, Bild 4 oben. Bei eher niedrigen Temperaturen dagegen, Bild 4 unten, erstreckt sich die Härtung über einen derart langen Zeitraum, dass die Enthalpie ebenfalls nicht problemlos ermittelbar ist.



**Bild 4:** Aus der DSC ermittelte Wärmeflusskurven für zwei verschiedene isotherme Härtungstemperaturen nach dynamischem Aufheizen, UP-Harz P17.

Des Weiteren ergeben sich Schwierigkeiten, wenn das Harzsystem in Lösung vorliegt, wie bei ungesättigten Polyesterharzen, die mit Styrol vernetzen. Untersuchungen in druckdichten Stahlriegeln verhindern zwar das Abdampfen flüchtiger Stoffe, durch den erhöhten Druck und vor allem die Massenträgheit des Stahlriegels ist eine Veränderung der Reaktionsbedingungen zu erwarten. Auch muss bei niedrigen Temperaturen und somit niedrigen Härtungsgeschwindigkeiten damit gerechnet werden, dass reaktive Gruppen mit der Luftfeuchtigkeit reagieren.

## 2.2.2 Grundlagen zur Modellierung des Vernetzungsverhaltens

Die Bestimmung des Vernetzungsverhaltens dient als Grundlage zur Ermittlung der kinetischen Konstanten des Aushärtehärtmodells [3-5]. Mit diesem Modell können die charakteristischen Materialeigenschaften für ein beliebiges Zeit-Temperaturprofil vorhergesagt werden. Zur Auswertung der DSC-Untersuchungen wird zunächst angenommen, dass die bei der Vernetzungsreaktion freiwerdende Wärme proportional zum Aushärtegrad  $c$  des Harzes ist:

$$c = \frac{Q}{Q_T} \quad (1)$$

Dabei ist  $Q$  die Reaktionsenthalpie aus einem isothermen DSC-Diagramm und  $Q_T$  die Gesamtreaktionsenthalpie des Harzes, die durch eine isotherme und durch eine anschließende dynamische DSC-Untersuchung, d.h. unter Aufheizung, ermittelt wurde. Dies ist deswegen nötig, weil die isotherme Härtung bei der gewählten Temperatur oft nicht zur vollständigen Aushärtung führt. Die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung lässt sich über Gleichung 2 beschreiben.

$$\dot{Q} = Q_T \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

Die Veränderung des Aushärtegrads in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur  $dc/dt$  kann u.a. durch das Autokatalytische Modell bzw. das Kamal-Sourour Modell, angepasst an die Daten der isothermen DSC-Untersuchungen, abgeschätzt werden, Gleichung 3. Es sei jedoch angemerkt, dass zahlreiche weitere Modelle für die Beschreibung des Aushärteverhaltens existieren.

$$\frac{dc}{dt} = (k_1^* + k_2^* c^m)(1 - c)^n \quad (3)$$

mit  $m$  und  $n$  als Konstanten für die Reaktionsordnung, und die Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit  $k_1^*, k_2^*$ , die über das sog. Rabinowitch-Modell definiert werden:

$$\frac{1}{k_i^*} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_d} \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (4)$$

---

mit  $k_i$  als arrheniusabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und  $k_d$  als diffusionsabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die nach

$$k_i = a_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (5)$$
$$k_d = a_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{-b}{f}\right)$$

berechnet werden. Dabei sind  $a_1, a_2$  Koeffizienten zur Anpassung an die Arrheniusgleichung,  $E_1, E_2$  die entsprechenden Aktivierungsenergien,  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $a_d$  and  $b$  Koeffizienten zur Anpassung an die Diffusionsgleichung,  $E_d$  ist die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess und  $f$  ist ein Faktor, der das freie Volumen berücksichtigt und wird wie folgt berechnet:

$$f = 0.00048(T - T_g) + 0.025 \quad (6)$$

### 2.3 Bestimmung der Glasübergangs-Linie

Diese Linie hat eine S-förmige Gestalt; im Diagramm liegt rechts von ihr der Bereich des verglasten Harzsystems. Bei niedrigen Temperaturen, unmittelbar oberhalb  $T_{g0}$ , weist die Glasübergangs-Linie ein zeitliches Maximum auf. Von hier aus zu höheren Temperaturen verglast das System immer schneller, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante steigt. Knapp unterhalb  $T_{g\infty}$  ist die Zeit bis zum Glasübergang minimal und nimmt dann wieder zu, da die Geschwindigkeitskonstante zwar weiter steigt, die Anzahl reaktiver Stellen mit der Temperatur jedoch abnimmt. Für den Verarbeiter ist diese Temperatur minimaler Zeit bis zum Glasübergang insofern von Interesse, als hier das Harzsystem in kürzestmöglicher Zeit seine Entformungssteifigkeit erreicht.

Zur Ermittlung der Glasübergangs-Linie: Während einer isothermen Härtung besitzt das Harz wegen der geringen Vernetzungsdichte zunächst eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur, d.h. in diesem Moment befindet sich das Harz im gummielastischen Zustand, vorausgesetzt, die Härtungstemperatur liegt nicht unterhalb dieser Glasübergangstemperatur.

Mit zunehmender Härtungszeit steigt die Glasübergangstemperatur an, und wenn sie den Wert der Härtungstemperatur erreicht, tritt das Harzsystem in den Glaszustand über, Bild 5. Im TTT-Diagramm wird zu diesem Zeitpunkt die Glasübergangs-Linie überschritten. Dies ist kein Glasübergang, wie er in der DSC z.B. bei Abkühlung ermittelt wird, sondern ein „isothermer Glasübergang“, wenn auch vom Phänomen her identisch.

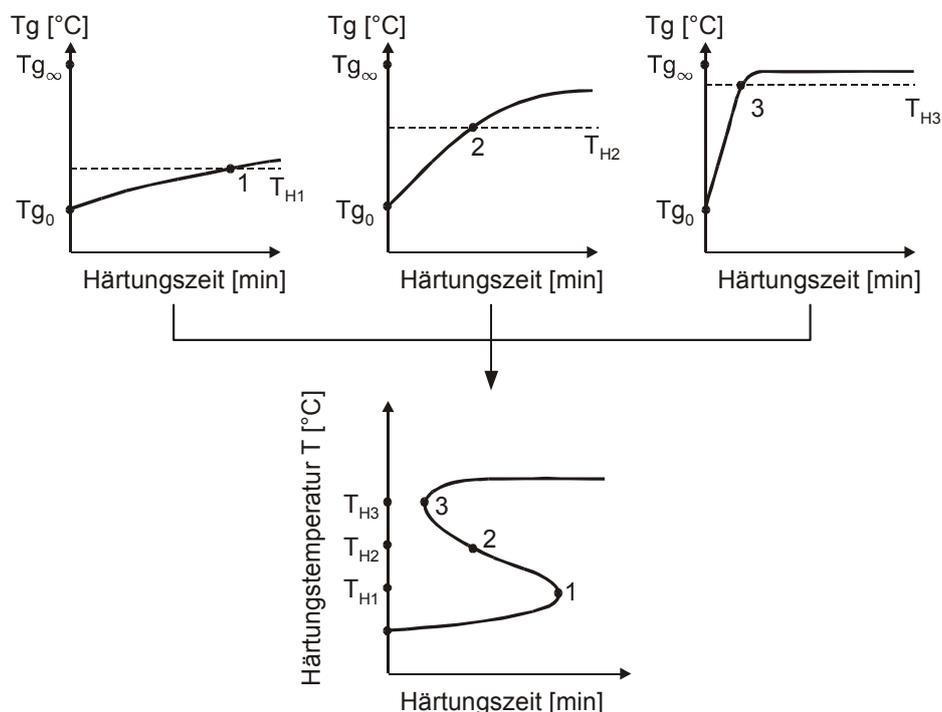
Würde man diese Zeiten isotherm für verschiedene Temperaturen ermitteln, erhielte man die Glasübergangs-Linie. Tatsächlich wendet man numerische Verfahren an. Den zeitabhängigen Aushärtegrad kennt man bereits (s. 2.2). Zusätzlich ermittelt man die zu jedem Aushär-

tegrad über die DiBenedetto-Gleichung gehörige Glasübergangstemperatur unter Zuhilfenahme der zuvor ermittelten Temperaturen  $T_{g0}$  und  $T_{g\infty}$ :

$$T_g = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda c}{1 - (1 - \lambda)c} \quad (7)$$

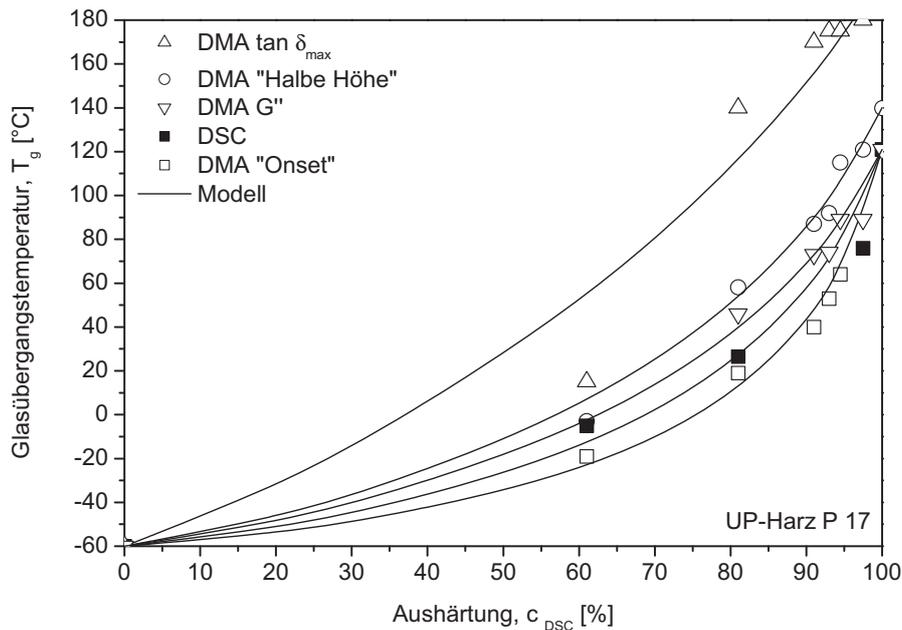
mit  $c$ : Aushärtegrad  
 $\lambda$ : Werkstoffparameter.

So erhält man die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Zeit und kann ermitteln, wann Glasübergangs- und Härtungstemperatur jeweils zusammenfallen und dementsprechend den Zeitpunkt des Glasübergangs.



**Bild 5:** Anstieg der Glasübergangstemperatur eines Harzes während isothermer Härtungsvorgänge bei drei verschiedenen Härtungstemperaturen.  
 Der Schnittpunkt von aktueller  $T_g$  und Härtungstemperatur kennzeichnet den Glasübergang; die Gesamtheit dieser Punkte für alle Temperaturen kennzeichnet die Glasübergangs-Linie.

Bild 6 zeigt experimentell ermittelte Werte für diesen exponentiellen Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Aushärtegrad, der sich dadurch erklären lässt, dass bei hohen Aushärtegraden wenige neu geknüpfte Bindungen zu einer deutlichen Versteifung des Werkstoffs, d.h. einem starken  $T_g$ -Anstieg führen. Je nach Bestimmungs- und Auswertemethode kann die Glasübergangstemperatur dabei über mehrere °C variieren.



**Bild 6:** Aus der DSC (Differential Scanning Calorimetry) und DMA (Dynamisch-Mechanische Analyse) ermittelte Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des mittels DSC bestimmten Aushärtegrades, UP-Harz P17.  
Ermittlung der Modellkurven nach DiBenedetto (Gleichung 7).

Eine Bestimmung des abfallenden Asts der Glasübergangs-Linie im TTT-Diagramm, d.h. wo die Glasübergangstemperatur des Harzes die aktuelle Härtungstemperatur wieder unterschreitet, ist prinzipiell dadurch möglich, dass man Harze nach dem Erreichen vollständiger Aushärtung isotherm lagert und in Abständen die Glasübergangstemperatur bestimmt. Der Zeitpunkt, an dem die Glasübergangstemperatur die Härtungstemperatur unterschreitet, entspricht dem Schnittpunkt mit dem abfallenden Kurvenast, der „Schädigungslinie“.

## 2.4 Bestimmung der Gellinie

Bei einer vorgegebenen Temperatur ermittelt man den Gelpunkt durch eine Untersuchung, die den Zeitpunkt des Übergangs vom flüssigen in den gelartigen Zustand des Harzsystems beschreiben kann. Aus den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Gelzeiten lässt sich dann prinzipiell die Gellinie konstruieren.

### 2.4.1 Phänomen des Gelierens

Bei der Verarbeitung von Harzen macht sich das Gelieren dadurch bemerkbar, dass das Harz nach einer gewissen Zeitspanne ab dem Anmischen von Harz und Härter nicht mehr fließfähig und damit nicht mehr verarbeitbar ist. Dies beruht darauf, dass eine derart weit-räumige Vernetzung der reaktiven Stellen von Harz und Härter stattgefunden hat, dass man das Harz nicht mehr als Flüssigkeit ansehen kann. In theoretischen Überlegungen wird die-

ser Zustand als „unendliches Netzwerk“ bezeichnet, möglicherweise, da es erstmals eine „Molekülkette“ ohne Anfang und Ende, von makroskopischem Ausmaß, gibt [6]. Am Gelpunkt wird das Massenmittel des Molekulargewichts nahezu unendlich, obwohl das Zahlenmittel vergleichsweise klein ist, d.h. es gibt wenige großräumig vernetzte Makromoleküle [1]. Dieses chemische Phänomen wird in der Literatur [7] auch als molekulare Gelierung bezeichnet, die z.B. dem ersten Auftreten unlöslicher Bestandteile während der Härtung entspricht. Die physikalische Auswirkung dieses Effektes wird makroskopische Gelierung genannt, die beispielsweise über den Anstieg der Viskosität definiert werden kann. Am Gelpunkt ist der Aushärtegrad eines Harzsystems konstant, unabhängig davon, bei welcher Temperatur oder unter welchem Temperaturprogramm das Harz gehärtet wurde.

#### 2.4.2 Gelieren von verschiedenen Harzsystemen

Den folgenden Ausführungen liegt die Theorie der Gelierung von Flory [6] zugrunde. Molekular gesehen erreicht ein Harzsystem dann den Gelpunkt, wenn sich erstmals ein unendliches Netzwerk gebildet hat. Das heißt, die Moleküle von einem Ende eines Harzansatzes bis zum anderen Ende sind kontinuierlich verknüpft; es heißt nicht, dass alle Moleküle an diesem Netzwerk teilnehmen. Mit Hilfe statistischer Überlegungen kann berechnet werden, bei welchem Verbrauch an Molekülen, d.h. bei welchem Aushärtegrad dieses unendliche Netzwerk gebildet wird.

#### EP-Harze (Additions- und Kondensationsreaktionen)

Bei Polyadditionsreaktionen (z.B. EP-Harz / Amin) ist die Gelierung vor allem abhängig von der Funktionalität von Harz und Härter, da die Anzahl der EP- oder Amingruppen pro Ausgangsmolekül sowie ihr stöchiometrisches Verhältnis zueinander die Zahl der Vernetzungsstellen steuert. Je mehr Vernetzungsstellen, umso weniger Moleküle müssen miteinander vernetzt sein, damit das Netzwerk unendlich wird. Dies wird neben anderen Beziehungen [6, 8] z.B. durch die nachfolgenden Formeln von Macosko und Miller [9] beschrieben:

$$X_{\text{gel}} = [(f_e - 1)(g_e - 1)]^{-1/2} \quad (8)$$

wobei (sofern Mischungen aus verschiedenen Harzen und Härtern vorliegen):

$$f_e = \frac{\left(\sum_i f_i^2 A_i\right)}{\sum_i f_i A_i} \quad (9)$$

$$g_e = \frac{\left(\sum_j g_j^2 B_j\right)}{\sum_j g_j B_j} \quad (10)$$

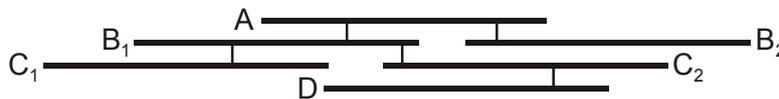
mit:  $X_{\text{gel}}$  = Aushärtegrad am Gelpunkt

$f_e$  = Funktionalitäten der Komponente A (EP-Harz)  
 $g_e$  = Funktionalitäten der Komponente B (Härter)  
 A, B: jeweils eingesetzte Mole.

Für ein difunktionelles EP mit  $f = 4$ , das mit einem difunktionellen Amin mit  $f = 2$  reagiert, ergibt sich somit ein Aushärtegrad am Gelpunkt von  $3^{-1/2}$ , d.h.  $0.58 = 58\%$ , siehe Tabelle 1 (Harzsystem 011).

### Vernetzungsreaktionen längererkettiger Moleküle (UP-Harze)

UP-Harze, die in einer Copolymerisation mit Styrol vernetzen, kann man sich als „lineare Primärpolymere“ vorstellen, die an bestimmten Stellen im Molekül miteinander vernetzt werden, s. Bild 7 [1].



*Bild 7: Schematische Darstellung einer Struktur, die durch Vernetzung linearer Polymermoleküle gleicher Länge zustande kommt*

Auch hier kann man das Gelieren molekular statistisch betrachten. Dazu wird  $y$  als der Polymerisationsgrad des linearen Ausgangsmoleküls (d.h. Anzahl wiederkehrender Elemente) definiert. Besitzt ein Molekül (z.B. A) bereits eine Vernetzung, ist die Wahrscheinlichkeit für eine definierte Anzahl an Vernetzungen pro Molekül nach [1] gegeben durch:

$$\varepsilon = \rho(y - 1) \quad (11)$$

Die Bedingung für die Bildung eines unendlichen Netzwerkes ist  $\infty = 1$ . Damit folgt für dessen Wahrscheinlichkeit:

$$\rho_c = \frac{1}{y - 1} \approx \frac{1}{y} \quad (12)$$

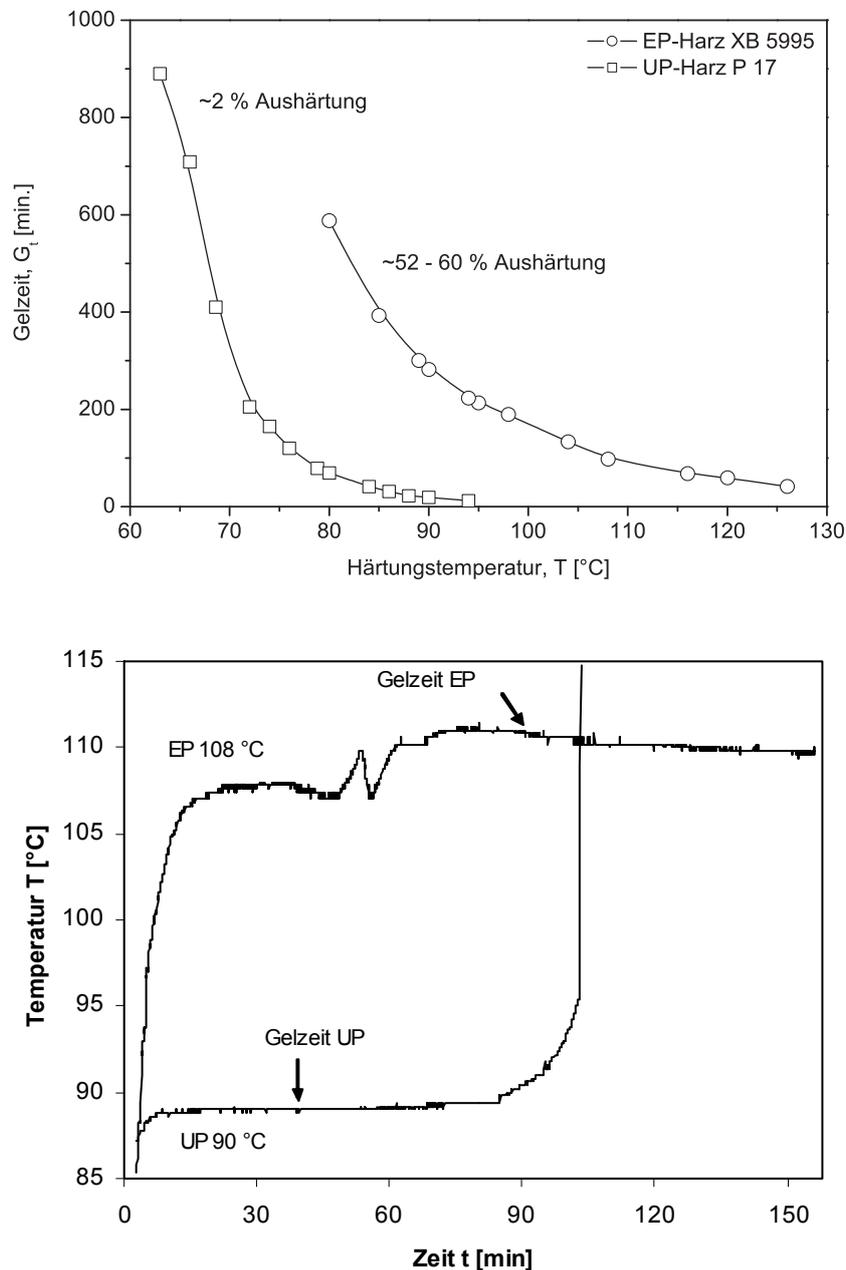
Besteht also ein UP-Harz z.B. aus 10 wiederkehrenden Einheiten (= Doppelbindungen), erreicht es seinen Gelpunkt bei 10% Aushärtegrad, hat es 5 wiederkehrende Einheiten, bei 20%. Meist werden in der Praxis höhere Umsätze gefunden, was daran liegt, dass sich sog. Mikrogele bilden, wobei die Reaktion inhomogen wird, so dass ein Teil der funktionellen Gruppen der Reaktion entzogen wird [10, 11].

#### 2.4.3 Prüfmethode für das Gelieren

Der Vorgang des Gelierens ist für den Praktiker insofern sehr wichtig, da sich ein geliertes Harz nicht mehr verarbeiten lässt. In der Praxis ist die Gelzeit diejenige Zeit, die dem Verar-



Stichproben zeigen, innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Bei der vergleichbar großen Harzmenge ist die Prüfung jedoch nicht streng isotherm. Da bei EP-Harzen der Umsatz am Gelpunkt viel höher liegt als bei UP, findet auch die Exothermieentwicklung auch viel frühzeitiger, d.h. vor dem Gelpunkt statt, s. Bild 9 unten.

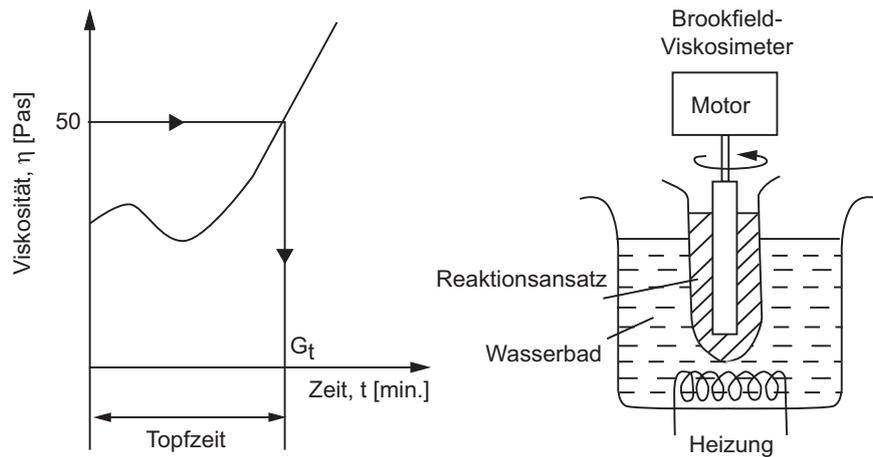


**Bild 9:** *Geltimer-Messungen von EP- und UP-Harz in Abhängigkeit der Härtingstemperatur*

*oben: Gelzeiten in Abhängigkeit der Messtemperatur*

*unten: Temperaturentwicklung während der Geltimer-Untersuchung*

Bei einer gegenüber dem Geltimer technisch weiterentwickelten Variante (DIN EN ISO 2535) werden die bei der Stabbewegung auftretenden Kräfte mit einer Viskosität kalibriert und eine Grenzviskosität von 50 Pas vorgegeben, Bild 10; dies gilt jedoch nur für UP-Harze bei RT.

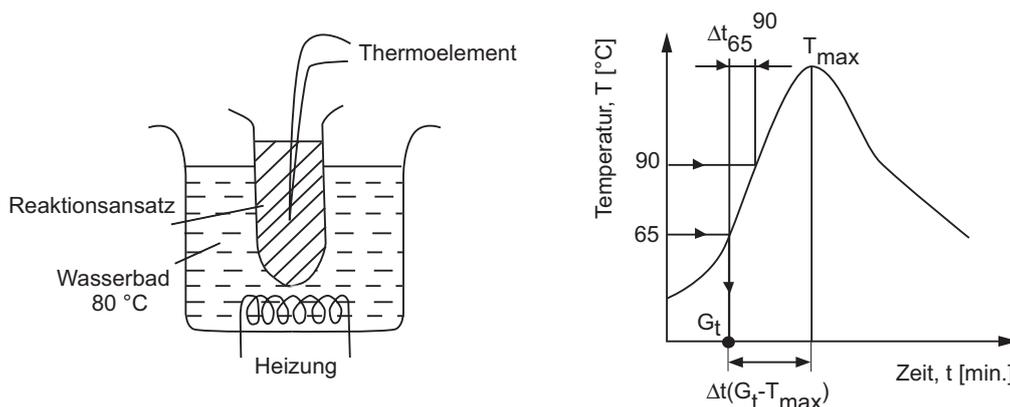


**Bild 10:** Bestimmung der Gelzeit  $G_t$  von UP-Harzen bei Raumtemperatur nach DIN EN ISO 2535 anhand einer Viskositätsgrenze.

links: Viskositätskurve.  
rechts: Versuchsaufbau.

Auch die Wärmeentwicklung kann einfach und kostengünstig zur Definition des Gelierens verwendet werden, z.B. entspricht die Gelzeit nach ISO 14848 an dem in einem auf 130 °C temperierten Wasserbad befindlichen UP-Harz der Zeitspanne zwischen 80 und 140 °C.

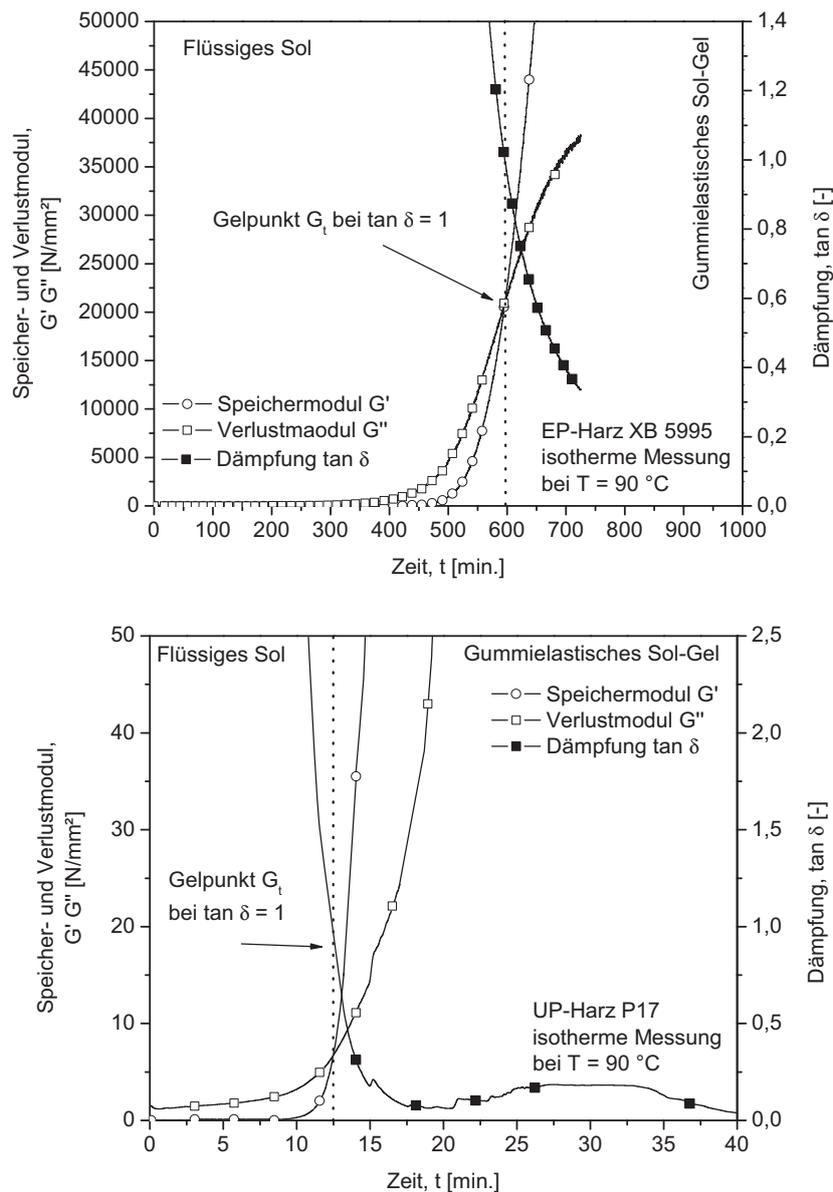
Bild 11 veranschaulicht die vielfach herangezogene Reaktivitätsmessung, z.B. nach DIN 16945 mit 80 °C warmem Wasserbad und entsprechender Auswertung. Es werden die Maximaltemperatur  $T_{\max}$ , die Zeitspanne  $t_{65}^{90}$  zwischen  $T=65^\circ\text{C}$  und  $T=90^\circ\text{C}$  sowie die Zeitspanne  $t_{65}^{\max}$  (Gel-Peak-Differenz) ausgewertet.



**Bild 11:** Bestimmung der Reaktivität von Harz, z.B. nach DIN 16945

links: schematischer Aufbau  
rechts: Auswertung

Weitere praktische Prüfungen charakterisieren die Gelzeit als denjenigen Zeitpunkt, an dem sich bei einer Harzmischung keine Fäden mehr ziehen lassen, sondern das Harz gummiartig abreißt (Phenolharze, DIN EN ISO 8987, DIN EN ISO 16916) oder wenn sich zwischen Glasträgern befindliches Harz nicht mehr komprimieren lässt (Fisher-Johns-Methode, DIN EN 6043).



**Bild 12:** Definition des Gelpunkts nach ASTM D 4473 als Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls während der oszillierenden Messung in einem Platte-Platte-Rheometer

oben: Epoxidharz XB 5995  
 unten: UP-Harz P17

Mit Hilfe dynamisch-mechanischer Methoden, insbesondere der Rotationsviskosimetrie, können kleine Proben quasi-isotherm untersucht und ihr gesamter Viskositäts- bzw. Steifigkeitsverlauf erfasst werden. Nach der ASTM D 4473 ist der Schnittpunkt zwischen dem Speichermodul  $G'$  und dem Verlustmodul  $G''$ , an dem  $\tan \delta = 1$  wird, der Gelpunkt  $G_t$ , Bild 12. Bei den beiden gewählten Beispielen ist festzustellen, dass der Zeitpunkt der Gelierung bei den gewählten 90 °C beim UP-Harz sehr gut mit den im Geltimer gemessenen Werten über-

---

einstimmt, während der Gelpunkt des EP-Harzes gegenüber den Geltimer-Messungen trotz langer Messzeiten von mehreren 100 min erst nach annähernd doppelt so langer Zeit detektiert wird. Während es sich bei den Geltimer-Messungen um ein annähernd geschlossenes System mit einem kleinen Oberflächen/Volumen-Verhältnis handelt, kann bei dem offenen rotationsviskosimetrischen Messaufbau und dem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Probekörper viel leichter die Temperatur abgeleitet werden. Dies ist insbesondere relevant bei den EP-Harzen, bei denen der wesentliche Anteil der Exothermie vor dem Gelpunkt freiwird, s.a. Bild 9 rechts.

Die Versuche, den Gelpunkt an mit Harz getränkten Verstärkungen (Torsional Braid Analysis) zu ermitteln, führen zu keinem eindeutigen Ergebnis [12]

#### **2.4.4 Experimentelle Erstellung der Gellinie für das TTT-Diagramm**

Prinzipiell kann die Gellinie im TTT-Diagramm durch mehrere Gelpunktbestimmungen bei verschiedenen isothermen Temperaturen erstellt werden. Auch hier gelten messtechnische Einschränkungen für besonders hohe und niedrige Temperaturen, analog denen in Kap. 2.2.1 für die DSC beschriebenen Effekten.

Für die vorliegenden TTT-Diagramme entspricht die Gellinie einer Aushärtegradlinie für den jeweils nach einer Geltimermessung in der DSC ermittelten Aushärtegrad am Gelpunkt.

### **3 Zusammenfassende Darstellung der TTT-Diagrammerstellung**

Bild 13 fasst die Vorgehensweise zur TTT-Diagrammerstellung schematisch zusammen.

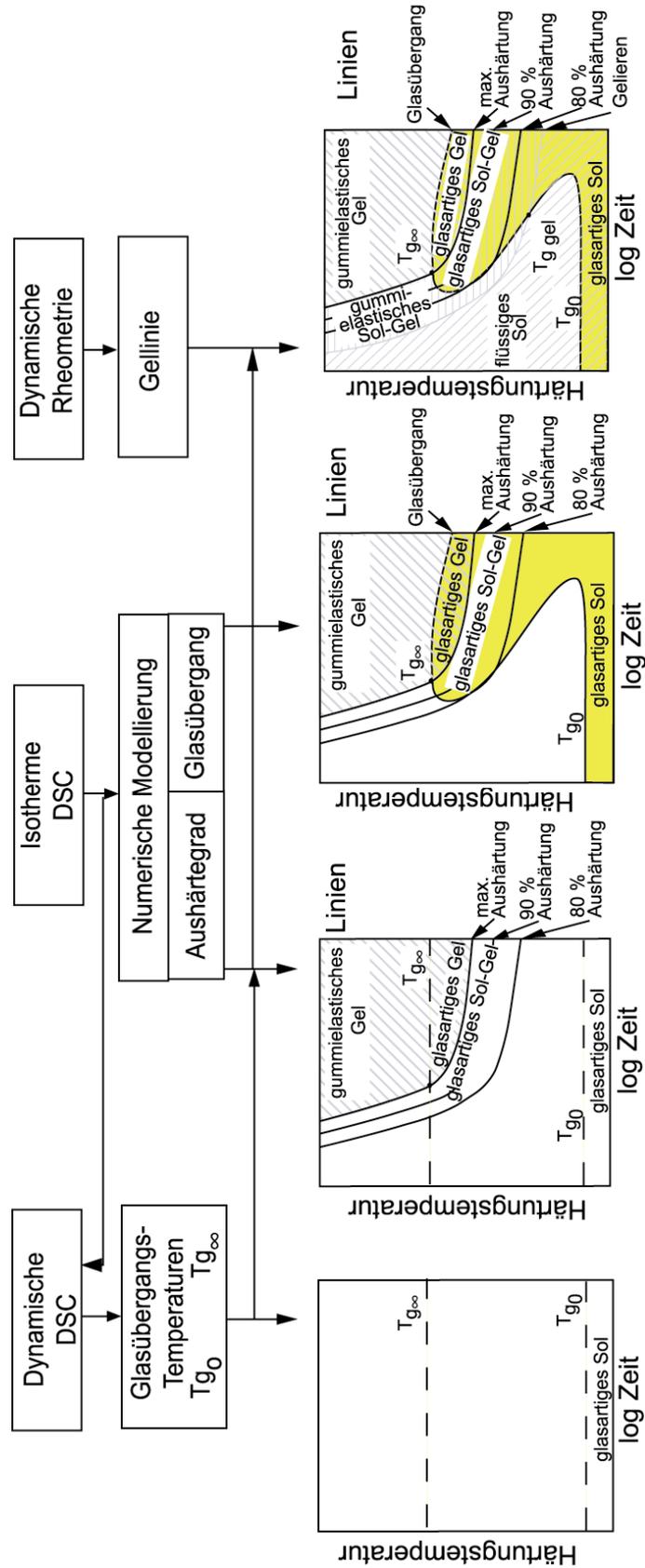


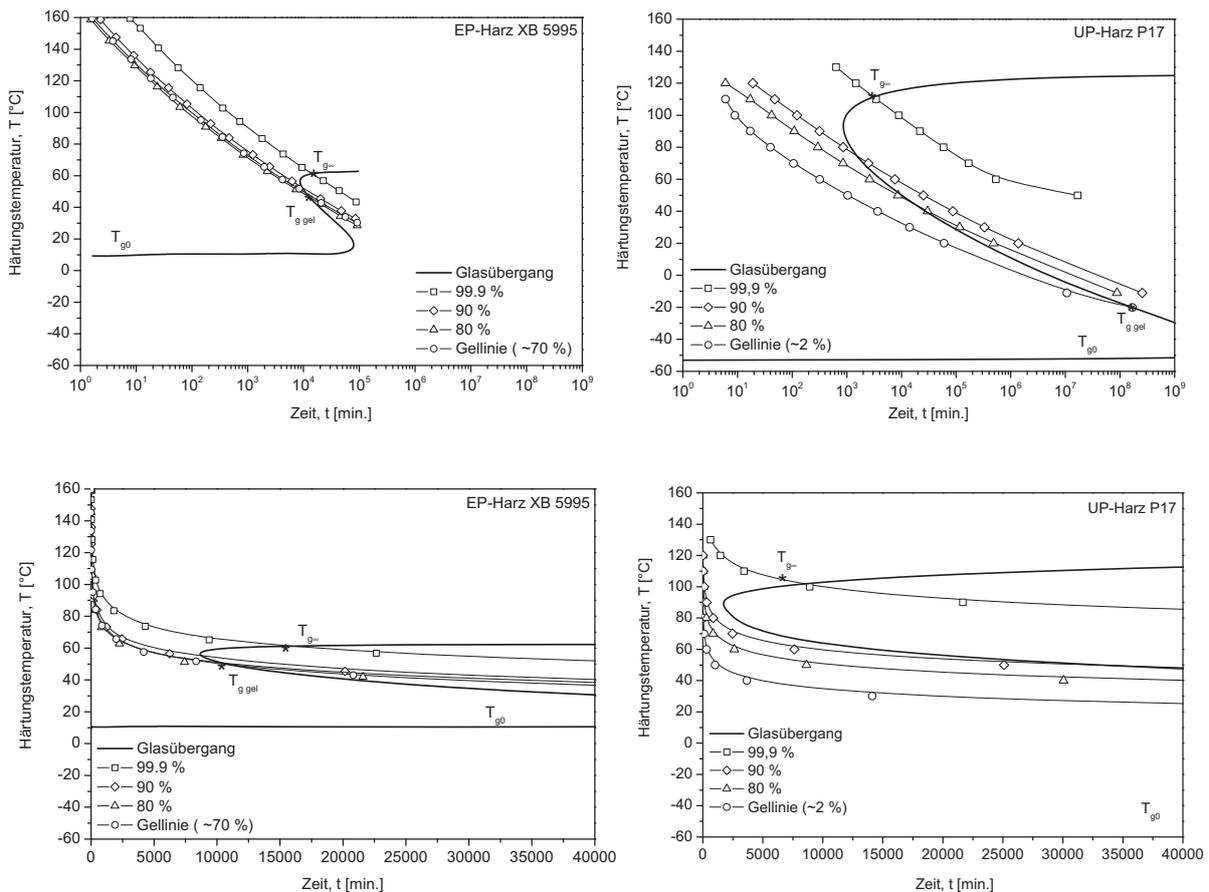
Bild 13: Schematische Darstellung des Ablaufes zur Erstellung eines TTT-Diagrammes

## 4 Gestalt von TTT-Diagrammen unterschiedlicher Harzsysteme

### 4.1 EP und UP im Vergleich

Bild 14 stellt zwei am LKT nach der beschriebenen Vorgehensweise erstellte TTT-Diagramme dar; links EP-Harz, rechts UP-Harz. Auffällige Unterschiede sind:

- Die Gellinie liegt beim EP-Harz bei ca. 70 %, beim UP-Harz bei ca. 2 % Aushärtung, d.h. die Härtung läuft bei EP-Harzen zu einem deutlich größeren Teil in der fließfähigen Phase ab, was gegenüber den UP-Harzen zu niedrigeren Schwindungen führt.
- Das zeitliche Minimum der Glasübergangs-Linie („Nase“) liegt beim EP-Harz bei ca. 8000 Minuten, beim UP-Harz bei etwa 2000 min. Sein Abstand zu der maximalen Zeit bis zum Glasübergang (bei niedrigen Temperaturen) ist beim UP-Harz wesentlich größer als beim EP-Harz.
- Die charakteristischen Temperaturen  $T_{g0}$  und  $T_{g\infty}$  liegen beim UP-Harz deutlich weiter auseinander. Der Zeitpunkt  $T_{g\text{gel}}$ , an der Glasübergang und Gelierung gleichzeitig auftreten, findet beim UP-Harz bei wesentlich tieferen Temperaturen und späteren Zeiten statt.



**Bild 14:** TTT-Diagramm des Epoxidharzes XB 5995 (jeweils links) und eines UP-Harzes P17, (jeweils rechts).

oben: Übersichtsdarstellung mit logarithmischer Zeit-Achse

unten: Darstellung eines zeitlichen Ausschnitts mit linearer Zeit-Achse

## 4.2 Einfluss der Funktionalität auf das TTT-Diagramm am Beispiel von Epoxiden

Auch innerhalb einer Harzsorte gibt es Unterschiede im Härungsverhalten, die systematisch beschrieben werden können. Anhand dreier EP-Systeme mit der selben Basis, aber unterschiedlicher Funktionalität, d.h. Anzahl Epoxidgruppen pro Ausgangsmolekül, erkennt man deren Einfluss auf das Härungsverhalten, s. Tabelle 1.

Harzsystem	EP-Funktionalität	$T_{g0}$	$T_{ggel}$	$T_{g\infty}$	Aushärtegrad am Gelpunkt	Zeit bis zur Verglasung („Nase“) / Temp.
101	6	28	ca. 42	352	41%	2 min / 315°C
112	5	13	ca. 72	286	47%	10 min / 265 °C
011	4	0	ca. 80	229	58%	60 min / 205 °C

Tabelle 1: Eigenschaften dreier verschiedener aminhärtender Harzsysteme aus Mischungen von di- und trifunktionellen Epoxidharzen.

Die Zahlen bezeichnen die Anteile an Triglycidylether / Diglycidylether / Härter

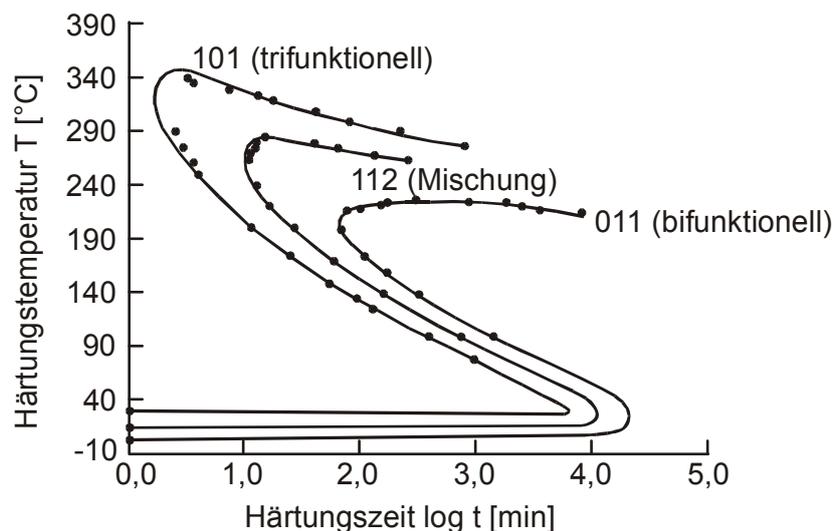


Bild 15: Vergleich der TTT-Glasübergangslinien dreier EP-Harze mit gleicher Basis, aber unterschiedlicher Funktionalität;

Bedeutung der Ziffern s. Tab. 1

Bild 15 zeigt die Glasübergangs-Linien der drei vorgenannten EP-Harzsysteme im TTT-Diagramm. Man erkennt also folgende Tendenzen bei steigender Funktionalität:

- $T_{g0}$  steigt (Tabelle, Diagramm)
- Das zeitliche Maximum der Glasübergangs-Linie rückt zu kürzeren Zeiten und höheren Temperaturen (Tabelle, Diagramm)
- Das zeitliche Maximum der Glasübergangs-Linie („Nase“) befindet sich zunehmend bei kürzeren Zeiten und höheren Temperaturen (Diagramm)
- $T_{ggel}$  sinkt (Tabelle)
- Der Aushärtegrad am Gelpunkt sinkt (Tabelle)

- 
- $T_{g\infty}$  steigt (Tabelle).

Diese Tendenzen lassen sich wie folgt erklären:

$T_{g0}$  ist bei höherfunktionellen EP höher, da diese stärkere physikalische Bindungen haben.  $T_{g\text{gel}}$  ist bei höherfunktionellen EP meist niedriger, u.a. weil der Aushärtegrad am Gelpunkt niedriger ist (s.a. 2.4.2). Der Aushärtegrad beim Verglasen ist dabei ebenso niedriger.  $T_{g\infty}$  ist bei höherfunktionellen EP höher, da die Vernetzungsdichte höher ist, denn ein engeres Netzwerk hat eine höhere  $T_g$ . Die Zeiten bis zur Verglasung sinken mit steigender Funktionalität, da aufgrund einer höheren Dichte reaktiver Stellen die Reaktion schneller fortschreitet.

### 4.3 Unterschiede der Reaktionsmechanismen EP / UP

Prinzipiell findet man einige Punkte im Vergleich EP-UP (Bild 14) auch wieder, wenn man davon ausgeht, dass das UP-Harz höherfunktionell ist. Anders ist, dass das UP trotz hoher  $T_{g\infty}$  eine deutlich niedrigere  $T_{g0}$  besitzt; auch der Vergleich der Verglasungsmaxima entspricht nicht dem Gesagten. Dies sowie weitere Unterschiede sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich bei Epoxiden um eine Polyaddition mit Härtern, bei ungesättigten Polyesterharzen um eine radikalische Copolymerisation mit Styrol handelt.

Die chemischen Reaktionen während der thermischen Vernetzung eines Monomeren nach dem Stufenmechanismus (Polyaddition) unterscheiden sich grundsätzlich von der nach einem Kettenmechanismus (Polymerisation) ablaufenden Vernetzung. Bei der thermischen Vernetzung bilden sich infolge einer Stufenwachstumsreaktion zwischen Monomeren und Comonomeren zunächst Oligomere, deren Molekulargewicht (Zahlenmittel) auch nach der Vergelung bis zur Ausbildung eines dichten Netzwerkes langsam wächst. Infolge dieses Anstiegs des Molekulargewichtes erhöht sich auch die Viskosität des Reaktionsgemisches. Die Netzwerkstruktur wird maßgeblich durch die Funktionalität der Ausgangsmoleküle bestimmt. Unter Funktionalität wird hierbei die Anzahl der reaktionsfähigen Zentren eines Moleküls unter den spezifischen Bedingungen der betrachteten Reaktion, zu denen der Reaktionspartner, die Reaktionsbedingungen und die Reaktivität der funktionellen Gruppen des Monomeren und der gebildeten Produkte gehören [13].

Im Gegensatz zu einer Reaktion nach dem Stufenmechanismus werden bei der nach einem Kettenmechanismus ablaufenden Vernetzung durch Anlagerung von Monomeren an aktive Spezies einzelne Makromoleküle gebildet. Hier kann es aufgrund der Größe dieser Makromoleküle bereits bei relativ niedrigen Umsätzen an Monomeren zur Mikrogelbildung kommen [14]. Insgesamt lässt sich feststellen, dass jedes einzelne UP-Molekül, da es mehrere Doppelbindungen trägt, nach Reaktion mehrerer dieser Doppelbindungen mit Styrol und Ausbildung von Brücken zu einem nächsten UP-Molekül, das seinerseits wieder über mehrere Sty-

---

rolbrücken weitervernetzt ist, sehr schnell zu einer starken Viskositätserhöhung und damit einem frühen Gelieren beiträgt.

## 5 Literatur

- [1] Gillham, J.K.            Formation and Properties of Thermosetting and High  $T_g$  Polymeric Materials  
J. Polymer Eng. Sci. 26 (1986) 20, S. 1429-1433
- [2] Chan, L.C.;  
Naè, H.N.;  
Gillham, J.K.            Time-Temperature-Transformation (TTT) Diagrams of High  $T_g$  Epoxy Systems: Competition Between Cure and Thermal Degradation  
J. Appl. Pol. Sci. 29 (1984), S. 3307-3327
- [3] Theriault, R.P.;  
Wolfrum, J.;  
Ehrenstein, G.W.        Die numerische Ermittlung des TTT-Diagramms von Epoxidharzen  
2. AVK-TV-Tagung 1999, Baden-Baden, S. 1-12
- [4] Theriault, R.P.;  
Wolfrum, J.;  
Ehrenstein, G.W.        Härtingsverlauf von Harzsystemen  
Kunststoffe 89 (1999) 11, S. 112-116
- [5] Oswald, T.A.;  
Theriault, R.P.            Alterung von Polyestern, in: Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in Verarbeitung und Anwendung,  
Springer-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [6] Flory, P.J.              Principles of Polymer Chemistry  
Cornell University Press, Ithaca / London, 1973
- [7] Winter, H.H.            Can the Gel Point of a Cross-linking Polymer be Detected by the  $G' - G''$  Crossover?,  
Polymer Eng. Sci 27 (1987), S. 1698-1702
- [8] Enns, J.B.;  
Gillham, J.K.            Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of Thermosets  
J. Appl. Pol. Sci. 28 (1984), S. 2567-2591
- [9] Macosko, C. W.;  
Miller, O. R.            A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers,  
Macromolecules 9 (1976), S. 206-211
- [10] Aronhime, M.T.;  
Gillham, J.K.            The Transformation of Liquid to Amorphous Solid  
J. Coat. Technology 56 (1984) 718, S. 35-44
- [12] Stutz, H.  
Mertes, J.                Torsional Braid Analysis and Gelation in Thermoset Resins,  
J. of Applied Polymer Science 38 (1989), S. 781-787
- [11] Stutz, H.                Persönliche Mitteilungen, Oktober 2002

- 
- [13] Dusek, K.            Epoxy Resins and Copposites I, in : Advances in Polymer Science Vol. 78, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986
- [14] Elias, H.G.           Makromoleküle Band 1  
Grundlagen Struktur-Synthese-Eigenschaften, 6. Aufl.  
Hüthig & Wepf, Verlag, Heidelberg 1999

