

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Katja Utaloff

aus Bratsk (Russland)

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.17

Neue Harzsysteme für Faserverbundwerkstoffe

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. Michael Mastalerz

„Alle Wahrheiten sind paradox. Direkte Schlussfolgerungen des Verstandes sind fehlerhaft. Absurde Folgerungen aus Erfahrung sind jedoch unfehlbar.“

Lew Nikolajewitsch Tolstoi

(russ. Schriftsteller, 1828-1910)

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Manfred Döring für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung, den wissenschaftlichen Anstoß und die Möglichkeit diese Arbeit am Fraunhofer LBF durchzuführen.

Ich danke allen Kollegen und Mitarbeitern am Fraunhofer LBF sowie am ehemaligen Deutschen Kunststoff Institut für das angenehme Arbeitsklima und die vielfältigen Hilfestellungen.

Für die finanzielle Unterstützung und die gute Zusammenarbeit danke ich BASF SE und SHENGQUAN GROUP und allen Beteiligten in den gemeinsamen Projekten. Insbesondere danke ich Dr. Michael Henningsen und Dr. Irene Gorman (BASF SE) für wertvolle wissenschaftliche Hilfestellungen und Diskussionen. Für die gute Zusammenarbeit und mechanische Untersuchungen danke ich Dr. Martin Kothmann und Dr. Thomas Neumeyer, Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt (Universität Bayreuth).

Mein besonderer Dank gilt Dr. Michael Ciesielski für seine Unterstützung und stetigen Austausch, ohne die diese Arbeit in ihrer bestehenden Form nicht zustande gekommen wäre.

Folgenden Studenten danke ich für das engagierte Mitwirken an Teilen dieser Arbeit: Jan Pierre Schneider, Tim Stößer und Marcel Gaßmann. Ebenfalls möchte ich Marco Marchegiani und William Mbi Etah für die tatkräftige Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Ich bedanke mich für die Unterstützung bei den analytischen Methoden bei Helena Mertyn (GPC und DSC), Dr. Frank Malz (NMR), Nico Apel (HPLC), Birgit Ziebner (Viscositätsmessungen), Dr. Tobias Schuster (IR), Karsten Rode (Pyrolyse-GC), Dr. Tibor Macko (GPC), Dr. Dirk Lellinger (DMA). Für die Unterstützung bei der Probenherstellung und dessen mechanischen Untersuchungen danke ich Dr. Jan Spengler, Felix Weidmann und Axel Nierbauer. Für den Austausch auf dem Gebiet der Epoxidchemie danke ich Christian Schmidt. Für fachliche Unterstützung oder sonstige Hilfestellung im Arbeitsalltag danke ich zudem Marcel Meub, Christoph Kottlorz, Benjamin Groß, Bettina Burk, Gabriele Windhaus, Julia-Maria Maaß und Alexandra Kreickenbaum.

Der zwar letzte aber wohl herzlichste Dank gilt meinen Eltern, die durch ihre uneingeschränkte Unterstützung mein Studium und die anschließende Promotion ermöglicht haben.

Kurzzusammenfassung

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Harzsysteme für Anwendungen im Automobilbereich entwickelt und untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Epoxidharzformulierungen für das *Resin Transfer Molding* (RTM)-Verfahren entwickelt. Das Ziel bestand darin ein auf dem Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) basierendes Epoxidharzsystem mit einer Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan \delta$) von mindestens 190°C und ausreichender Bruchzähigkeit ($K_{IC} \geq 0,7 \text{ MPam}^{1/2}$) zu entwickeln. Diese anspruchsvollen Zielparameter sollten durch die Optimierung des Härtungsprozesses und die Anwendung geeigneter T_G - und Zähmodifizier erreicht werden. Gemäß der Aufgabenstellung wurden in diesem Versuchskomplex keine Verbundmaterialien sondern nur Reinharzsysteme untersucht.

Zunächst wurden die thermischen und mechanischen Eigenschaften von aminisch sowie mittels Homopolymerisation gehärteten DGEBA-Proben untersucht. Als aminische Härter wurden cyclische aliphatische Amine (IPDA, 1,2-DACH und M-DACH), cyclische verbrückte aliphatische Amine (DC und PACM20, DMDC, TMDC) sowie das aromatisches Amin LonzacureTM DETDA 80 verwendet. Die Homopolymerisation des DGEBA erfolgte mit dem Initiator 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM Ac). Bei der Optimierung des Härtungsprozesses wurde festgestellt, dass eine Nachtemperung bei 200°C die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan \delta$) deutlich erhöht. Mit aminisch gehärteten, nachgetemperten DGEBA-Proben wurden T_G (max. $\tan \delta$) Werte von 164 - 195°C erreicht und K_{IC} -Werte von $0,6$ - $0,76 \text{ MPam}^{1/2}$. Tendenziell zeigten Epoxidharzsysteme mit einer vergleichsweise hohen Glasübergangstemperatur geringere Bruchzähigkeiten. Für das homopolymersierte Harzsystem DGEBA/EMIM Ac wurde im Vergleich zu den aminisch gehärteten Systemen eine wesentlich geringere Bruchzähigkeit bei vergleichsweise niedrigen Glasübergangstemperaturen festgestellt (T_G (max. $\tan \delta$) = 159°C ; K_{IC} = $0,44 \text{ MPam}^{1/2}$).

Dann wurde untersucht, welchen Effekt Phosphite (Diethylphosphit (DEP) und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on (DDPO)), die als Nachvernetzer im DGEBA-basiertem Epoxidharzsystem wirken können, auf die Glasübergangstemperatur und die Bruchzähigkeit ausüben. Der größte Einfluss auf die Glasübergangstemperatur wurde für Harzsysteme festgestellt, deren T_G ohne Modifizier vergleichsweise gering war. Dies ist beim Harzsystem DGEBA/IPDA der Fall, dessen T_G (max. $\tan \delta$) von 163°C bei Verwendung von DEP (1 w% P) auf 192°C gesteigert werden konnte. Der Einsatz dieser Phosphite bewirkte nicht nur eine Erhöhung der T_G , sondern auch eine Erniedrigung der Bruchzähigkeit. Auf diese Weise wurden mit relativ hohen Konzentrationen an Nachvernetzern (1 w% P) zwar hohe Glasübergangstemperaturen erreicht, jedoch erwiesen sich geringe Phosphit-Konzentrationen als die bessere Wahl, da Mengen von $0,1$ - $0,25 \text{ w\% P}$ (entsprechend $0,44$ - $1,1 \text{ w\% DEP}$ bzw. $0,48$ - $1,2 \text{ w\% DDPO}$) nicht nur die Glasübergangstemperatur, sondern auch die Bruchzähigkeit verbessern. Mit dem Harzsystem DGEBA/DC/DEP (0,5w%P) wurden die Zielvorgaben erreicht (T_G (max. $\tan \delta$) = 193°C , und K_{IC} = $0,76 \text{ MPam}^{1/2}$). Mit dem Harzsystem DGEBA/DMDC/DEP (0,1 w% P) wurden folgende Parameter erzielt: T_G (max. $\tan \delta$) = 187°C , und K_{IC} = $0,72 \text{ MPam}^{1/2}$ und somit die Zielparameter beinahe erreicht. Das Harzsystem DGEBA/1,2-DACH erfüllte ohne eine Modifizierung knapp die Vorgaben (T_G (max. $\tan \delta$) = 187°C , und K_{IC} = $0,70 \text{ MPam}^{1/2}$).

Auch das Phosphoramidat DEP(Pip)DEP wurde hinsichtlich seiner nachvernetzenden Eigenschaften untersucht, doch erwies es sich im Vergleich zu DEP und DDPO als weniger effizienter Nachvernetzer.

Die Erhöhung der T_G beruht auf einer Nachvernetzung durch die Umesterung des Phosphits mit den gebildeten OH-Gruppen der Epoxidmatrix, wobei der entsprechende Alkohol jeweils abgespalten wird. Der Mechanismus der Umesterung wurde mit Hilfe speziell für diesen Zweck synthetisierter Modellschubstanzen untersucht. Mittels NMR- und IR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass der erste Schritt der Umesterung bereits bei 80°C stattfindet, der zweite Schritt benötigt eine wesentlich höhere Temperatur bzw. eine längere Reaktionsdauer. Bei Versuchen mit Dimethylphosphit wurde das Freiwerden von Methanol nachgewiesen.

Um die Bruchzähigkeit der DGEBA-Harze zu verbessern wurde die zähmodifizierende Wirkung unterschiedlicher, kommerziell verfügbarer Modifier in einem durch Polyaddition härtenden Harzsystem (DGEBA/IPDA) sowie im durch Homopolymerisation härtenden Harzsystem DGEBA/EMIM Ac untersucht. In beiden Harzsystemen wurden folgende Zähmodifier getestet: Nanopox® (Nanosilika-Partikel), Nanostrength® (Blockcopolymer), Nanostrength®+Nanopox®, Albidur® (Kern-Schale-Partikel), Albidur® und Nanopox®, PolyTHF® 650, PolyTHF® 1000, PolyTHF® 2000, (PolyTHF® mit unterschiedlichen Molmassen), Boltorn™ P501, Boltorn™ P1000, Boltorn™ U3000 (dendrische Polymere mit unterschiedlichen Hydroxylzahlen), Genioperl® (funktionelles Silikonpolymer), Virantage® (PESU), Albipox® 1000 (unreaktiver Kautschuk). Zudem wurde ein weiterer Zähmodifier (TEA-Oligomer) synthetisiert und in den Harzen getestet. Die Zähmodifier zeigten teilweise unterschiedliche Wirkungen in beiden Harzsystemen. Als Trend war zu erkennen, dass ein hoher Effekt auf die Bruchzähigkeit mit einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur einherging. Jedoch wurden auch Harzsysteme mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und relativ hohen Glasübergangstemperaturen erhalten. Von allen mit den kommerziellen Modifiern modifizierten Harzsystemen lieferte DGEBA/IPDA/Nanopox (5 w%)/Nanostrength(5 w%) die besten Ergebnisse bezüglich der thermischen und mechanischen Eigenschaften (T_G (max. $\tan\delta$) = 157°C und K_{IC} = 1,15 MPam^{1/2}).

Mit Kombinationen aus T_G - und Zähmodifiern gelang es eine Verbesserung sowohl der thermischen als auch der mechanischen Eigenschaften der untersuchten Harzsysteme zu erreichen. Ein auf diese Weise verbessertes System ist DGEBA/IPDA/PolyTHF®2000(10 w%)/DEP(0,6 w%) mit folgenden Eigenschaften: (T_G (max. $\tan\delta$) = 180°C und K_{IC} = 0,86 MPam^{1/2}).

Des Weiteren wurden T_G - und Zähmodifier chemisch verknüpft und somit eine Anbindung von Zähmodifiern an die Epoxidmatrix geschaffen. Die auf diese Weise erhaltenen Modifier verbesserten zwar die Eigenschaften des Reinharzes, konnten aber mit Harzsystemen, bei denen T_G - und Zähmodifier als Einzelkomponenten zugegeben wurden, nicht konkurrieren.

Somit gelang es DGEBA-basierte Reinharzsysteme zu erhalten, die sowohl hohe Bruchzähigkeiten als auch hohe Glasübergangstemperaturen T_G (max. $\tan\delta$) besitzen. Dies wurde durch die Einarbeitung von T_G - und Zähmodifiern und die Anwendung eines Nachtemperungsschrittes beim Härtungsvorgang erreicht.

Die Ergebnisse dieses Untersuchungskomplexes zeigten, dass sich die Bruchzähigkeit der untersuchten Harzsysteme in stärkerem Ausmaß beeinflussen lassen als die Glasübergangstemperaturen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Furanharz-Preformulierungen, die ebenfalls für Anwendungen in der Automobilindustrie geeignet sein sollten, entwickelt, ihr Härtungsverhalten untersucht und ihre Eignung als Matrix für Naturfaserverbundwerkstoffe getestet.

Das Ziel bestand darin ein Furanharzsystem (Prepolymer) zu entwickeln, dessen Gehalt an freiem FA und Formaldehyd 1 % bzw. 0,05 % nicht übersteigt, das kein Phenol enthält und bei 150-200°C ausgehärtet werden kann. Zudem sollte die Viskosität 100 Pa*s aus Gründen der Verarbeitbarkeit nicht übersteigen.

Um ein oligomeres Furanharz (Prepolymer) mit den genannten Eigenschaften zu erhalten, wurde Furfurylalkohol (FA) zunächst in Gegenwart des Katalysators Maleinsäureanhydrid (MA) einer Polykondensationsreaktion unterzogen. Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen angewendet, insbesondere wurde der Einfluss der Reaktionsparameter auf die Viskosität und den Restmonomer-Gehalt untersucht. Mit dem Katalysator MA ließ sich jedoch kein Prepolymer mit den geforderten Eigenschaften erzeugen, da bei noch vorhandenem Restmonomer die Molmasse stark anstieg, was zu einer viel zu hohen Viskosität führte. Dieses Problem ließ sich nicht durch Neutralisation des sauren Katalysators mit anschließendem Abdestillieren des Restmonomers (FA) beheben.

Wesentlich erfolgreicher verliefen die Polykondensationsversuche bei Verwendung des Katalysators Itaconsäureanhydrid (IA). Es wurde gezeigt, dass es sich bei IA um einen im Vergleich zu MA viel weniger aktiven Katalysator handelt, der es ermöglicht das Restmonomer durch Destillation unter vermindertem Druck zu entfernen, ohne dass ein starkes Fortschreiten der Polymerisation mit Erhöhung der Viskosität auftritt. Auf diese Weise wurde ein Oligomer-Gemisch mit einem geringen Restmonomer-Gehalt (0,96 w%) und einer geringen Viskosität (80 Pa*s) erhalten. Dies war mit MA nicht möglich. Die somit erhaltenen Prepolymere wurden mit unterschiedlichen analytischen Methoden untersucht, welche bestätigten, dass alle Grenzwerte von toxischen Substanzen wie FA und Formaldehyd eingehalten wurden.

Das Härungsverhalten derartiger mittels IA-katalysierter Polykondensation und destillativer Restmonomer-Abtrennung erzeugter Prepolymere wurde bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren untersucht. Die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Materialien wurden mittels Zugdehnungsversuchs bestimmt und mit denen aus dem Marktprodukt BioRez™ 080101 und BioRez™ 120816 in gleicher Weise hergestellter Proben verglichen. Es wurden nahezu die mechanischen Kenndaten der BioRez™-Proben erreicht (Bruchspannung von 32-35 MPa und Bruchdehnung von 3%). Zudem wurde das Prepolymer mit den Zähmodifiern PolyTHF® (mit unterschiedlichen Molekularmassen), Boltorn™ mit unterschiedlichen Hydroxylzahlen, PEG 2000, PPG 2000, PE/PEG-Blockcopolymer und Nanostrength® versetzt und getestet, um die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Harzes zu optimieren. Die Modifier Boltorn™ U3000, PE/PEG-Blockcopolymer und PolyTHF®2000 haben im Reinharz eine Verbesserung der Eigenschaften hervorgerufen. Dabei wurde mit dem Zähmodifier Boltorn™ U3000 die höchste Verbesserung der Bruchdehnung (6%) und der Bruchspannung (50MPa) erreicht, was auf eine Phasenseparation zurückzuführen ist.

Außer gehärteten Reinharzproben wurden auch flachsfaserverstärkte Verbundmaterialien aus den mittels Polykondensation synthetisierten Furanharz-Prepolymeren sowie in gleicher Weise aus dem Marktprodukt BioRez™ hergestellt, und ihre mechanischen Parameter wurden mittels Dreipunktbiegeversuchen ermittelt. Auch hier erzielten aus dem Prepolymer hergestellte Materialien nahezu die gleichen Ergebnisse (Biegemodul $E_f = 34$ GPa, Biegespannung $\sigma_{fm} = 353$ MPa) wie mit dem Marktprodukt BioRez™ 120816 (Biegemodul $E_f = 37$ GPa, Biegespannung $\sigma_{fm} = 391$ MPa) erzeugte Proben. Des Weiteren wurde die Wirkung von Zähmodifiern in den flachsfaserverstärkten Verbundmaterialien untersucht. Überraschenderweise konnte der bei den Reinharzen erzielte

positive Effekt nicht bestätigt werden. REM-Untersuchungen zeigten, dass die bei den Reinharzen beobachtete Phasenseparation in diesem Fall nicht auftritt.

Es gelang im Rahmen dieser Arbeit ein neues Furanharzsystem zu entwickeln, das die vorgegebenen Zielgrößen hinsichtlich des maximalen Restmonomer- und Formaldehydgehaltes, der Viskosität sowie der mechanischen Eigenschaften der gehärteten Materialien erfüllt, auf nachwachsenden Rohstoffen basiert und somit wesentliche Eigenschaften für eine kommerzielle Anwendung besitzt.

Abstract

In the course of this work, resin systems for composites application for the automotive industry were developed.

In the first part of this work epoxy resin systems for the resin transfer molding (RTM) application were tested. The goal of the work was the development of a resin system based on bisphenol A diglycidylether (DGEBA) with a glass transition temperature T_g (δ) of at least 190°C and a good fracture toughness ($K_{IC} \geq 0.7 \text{ MPam}^{1/2}$). Those challenging goal parameters should be achieved by optimization of the curing process and the use of T_g - and toughening modifiers. By definition of the project goals neat resins were tested instead of composites.

In the beginning thermal and mechanical properties of unmodified resins which were cured with amines or with homopolymerization initiator were tested. Monocyclic aliphatic amines (IPDA, 1,2-DACH und M-DACH), bicyclic aliphatic amines (DC und PACM20, DMDC, TMDC) and an aromatic amine Lonzacure™ DETDA 80 were used as amine curing agents. The homopolymerization of DGEBA was initiated with EMIM Ac. It was shown that an additional postcuring step at 200°C has an increasing effect on the glass transition temperature T_g (max. $\tan\delta$). Amine cured and postcured DGEBA samples had a T_g (max. $\tan\delta$) between 164-195°C. The fracture toughness K_{IC} was measured between 0.6-0.76 $\text{MPa}^{1/2}$. Epoxy resin systems with high glass transition temperature showed low fracture toughness by trend. The homopolymerized system DGEBA/EMIM Ac showed lower glass transition temperature and lower fracture toughness than the amine systems. The measured properties were T_g (max. $\tan\delta$) = 159°C and $K_{IC} = 0.44 \text{ MPam}^{1/2}$.

Afterwards the effect of the phosphites diethylphosphite (DEP) and 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-one (DDPO) on the glass transition temperature and on the fracture toughness of amine cured DGEBA resin systems was investigated. Those phosphites react as cross linkers in the epoxy resins. The highest effect on the T_g was detected on the neat resin systems without modifiers with a low T_g at the beginning. For example the T_g (max. $\tan\delta$) of the resin system DGEBA/IPDA could be increased from 163°C to 192°C by using DEP (1 w% P). The use of those phosphites induced not only an increase of the T_g but also a simultaneously decrease of the fracture toughness. For this reason the use of high amounts of those crosslinkers (1 w% P) didn't lead to optimal results like the use of low amounts did. The modifier concentration of 0.1-0.25 w% P (corresponding to 0.44-1.1 w% DEP or 0.48-1.2 w% DDPO) had a positive effect not only on the T_g but also on the fracture toughness. The resin system DGEBA/DMDC/DC (0,5w%P) reached the goal parameters with T_g (max. $\tan\delta$) = 193°C and $K_{IC} = 0,76 \text{ MPam}^{1/2}$. The resin system DGEBA/DMDC/DEP (0.1 w% P) showed following properties: T_g (max. $\tan\delta$) = 187°C, und $K_{IC} = 0.72 \text{ MPam}^{1/2}$ and goal parameters were almost achieved. The resin system DGEBA/1,2-DACH showed good results without any modification: T_g (max. $\tan\delta$) = 187°C, und $K_{IC} = 0,70 \text{ MPam}^{1/2}$.

The modifying effect of phosphoramidate DEP(Pip)DEP was investigated. Crosslinking properties could be demonstrated but the effect wasn't as strong as with DEP or DDPO. The reason of the increase of the T_g is a transesterification of the phosphite with the OH-groups of the epoxy matrix. The alkoxy groups of the phosphite are separated in the process as a corresponding alcohol. The mechanism of the transesterification was investigated through a synthesis of model substances and their analysis via NMR- and IR-spectroscopy. It was shown that the first step of the transesterification already takes

place at 80°C. The second transesterification step needs higher temperature and a longer reaction time. The formation of methanol was detected in the experiments during the curing of the epoxy resin with dimethylphosphite as modifier.

The optimisation of the fracture toughness was investigated by using different toughening modifiers in the amine cured system DGEBA/IPDA and homopolymerized system DGEBA/EMIM Ac. Following toughening modifiers were tested: Nanopox® (nanosilica particles), Nanostrength® (block copolymers), Nanostrength®+Nanopox®, Albidur® (core shell particles), Albidur® and Nanopox®, PolyTHF® 650, PolyTHF® 1000, PolyTHF® 2000, (PolyTHF® with different molecular weights), Boltorn™ P501, Boltorn™ P1000, Boltorn™ U3000 (dendric polymer with different hydroxyl numbers), Genioperl® (functional silica polymer), Virantage® (PESU), Albipox® 1000 (unreactive rubber). An oligomer of triethanolamine was synthesized and tested in the resin systems. The toughening modifiers showed different effects in the amine cured and homopolymerized systems.

In general it was observed that a high effect on the fracture toughness had a simultaneously high negative effect on the T_G . But it was also possible to obtain resin systems with increased mechanical properties and a relative high glass transition temperature. Especially the resin system with the commercial modifiers DGEBA/IPDA/Nanopox® (5 w%)/Nanostrength(5 w%) showed good mechanical and thermal results (T_g (max. $\tan\delta$) = 157°C and K_{IC} = 1.15 MPam^{1/2}).

It was possible to develop systems with optimized thermal and mechanical properties by using a combination of T_g - and toughening modifiers. One of those optimized systems was DGEBA/IPDA/PolyTHF® 2000(10 w%)/DEP(0.6 w% P) with following properties: T_g (max. $\tan\delta$) = 180°C, K_{IC} = 0.86 MPam^{1/2}.

Furthermore T_g - and toughening modifiers were linked chemically to create a connection of the toughening modifiers to the epoxy matrix during the curing. Those modifiers increased the properties of the unmodified neat resin but didn't show good results as resin systems with separated modifiers.

Accordingly it was possible to obtain resin systems with high fracture toughness and simultaneously high glass transition temperature T_G (max. $\tan\delta$). It was possible by usage of T_g - and toughening modifiers and a curing program with a post curing step. The results also showed that the modification of fracture toughness has a stronger effect on their properties than the modification of the T_g .

In the second part of the work furan resin preformulations were developed for application in the automotive industry. The curing behaviour of those preformulations and their ability for the usage as matrix for natural fibre composites were tested. The goal was to develop a furan resin system (prepolymer) with a residual monomer amount of furfuryl alcohol below 1% and a free formaldehyde amount below 0.05 %, with no phenol and a curing temperature of 150-200°C. The viscosity should be below 100 Pa*s due to processability reasons.

At first, furfuryl alcohol was polymerized via polycondensation by using maleic anhydride (MA) as catalyst to obtain an oligomeric furan resin prepolymer. Different reaction conditions were tested to investigate the influence on the viscosity and the residual monomer amount. It was not possible to obtain a prepolymer with the desired properties by using MA as catalyst due to fast increase of the molecular weight and therefore high viscosity at simultaneously high amount of residual monomer. This problem could not be overcome through neutralisation of the acid catalyst with following removal of the residual monomer through distillation.

The experiments of polycondensation of furfuryl alcohol with itaconic anhydride (IA) as catalyst led to the desired prepolymer. It was shown that IA has a lower activity as catalyst than MA which allows the removal of residual monomer through distillation under reduced pressure without a high increase of the molecular weight and therefore viscosity. With this method it was possible to obtain an oligomeric prepolymer with a low residual monomer amount (0.96 w%) and a low viscosity (80 Pa*s). This was not possible by using MA as catalyst. The obtained prepolymer was investigated with different analytical methods to confirm that the amount of all toxic substances as FA and formaldehyde is below the allowed limit.

The curing behaviour of those prepolymers which were obtained through polycondensation with IA as catalyst with following removal of FA by distillation was tested with different catalysts. The stress-strain behaviour of the resulting materials was tested to investigate the mechanical properties. The results (stress of 32-35 MPa and strain of 3%) were comparable to the commercial products BioRez™ 080101 and BioRez™ 120816, which were also tested. Additionally different toughening modifiers were tested: PolyTHF® with different molecular weights, dendric polymer Boltorn™ with different hydroxyl numbers, PEG 2000, PPG 2000, PE/PEG-blockcopolymer and Nanostrength® (blockcopolymer). The modifiers Boltorn™ U3000, PE/PEG blockcopolymer and PolyTHF® 2000 had a positive effect on the mechanical properties. It was possible to increase the stress to 50 MPa and the strain to 6% with the use of Boltorn™ U3000 as modifier. The resulting material showed a phase separation which explains the effect on the mechanical properties.

Composites of prepolymers were tested with natural flax fibres besides the neat resin samples. The furan prepolymer which was synthesized through polycondensation was compared to the commercial product BioRez™ as matrix for those composites. Therefore composite samples were prepared and tested in the three point bending flexural test. The results of flax composites with the furan prepolymer as matrix (flexural modulus $E_f = 34$ GPa, flexural stress $\sigma_{fm} = 353$ MPa) were comparable to the composites with BioRez™ (flexural modulus $E_f = 37$ GPa, flexural stress $\sigma_{fm} = 391$ MPa). Furthermore the modifying effect of toughener was tested in the composites formulations. Surprisingly the results of the neat resin could not be transferred to the composites. SEM investigations showed that phase separation doesn't occur in the resin matrix of composite samples.

It was possible to develop a furan resin system which achieves all desired parameters like the content of furfuryl alcohol and formaldehyde, the viscosity and the mechanical properties of the cured resin. The prepolymer is based on renewable raw materials and therefore has essential properties for a commercial application.

Publikation

K. Utaloff, M. H. Kothmann, M. Ciesielski, M. Döring, T. Neumeyer, V. Altstädt, I. Gorman, und M. Henningsen, *“Effect of different modifiers on fracture toughness and glass transition temperature of two DGEBA-based epoxy systems”*, Polymer Engineering and Science **2017**, eingereicht.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	1
Kurzzusammenfassung.....	2
Abstract	6
Publikation.....	9
Abkürzungsverzeichnis	13
1 Einleitung.....	16
2 Ziel der Arbeit	18
3 Theorie.....	19
3.1 Faserverbundwerkstoffe	19
3.1.1 Anwendung und Markt.....	19
3.1.2 Glasfaser- und kohlefaserverstärkte Epoxidharzmaterialien	20
3.1.3 Naturfaserverstärkte Verbundmaterialien.....	21
3.1.4 Methoden der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen	23
3.2 Vernetzte Systeme	28
3.2.1 Epoxidharze	29
3.2.2 Furanharze.....	47
3.2.3 Charakterisierung von Harzsystemen.....	52
4 Ergebnisse und Diskussion	60
4.1 Epoxidharze für Composite	60
4.1.1 Ziele und Herausforderungen	60
4.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Harzsystemen.....	60
4.1.3 Vergleich von unterschiedlichen Härtern und deren Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Harzes.....	61
4.1.4 Der Einsatz von Modifiern zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur.....	65
4.1.5 Modifizierung der Bruchzähigkeit	90
4.1.6 PolyTHF 2000 in der Kombination mit unterschiedlichen T _G -Modifiern.....	114
4.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Epoxidharzsysteme	118
4.2 Furanharzsysteme für Composite	122
4.2.1 Ziele und Herausforderungen	122
4.2.2 Polymerisation mit Maleinsäureanhydrid als Katalysator	122
4.2.3 Polymerisation mit Itaconsäureanhydrid als Katalysator.....	128
4.2.4 Bestimmung des Restmonomer-Gehalts.....	132
4.2.5 Bestimmung des Formaldehydgehalts	135
4.2.6 Vergleich mit den kommerziellen Furanharzsystemen.....	139

4.2.7	Härtung.....	142
4.2.8	Modifizierung der mechanischen Eigenschaften des Reinharzes	144
4.2.9	Herstellung und Untersuchung von flachsfaserverstärkten Furanharzproben.....	149
4.2.10	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Furanharzsysteme	154
5	Experimenteller Teil	156
5.1	Analysemethoden	156
5.1.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	156
5.1.2	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	156
5.1.3	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , NMR)	157
5.1.4	FT-IR-Spektren (IR).....	157
5.1.5	Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)	157
5.1.6	Viskositätsmessungen	157
5.1.7	REM-Aufnahmen	157
5.1.8	Herstellung von Epoxidharzformulierungen	157
5.1.9	Titrimetrische EEW-Bestimmung	158
5.2	Synthesevorschriften.....	159
5.2.1	Synthese von (Piperazin-1,4-diyl)-bis(diethylphosphonat) Pip(DEP) ₂	159
5.2.2	Synthese von 5,5-Dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan (DDPO)	159
5.2.3	Addition von DMP an DGEBA	160
5.2.4	Addition von DOPO an DGEBA	160
5.2.5	Michael-Addition von DDPO an DPEHA.....	161
5.2.6	Umesterung von PolyTHF mit DMP.....	162
5.2.7	Umesterung von Boltorn™ P1000 mit DMP (Synthese von Boltorn_DMP)	162
5.2.8	Synthese des Triethanolamin-Oligomers / O-TEA.....	163
5.3	Synthese von Furanharz-Prepolymeren	163
5.3.1	Synthese von Furfurylalkohol-Prepolymeren unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid (MA) als Katalysator	163
5.3.2	Synthese des Furfurylalkohol-Prepolymers unter Verwendung von Itaconsäureanhydrid (IA) als Katalysator	164
5.3.3	Bestimmung des Furfurylalkohol-Gehalts mittels Gaschromatografie (GC).....	164
5.3.4	Bestimmung des FA-Gehalts mit der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , NMR)	165
5.3.5	Bestimmung des FAL-Gehalts mit Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie (engl. <i>high performance liquid chromatography</i> , HPLC)	165
5.4	Mechanische Prüfungen.....	166

5.4.1	Bestimmung der Bruchzähigkeit	166
5.4.2	Zugdehnungsuntersuchungen mit gehärteten Furanharz-Proben	166
5.4.3	Dreipunktbiege-Versuche mit faserverstärkten Furanharz-Proben.....	167
6	Literaturverzeichnis.....	168

Abkürzungsverzeichnis

1,2-DACH	1,2-Diaminocyclohexan
ABS	Acrylonitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ATBN	aminoterminierte Butadien-Acrylonitril-Copolymer
BHMF	Bis(hydroxymethyl)furan
CFK	kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe
CT	<i>compact tension</i>
CTBN	carboxyterminierte Butadien-Acrylonitril-Copolymer
DC oder PACM20	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin)
DDPO	5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DETDA	Diethyltoluoldiamin
DEP	Diethylphosphit
DETA	Diethylentriamin
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
DICY	Dicyandiamid
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMDC	Dimethyldicyan
DMMP	Dimethylmethylphosphonat
DMP	Dimethylphosphit
DMVP	Dimethylvinylphosphonat
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DNPho	2,4-Dinitrophenylhydrazid
DPEHA	Dipentaerythritolpentaacrylat/-hexaacrylat
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
E	Elastizitätsmodul

EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EEW	<i>epoxy equivalent weight</i>
EMIM Ac	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
FA	Furfurylalkohol
FAL	Formaldehyd
FVK	faserverstärkte Kunststoffe
GC	Gaschromatographie
GFK	glasfaserverstärkte Kunststoffe
G _{ic}	kritische Energiefreisetzungsrate
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HTBN	hydroxyterminierte Butadien-Acrylonitril-Copolymer
IA	Itaconsäureanhydrid
IPDA	Isophorondiamin
IR	Infrarot
K _{ic}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
MA	Maleinsäureanhydrid
M-DACH	4-Methyl-1,3-Diaminocyclohexan
MPD	<i>m</i> -Phenylendiamin
NFK	naturfaserverstärkte Kunststoffe
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanz)
PA	Diethylphosphoramidat
PACM	Bis(4-aminocyclohexyl)methan
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol

PESU	Polyethersulfon
Pip	Piperizin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PolyTHF	Polytetrahydrofuran
PP	Polypropylen
PPG	Polypropylenglycol
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTM	<i>resin transfer molding</i> (Spritzpressen)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> (Rasterelektronen-Mikroskopie)
TEA	Triethanolamin
TETA	Triethylentetraamin
T _G	Glasübergangstemperatur
UD	unidirektional
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolettstrahlung
w%	Gewichtsprozent
σ	Zugspannung
σ_f	Biegespannung
ε	Zugdehnung

1 Einleitung

Schwindende Ressourcen, steigender Energiebedarf der stetig wachsenden Weltbevölkerung und die Klimaziele der internationalen Regierungen machen energieeffiziente Innovationen unabdingbar. Bei Einsparungen von Energie, Material und Gewicht ist der Leichtbau eine der Lösungen, die bereits Anwendung in den Transport- und Baubranchen findet. Da die Gewichtseinsparung von Transportmitteln direkte Auswirkungen auf die verbrauchte Energie hat und somit die Kosten und die CO₂-Immisionen reduziert, wird der Leichtbau insbesondere in der Automobil- und Flugzeugindustrie angewendet. Leichtbau wird als Gesamtkonzept aus Rohstoff- und Kosteneffizienz bei der Produktherstellung und Produktnutzung gesehen, welches durch neuartige Konstruktionen und dem Einsatz von neuen Werkstoffen verwirklicht werden kann.

Durch den immer weiter voran schreitenden Leichtbau wird konventioneller Stahl in der Automobilindustrie nach und nach zumindest teilweise durch Werkstoffe wie Aluminium und Kunststoffe ersetzt (Abbildung 1). Der Verein Deutscher Ingenieure schätzt das Innovationspotential von faserverstärkten Kunststoffen (FVK) besonders hoch ein, wobei der aktuelle Stand der Forschung durchaus ausbaufähig ist. [1]

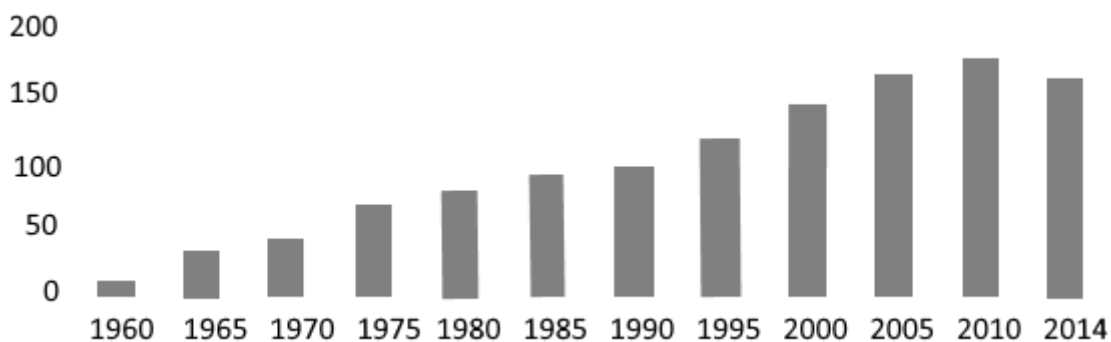


Abbildung 1: Zeitliche Entwicklung der Verwendung von Polymeren und Composite im Automobilbau (kg/Fahrzeug). [2]

Unter den FVK haben glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) besondere Bedeutung. Als Matrixmaterialien sind sowohl Duroplaste, wie z. B. Epoxidharze, aber auch Thermoplaste wie Polyamid üblich. FVK haben eine um ca. 80% geringere Dichte als konventioneller Stahl und um ca. 40% geringere Dichte als Aluminium, das bereits zu den Leichtbauwerkstoffen gehört. Die Zug- und Druckfestigkeiten von FVK-Bauteilen sind von der Orientierung der Fasern abhängig, was zwar eine Optimierung von Bauteilen erfordert, jedoch ein hohes Potential darstellt. [3]

Für Innenraumanwendungen im Automobilbau sind naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) bereits etabliert und wirtschaftlich konkurrenzfähig. Als Verstärkungsmaterialien werden bei NFK insbesondere Fasern aus Hanf, Flachs oder Baumwolle eingesetzt. Für Anwendungen im Innenraumbereich von Automobilen besitzen NFK günstige Werkstoffeigenschaften, wie die Fähigkeit zur Schalldämmung, sowie die geringe Neigung zum Splintern beim Crash. Ein weiterer Vorteil von NFK besteht darin, dass die Kombination von Biopolymeren und Naturfasern Produkte ermöglicht, die nicht auf Erdöl basieren, sondern aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. [3]

Trotz der hervorragenden Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen ist das Potential solcher Werkstoffe nicht ausgeschöpft. Die Systeme sind durch die hohe Anzahl von Einflussfaktoren sehr komplex, so dass die Forschung aus vielen Fachgebieten wie Materialwissenschaften, Chemie, Physik, und Ingenieurwissenschaften sich mit Faserverbundwerkstoffen beschäftigt. In dieser Arbeit wird die Materialentwicklung von Matrixharzformulierungen für FVK aus der chemischen Sicht betrachtet.

2 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Harzsystemen für faserverstärkte Kunststoffe, die z.B. für Leichtbauanwendungen in der Automobilindustrie geeignet sind. Dabei liegt der Schwerpunkt bei Epoxidharzen und Furanharzen, die beide ausgehärtete Harzmasse ergeben und bereits im als Matrixharze für Composite im Automobilbau etabliert sind.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen Epoxidharzsysteme (Harzformulierungen) entwickelt werden, die als Matrixharze für glas- und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (GFK und CFK) geeignet sind und dabei die Anforderungen für die Verwendung für Strukturbauteile im Fahrzeugbau erfüllen. Bei der Entwicklung der Epoxidharzformulierungen bestehen folgende Herausforderungen: Um eine schnelle Fertigung zu gewährleisten, soll das Harzsystem rasch aushärten. Dies soll mit geeigneten aminischen Härtern oder Initiatoren für die Homopolymerisation erreicht werden. Des Weiteren ist eine hohe Glasübergangstemperatur des Matrixharzes notwendig, damit dieses die hohen Temperaturen der kathodischen Tauchlackierung unbeschadet übersteht. Zwar war bereits bekannt, dass die Glasübergangstemperatur (T_G) mit phosphorhaltigen T_G -Modifiern angehoben werden kann, doch werden zugleich wichtige mechanische Eigenschaften abgesenkt, insbesondere die Bruchzähigkeit. Demnach besteht das Ziel dieses Teils der Arbeit darin eine Epoxidharzformulierung zu entwickeln, die zu einem Produkt mit einer hohen T_G und gleichzeitig hohen Bruchzähigkeit führt. Die Epoxidharze sollen für RTM-Anwendungen entwickelt werden, was zur Einschränkung von Additiven auf flüssige und im Harz löslichen Substanzen führt. Eine homogene Harzmischung ist essenziell, um eine einheitliche und zuverlässige Compositqualität zu gewährleisten (Vermeidung des Filtrationseffektes durch Fasergewebe).

Das konkrete Ziel ist die Entwicklung von mindestens einer flüssigen Epoxidharzformulierung, die nach der Härtung ein bruchzähes Produkt ($K_{IC,Reinharz} > 0,7 \text{ MPam}^{1/2}$) mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 190°C (DMA, T_G (max. $\tan \delta$)) liefert.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit biobasierten Furanharzen für naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK). Wie schon die faserverstärkten Epoxidharze sollen sie im Fahrzeugbau Verwendung finden. NFK sind mechanisch weniger beanspruchbar wie zum Beispiel Glasfaser- oder Carbonfaserverbund-Werkstoffe. Daher werden naturfaserverstärkte Kunststoffe im Innenraum von Fahrzeugen verwendet. Furanharze werden aus dem Monomer Furfurylalkohol (FA) hergestellt. Aufgrund seiner Giftigkeit darf der Restmonomer-Gehalt aufgrund von Arbeitsschutzvorschriften 1 w% nicht übersteigen. Zudem darf kein freies Phenol enthalten sein und der Formaldehydanteil darf 0,05 w% nicht übertreffen. Neben den Toxizitätsgrenzen darf die Formulierung aus Verarbeitbarkeitsgründen die Viskosität von $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ nicht übersteigen. Die Furanharzformulierung soll im Bereich von $150\text{-}200^\circ\text{C}$ härtbar sein und Produkte mit guten mechanischen Eigenschaften ergeben.

3 Theorie

3.1 Faserverbundwerkstoffe

3.1.1 Anwendung und Markt

Ein Faserverbundwerkstoff, auch als Composit-Material bezeichnet, besteht aus mindestens zwei Komponenten: den Fasern und der Matrix, in welcher die Fasern eingebettet sind. Faserverbundwerkstoffe besitzen eine hohe Steifigkeit und Festigkeit bei vergleichsweise niedriger Dichte, was sie zu ausgezeichneten Materialien für den Einsatz im Leichtbau macht. Zusätzlich verfügen sie über Korrosionsbeständigkeit und geringe Wärmeausdehnung. Ein weiterer Vorteil ist ihr stufenweises Versagen bei Überbeanspruchung. Sie ermöglichen eine Bauweise, die weniger Einzelbauteile erfordert als herkömmliche Metallwerkstoffe. Durch den geringen Materialabfall und die gute Formbarkeit vor dem Härtingsprozess sind Composit-Materialien in vielen Fällen kostengünstig. [4]

Der Verbundwerkstoff hat im Vergleich zu den einzelnen Komponenten ganz neue und optimierte Eigenschaften (Abbildung 2). Der Verbund hat einen höheren E-Modul und eine geringere Bruchdehnung als die Matrix. Die Steifigkeit des Faserverbundwerkstoffs hängt von der Belastungsrichtung ab. Bei Beanspruchung längs zur Faserrichtung können viel höhere Bruchspannungen für den Faserverbund als für die reine Matrix erreicht werden. Allerdings sind die mechanischen Eigenschaften quer zur Faserrichtung im Vergleich dazu schlechter. [5]

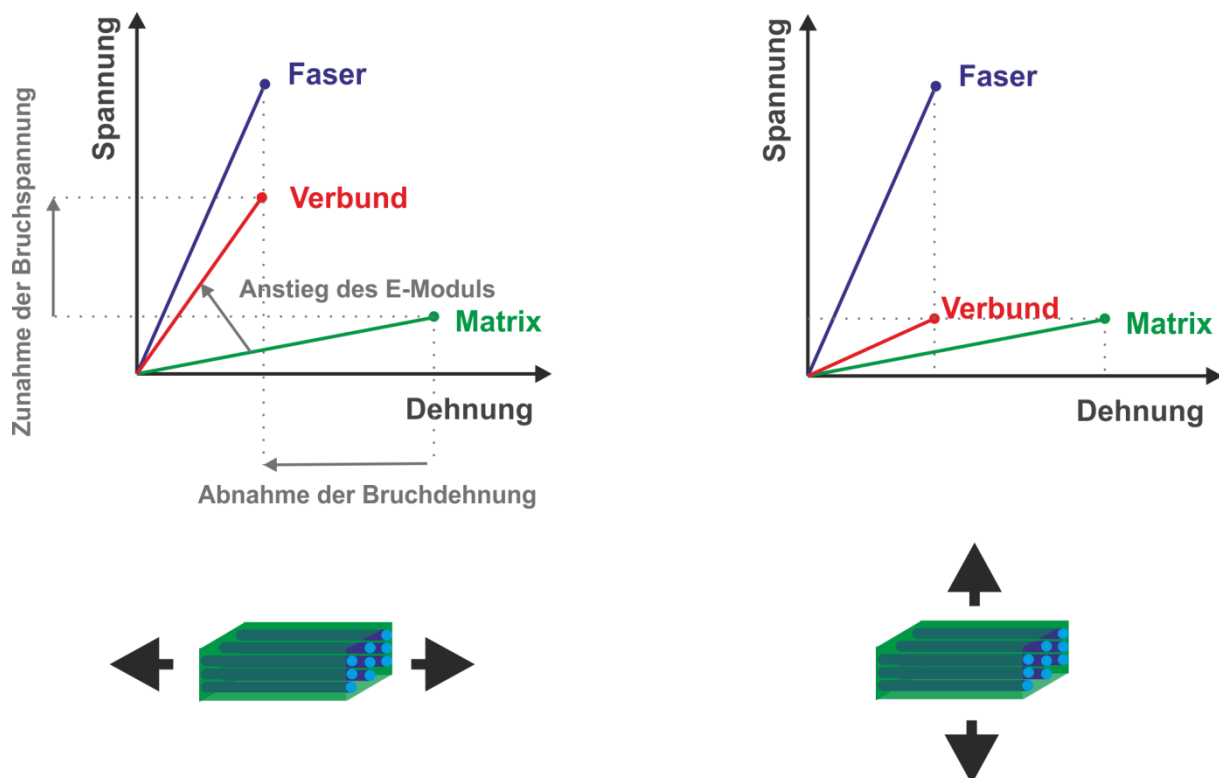


Abbildung 2: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für Faserverbundwerkstoffe längs (links) und quer (rechts) zur Faserrichtung. [5]

Die Faserverbundmaterialien unterscheiden sich in der Zusammensetzung der Matrix, der Art der Fasern sowie ihrer Anordnung in der Matrix (Vliese, Gelege usw.). Die Eigenschaften des Composites variieren zusätzlich durch die Gestalt der Faser. Es wird zwischen Kurzfasern (0,1-1 mm), Langfasern (1-50 mm) und Endlosfasern ($L > 50$ mm) unterschieden. Kurzfasern können mit thermoplastischen Materialien direkt im Extruder verarbeitet werden. Mit Endlosfasern können Bauteile mit hohen Steifigkeit- und Festigkeitswerten hergestellt werden. Für eine leichte Handhabung von Fasern sind Gewebe, Matten, Vliesstoffe, unidirektionale und multidirektionale Gelege, Geflechte und Gestricke erhältlich. Die Dicke der Fasern, ihre Form, ihre Dichte und das Faser/Matrix-Verhältnis haben deutliche Auswirkungen auf die Eigenschaften des Produkts. Um eine homogene Faserverteilung und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und Herstellkosten zu senken, werden zum Teil vorimprägnierte Faser-Matrix-Halbzeuge eingesetzt. [6]

3.1.2 Glasfaser- und kohlefaserverstärkte Epoxidharzmaterialien

Epoxidharze sind mit zwei oder mehreren Oxirangruppen funktionalisierte Monomere, Oligomere oder Prepolymere, die mit geeigneten Reagenzien (Härtern, Initiatoren) duroplastische Polymere ergeben, welche oft auch als Epoxidharze bezeichnet werden und in großem Umfang als polymere Matrix in glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) und in kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) dienen. Letztere haben erhebliche Bedeutung als Leichtbau-Konstruktionswerkstoffe erlangt. Die Fasern können in der Epoxidharzmatrix quasi-isotrop (ungeordnet) oder unidirektional ausgerichtet sein (UD-Fasern). Eine quasi-isotrope Ausrichtung der Fasern führt zwar zu solcher Steifigkeit und Festigkeit des Verbundwerkstoffs, welche kaum von Aluminiumlegierungen erreicht werden kann. Jedoch erreichen Epoxidharzmaterialien mit unidirektional angeordneten Fasern beeindruckende Festigkeiten, die herkömmliche Legierungen um ein Vielfaches übertreffen (Tabelle 1). GFK sind in den meisten Fällen relativ kostengünstige Materialien, in denen fast ausschließlich Endlosfasern wie Gewebe oder UD-Fasern als Faserverstärkung verwendet werden. Es sind unterschiedliche Typen von Glasfasern auf dem Markt erhältlich. Die E-Faser (*electric*) gilt als Standardfaser und macht 90% des Marktanteils aus. Es gibt jedoch anwendungsspezifische Typen, die zum Beispiel eine höhere Steifigkeit, Festigkeit, Korrosions- oder Chemikalienbeständigkeit aufweisen. [7] Neben Epoxidharzen werden in GFK Polyesterharze, Melaminharze, Phenol-Formaldehydharze, Polyurethanharze aber auch thermoplastische Kunststoffe wie Polyamide verwendet. So ist es nicht überraschend, dass GFK ein breites Feld an Anwendungen in der Luftfahrt-, Automobil-, Chemie- und Bauindustrie haben (Tabelle 2).

Tabelle 1: Typische Eigenschaften ausgewählter Leichtbauwerkstoffe. [8]

Material	Spezifische Steifigkeit [GPa/g cm ⁻³]	Spezifische Festigkeit [MPa/g cm ⁻³]
Aluminiumlegierung	20 bis 30	150 bis 200
Titanlegierung	20 bis 25	300 bis 400
Glasfaserverstärktes Epoxidharz (unidirektional)	20 bis 25	600 bis 800
Glasfaserverstärktes Epoxidharz (quasi-isotrop)	10 bis 12	200 bis 250
Kohlenstofffaserverstärktes Epoxidharz (unidirektional)	70 bis 100	1.200 bis 1.800
Kohlenstofffaserverstärktes Epoxidharz (quasi-isotrop)	30 bis 50	250 bis 300

Tabelle 2: Anwendungsbeispiele für GFK. [9]

Industrie	Beispiel	Kommentar
Luftfahrt	Türen	20-35% Gewichteinsparung
Luft- und Raumfahrt	Raumfähre, Raumstation	Hohe Gewichteinsparung
Automobil	Karosserie, Triebwerkkomponenten	Hohe Steifigkeit und Schadenstoleranz
Chemie	Rohre, Tanks, Druckbehälter	Korrosionsbeständigkeit
Bau	Bauplatten, Dekorplatten, Kraftstoffbehälter	Gewichteinsparung, Transportfähigkeit

Für sehr anspruchsvolle Anwendungen werden CFK verwendet, welche außergewöhnlich hohe Steifigkeiten und Festigkeiten aufweisen (Tabelle 1), die aber aufgrund des hohen Preises nur bei speziellen Anwendungen eingesetzt werden. Kohlenstofffasern sind sowohl elektrisch als thermisch leitfähig. Sie sind deutlich teurer als Glasfasern, doch weisen sie eine sehr geringe Dichte ($1,8 \text{ g/cm}^3$) nicht nur im Vergleich zu Stahl ($7,9 \text{ g/cm}^3$) sondern auch zu Glasfasern ($2,45$ bis $2,58 \text{ g/cm}^3$) auf. Die Anwendungen von CFK sind aufgrund der Kombination aus hervorragenden mechanischen Eigenschaften und geringer Dichte vielfältig. Neben der ursprünglichen Verwendung in der Luft- und Raumfahrt findet man sie im Fahrzeugbau und immer mehr im Freizeitbereich. Beispielsweise werden sie als Material für Rahmen hochwertiger Fahrräder und in Sportgeräten wie Tennisschlägern verwendet. [9]

3.1.3 Naturfaserverstärkte Verbundmaterialien

NFK nehmen an Bedeutung immer mehr zu. Die Naturfasern liefern ein kostengünstiges und nachwachsendes Material mit einer geringen Dichte, das in den Eigenschaften mit herkömmlichen Materialien durchaus mithalten kann. Jedoch müssen Probleme wie die schlechte Wechselwirkung einer hydrophoben Matrix mit den hydrophilen Fasern und die hohe Wasseraufnahme der Fasern gelöst werden. [10]

Naturfasern können aus verschiedenen Quellen wie Samenhaaren, Bastfasern und Blattfasern stammen. In den NFK werden insbesondere Flachs, Jute, Ramie, Hanf und Sisal als Faserverstärkung verwendet. Naturfasern bestehen hauptsächlich aus Cellulose und Hemicellulose. Zusätzlich können Lignin und Pektin enthalten sein. Die Zusammensetzung der Fasern bestimmt über deren Eigenschaften wie die Wasseraufnahme sowie die thermische bzw. UV-Stabilität. Die mechanischen Eigenschaften von ausgewählten Naturfasern sind in Tabelle 3 zusammengefasst. [10]

Tabelle 3: Eigenschaften von ausgewählten Fasern für die Faserverbundwerkstoffe. [10]

Faser	Relative Dichte	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
Jute	1,3	393	55
Sisalhanf	1,3	510	28
Flachs	1,5	344	27
Glasfaser E	2,5	3400	72

Die Matrix von NFK kann ein Duromer oder Thermoplast sein. Oft bedarf es einer Oberflächenmodifizierung der Faser, um eine bessere Wechselwirkung mit der Matrix zu erreichen. Die endgültigen Eigenschaften von NFK werden von Einflussfaktoren wie dem Typ und der Struktur der Fasern, deren Vorbehandlung, der Polymerformulierung, dem Faser/Matrix-Verhältnis und der Faserorientierung bestimmt. [10]

Tabelle 4: Beispiele von Fasertypen und dazugehörigen Polymeren in Faserverbund-Werkstoffen. [10]

Faser	Polymermatrix
Holzmehl/Faser	PE, PP, PVC, PS, Polyurethan
Jute	PP, SBR, Epoxy, Polyester, Phenol-Formaldehyd
Sisalhanf	PE, Naturkautschuk, Polyesterepoxid
Flachs	PP

NFK werden bereits in kommerziellen Produkten eingesetzt. Beispielsweise werden sie aufgrund ihrer geringen Dichte im Innenraum von Automobilen verwendet (Abbildung 3). [11]

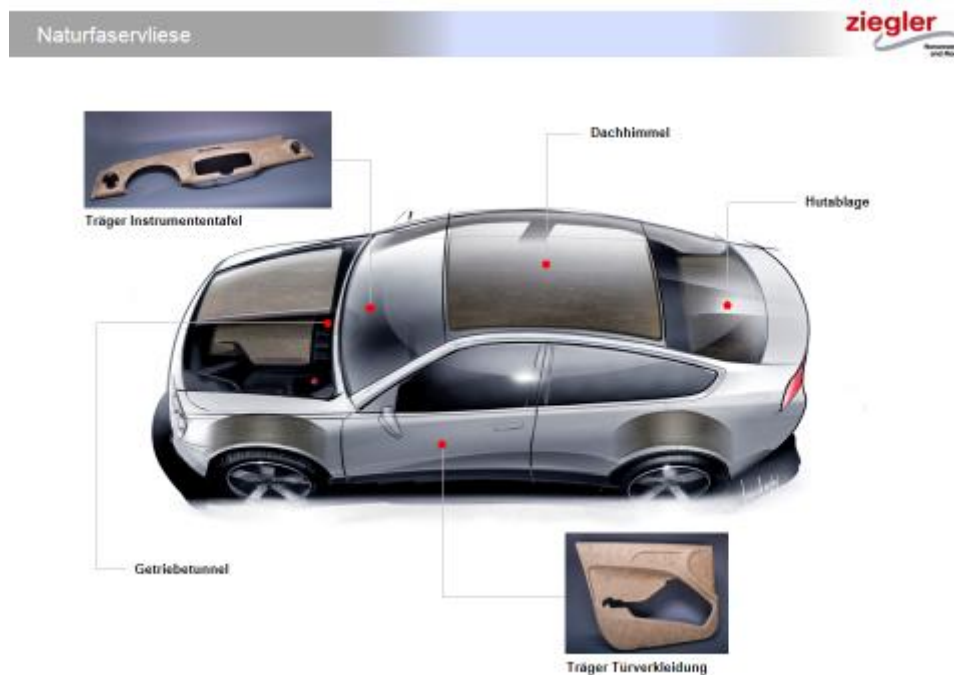


Abbildung 3: Beispiele für Anwendungen von Automobilbauteilen aus NFK. [12]

3.1.4 Methoden der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen

Die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen erfolgt anwendungsspezifisch. Deren Fertigung kann durch Handlaminieren, mittels Prepreg-Technologie im Autoklav- und Pressverfahren, durch das Faserwickel- bzw. Pultrusions-Verfahren, durch Infusionsverfahren wie z. B. das RTM-Verfahren, durch das Spray-Up-Verfahren sowie weiteren Methoden stattfinden. Die wichtigsten Herstellungsverfahren für Faserverbundwerkstoffe werden im Folgenden näher erläutert.

Das Handlaminieren

Das Handlaminieren ist ein weit verbreitetes, technisch leicht realisierbares und einfaches Verfahren. Dabei werden ein Trennmittel, eine Schicht Harz und das Gewebe in eine Form gegeben. Anschließend wird manuell das Gewebe mit dem Harz getränkt und weitere Schichten Harz und Gewebe können bei Bedarf zugeführt werden (Abbildung 4). Die Aushärtung erfolgt meist drucklos bei den geforderten Temperaturen. Der Personalaufwand ist beim Handlaminieren sehr hoch und die mögliche Komplexität der Bauteilgeometrie gering, so dass damit typischer Weise Kleinserien von einfachen Bauteilen hergestellt werden. Beispiele für solche Anwendungen sind Prototypen, Bauteile von Segelflugzeugen und Booten, Schwimmbecken und Behälter. Da es sich dabei um ein offenes Verfahren handelt, ist die Zusammensetzung der Polymerformulierungen aufgrund des Arbeitsschutzes limitiert. [6]

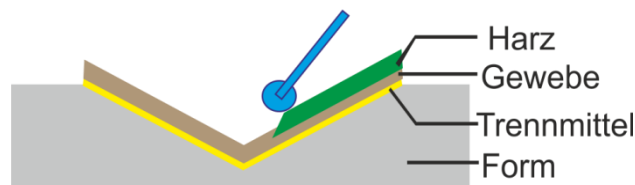


Abbildung 4: Prinzip des Handlaminierens [13].

Das Vakuumpressen

Beim Vakuumpressen wird das handlamierte Bauteil mit der Form in einen Foliensack luftdicht eingepackt. Dann wird die Luft aus dem Foliensack abgesaugt, so dass das Harzgemisch mit Hilfe des Unterdrucks gleichmäßig zwischen den Fasern verteilt wird. Anschließend wird das Bauteil ausgehärtet und aus der Form befreit. Auf diese Weise können reproduzierbare Produkte mit einem vorgegebenem Faservolumengehalt erhalten werden. Da der manuelle Aufwand vergleichsweise hoch ist, rentiert sich auch dieses Verfahren nur für Kleinserien. [6]

Das Spray-Up-Verfahren

Das Spray-Up-Verfahren ist dem Handlaminieren sehr ähnlich, hat jedoch eine höhere Effizienz. Wie bei letzterem wird die Faser/Harz-Mischung in einem Formwerkzeug geformt und ausgehärtet. Die Auftragung der Fasern und des Harzes erfolgt dabei mit einer Sprühpistole (Abbildung 5). Die Faser kommt von einer Rolle und wird vor dem Sprühen zerkleinert. Die Harz/Katalysatormischung (bzw. Mischung mit dem Härter oder Initiator) wird durch eine zusätzliche Düse verteilt. Die somit aufgetragene Harz/Fasermischung kann manuell mit einer Rolle oder einem Spatel nachbearbeitet werden, bis keine Lufteinschlüsse mehr vorhanden sind. Anschließend erfolgt die Härtung. Um die Oberflächenqualität zu verbessern, kann die Bauform lackiert werden. Beim Spray-Up-Verfahren können sowohl Glas-, Kohlenstofffasern als auch Naturfasern, z. B. aus Flachs, Hanf und Baumwolle, als Faserverstärkung verwendet werden. Um die Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, darf das Harz nur

eine niedrige Viskosität aufweisen. Aufgrund der hohen Emissionen muss bei den Harzmischungen auch die Toxikologie beachtet werden.

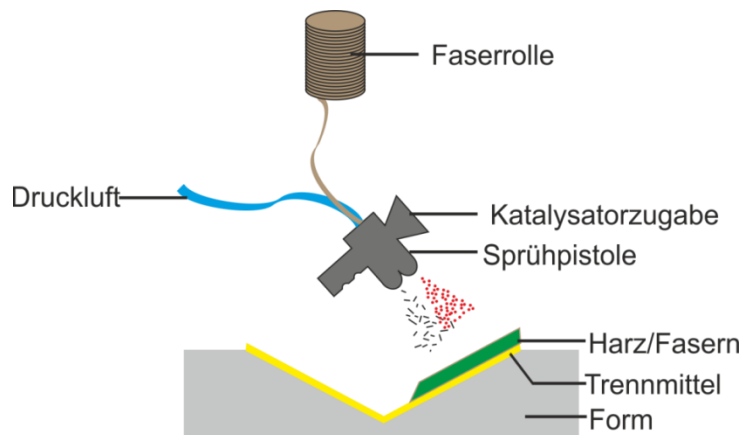


Abbildung 5: Prinzip des Spray-Up-Verfahrens [14].

Das-RTM-Verfahren

Harzinjektionsverfahren eignen sich für die maschinelle Fertigung lang- und endlosfaserverstärkter Verbundstoffe. Ein technisch wichtiges Harzinjektionsverfahren wird als RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding) bezeichnet und in folgender Weise durchgeführt: In ein meist zweigeteiltes Werkzeug werden ungetränkte Fasern in Form eines Preforms eingelegt (Abbildung 6). Das Herstellen des Preforms erfolgt manuell durch Zuschneiden und Drapieren oder zuvor maschinell. Danach wird das Werkzeug verschlossen, so dass das flüssige Harz unter Druck injiziert werden kann. Eine zusätzliche Unterstützung durch Vakuum ist möglich. Das Harz durchströmt die Faser-Preforms, bis es an den Entlüftungen austritt. Anschließend kann ein Spülvorgang mit weiterem Harz stattfinden, damit alle trockenen Stellen benetzt und die Poren gefüllt werden. Nach dem Verschließen der Entlüftungen kann mit Hilfe von Druckluft ein Überdruck angelegt werden. Nun wird das Harz ausgehärtet und schließlich aus der Form entfernt. Das Verfahren eignet sich für duroplastische Materialien wie Epoxid-, Phenol- oder Polyesterharze. Die dabei verwendeten Verstärkungsmaterialien können Gewebe, Gelege, Vliesstoffe und Matten sein, die meist aus Glasfasern, Kohlenstofffasern oder auch aus polymeren Materialien wie Aramid und Polyethylen bestehen. RTM wird insbesondere für die Herstellung von Automobilbauteilen und kleinen Bauteilen für Flugzeuge und Helikopter verwendet und ist großserientauglich. [15]

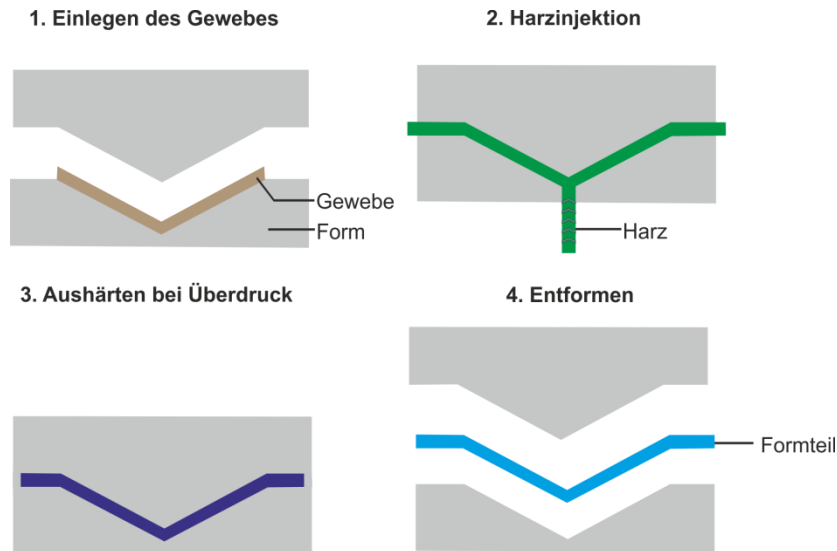


Abbildung 6: Das Prinzip des RTM-Verfahrens [16].

Prepreg-Verfahren

Hochviskose oder mit Feststoffen gefüllte Harze können nicht ohne weiteres injiziert werden. Für derartige Harze bzw. Harzformulierungen eignet sich das Prepreg-Verfahren (Abbildung 7). So genannte Prepregs sind harzgetränkte, noch nicht bzw. nur teilweise polymerisierte Faser-Halbzeuge. Überwiegend handelt es sich dabei um getränkte Endlosfaserbahnen, die als Rollen erhältlich sind und beidseitig mit Schutzfolien versehen sind. Die Fasern können unidirektional oder als Gewebe oder Gelege vorliegen. Die Prepregs können aber auch als Vorformlinge eingesetzt werden. Die Matrix ist dabei bereits partiell polymerisiert, kann jedoch bei erhöhten Temperaturen wieder verflüssigt werden. Die Aushärtung verläuft bei Temperaturen von 80-150°C. [6]

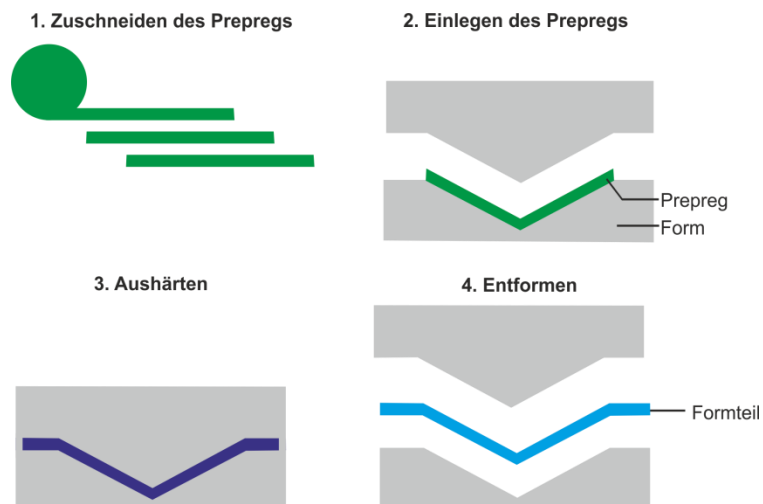


Abbildung 7: Das Prinzip des Prepreg-Verfahrens [17].

Die Produkte des Prepreg-Verfahrens zeichnen sich aufgrund der gleichmäßigen Faserverteilung und Ausrichtung sowie der guten Imprägnierung durch besonders hohe Qualität aus. Die Herstellung wird durch geringe Emissionen und lange Pot-Life-Zeiten erleichtert. Jedoch erfordert das Prepreg-Verfahren hohe Investitionskosten, zum Beispiel für die Autoklaven.

Pultrusion

Ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung FVK ist die Pultrusion, bei der Stränge von Fasern vom Harz ummantelt, geformt und anschließend ausgehärtet werden (Abbildung 8). Mittels Pultrusion können zum Beispiel Rohre, Leitungen und Profile hergestellt werden. Die nach dem Tränken mit dem Harz erhaltenen Profile haben einen konstanten Querschnitt, können aber vor dem Aushärten verformt werden.



Abbildung 8: Das Prinzip der Pultrusion [18].

Das Faserwickeln

Die Endlosfaserstränge werden beim Faserwickeln von einem Roving (Faserbündel) auf eine zylindrische Positivform maschinell gewickelt (Abbildung 9). Dabei kann das Fasergebinde sehr straff und präzise aufgebaut werden. Es können Prepregs oder trockene Fasern verwendet werden, die erst anschließend mittels Tränkbad oder Harzinjektionsverfahren getränkt werden. Anschließend wird das Werkstück ausgehärtet.

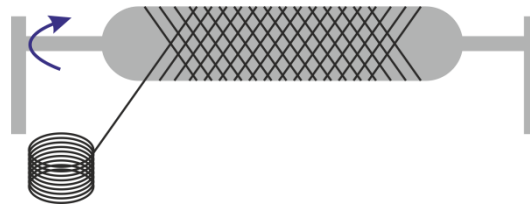


Abbildung 9: Das Prinzip des Faserwickelns [19].

Die Tabelle 5 zeigt eine Übersicht von ausgewählten Herstellungsverfahren mit ihren Vor- und Nachteilen.

Tabelle 5: Vergleich von ausgewählten Herstellungsverfahren von Faserverbundwerkstoffen. [8]

Verfahren	Personalaufwand	Investitionskosten	Automatisierungsgrad	Produktionsrate	Bauteilqualität und Mechanische Eigenschaften	Sonstiges	Anwendungsbeispiele
Handlaminieren	3	0	0	0	0	offenes Verfahren (gesundheitsgefährdend)	- Prototypen und kleine Serien - Schwimmbecken
Pultrusion	0	3	3	3	3	nur für Profile geeignet	- Rohre, Leitungen und Profile
Wickeln	0	3	3	3	3	keine komplexen Strukturen möglich	Druckbehälter
RTM	1	2	2-3	2	2	großserientauglich	- Automobilbauteile - kleine bis mittelgroße Bauteile für Flugzeuge und Helikopter
Prepreg/Autoklav	2	2	1-2	3	3	begrenzte Haltbarkeit der Prepregs	- Bauteile für Rennwagen - Bauteile für Flugzeuge und Helikopter - Reparatur

3.2 Vernetzte Systeme

Moderne polymerisierbare Hochleistungswerkstoffe sind in allen Bereichen unseres täglichen Lebens unverzichtbar. Polymere können prinzipiell in drei Gruppen eingeteilt werden: Thermoplaste, Elastomere und Duromere.

Duromere basieren auf linearen oder verzweigten Kettenmolekülen, die untereinander dreidimensional vernetzt sind und eine Raumnetzstruktur aufweisen. Aufgrund der Vernetzung sind Duromere nicht schmelzbar, sondern pyrolysieren oberhalb der Zersetzungstemperatur. Einmal in eine Form gebracht, bleibt diese erhalten. Die geringe Elastizität und Dehnbarkeit führt zu hoher Formstabilität, jedoch können durch mechanische Einwirkung Risse und Sprünge entstehen, da duromere Materialien in vielen Fällen spröde sind. Auch lassen sich vernetzte Kunststoffe nicht mehr recyceln, da sie nicht mehr aufschmelzbar sind. Duromere sind lösemittelstabil und nicht korrosiv.

Typische Duromere sind ungesättigte Polyesterharze, Phenolharze, Vinylesterharze, Polyurethane, vernetzte Polyacrylate. Weitere Beispiele sind Epoxidharze und Furanharze, die im Rahmen dieser Arbeit im Mittelpunkt stehen.

Solche Harzsysteme bestehen typischerweise nicht nur aus dem Monomer, sondern können außer dem Harz zusätzlich Härter, Initiatoren bzw. Katalysatoren, Stabilisatoren, Weichmacher, Lösungsmittel, Reaktivverdünner, Zähmodifizier, Beschleuniger, Füllstoffe, Flammschutzmittel, UV-Stabilisatoren bzw. leitfähige Additive enthalten. Es entstehen komplexe, an die jeweilige Anwendung angepasste Formulierungen, die zusätzlich in Compositen faserverstärkt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue vernetzte Systeme auf Basis von Epoxidharzen und Furanharzen als Matrixmaterialien für Faserverbundwerkstoffe entwickelt. Diese zwei Polymerarten werden im Folgenden erläutert.

3.2.1 Epoxidharze

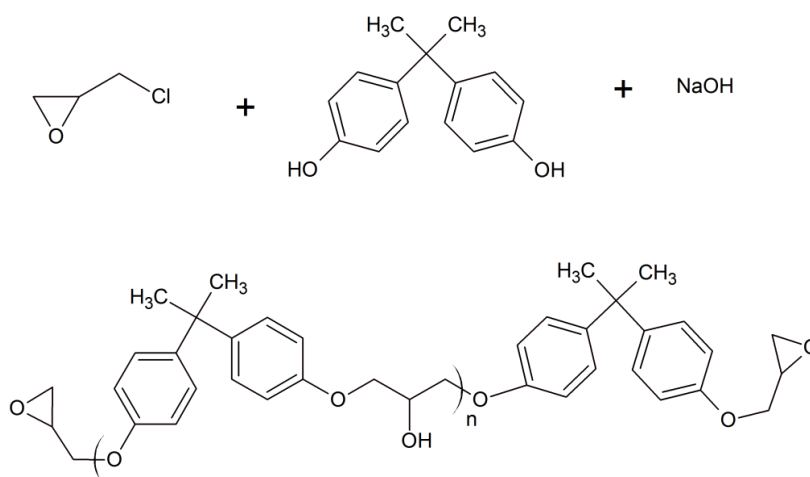
3.2.1.1 Allgemeines zu Epoxidharzen

Epoxidharze sind mit mindestens zwei Oxirangruppen (Epoxidgruppen) funktionalisierte Monomere, Oligomere oder Prepolymere, die mit geeigneten Reagenzien (Kapitel 3.2.1.2) zu duromeren Kunststoffen ausgehärtet werden. Letztere werden meist auch als Epoxidharze oder Epoxidharzmasse bezeichnet. Daher wird in dieser Arbeit die Bezeichnung "Epoxidharz" sowohl für die Epoxid-Verbindungen, die Harzformulierungen wie auch für die nach dem Härtingsprozess erhaltenen Duomere verwendet.

Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften, die an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden können, finden Epoxidharze vielfältige Anwendungen.

Unverstärkte Epoxidharze werden u. a. für Beschichtungen, als Grundlacke für Fahrzeuge sowie als Gießharze und Klebstoffe eingesetzt. Eine große Bedeutung haben auch Epoxidharzverbundwerkstoffe erlangt, insbesondere glas- und kohlenstofffaserverstärkte Epoxidharze, die u. a. in Leiterplatten, Windrädern, Sportgeräten und in zunehmendem Maß für Autokarosserien sowie als Konstruktionswerkstoffe für Flugzeuge und Helikopter eingesetzt werden. Epoxidharze zeichnen sich durch gute thermische Stabilität, Chemikalien-, Feuchtigkeits- und Korrosionsbeständigkeit sowie gute Klebe- und elektrische Eigenschaften aus. Vorteilhaft bei ihrer Verarbeitung sind die meist geringen Emissionen, ihr geringer Schrumpf sowie ihre Dimensionsstabilität. [20]

Erste kommerzielle Epoxidharze waren schon 1940 erhältlich. Gegenwärtig werden weltweit 2,95 Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt. [21] Die Herstellung der Epoxidharze findet in den meisten Fällen durch Glycidierung einer Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen statt. Das am weitesten verbreitete Epoxidharz ist der Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA), dessen Synthese aus Bisphenol A und Epichlorhydrin in Schema 1 dargestellt ist. Neben reinem DGEBA ($n = 0$) entstehen hierbei auch Oligomere des DGEBA ($n \geq 1$). Neben DGEBA und DGEBA-Oligomeren, die sowohl in fester als auch flüssiger Form erhältlich sind und den größten jährlichen Umsatz aller Epoxidharze haben, finden sich Epoxy-Novolake, bromierte Epoxide, cycloaliphatische Epoxidharze und spezielle multifunktionelle Hochleistungsepoxyharze. [20]



Schema 1: Herstellung von DGEBA.

Die zur Verfügung stehenden Epoxidgruppen eines Harzes werden durch den EEW (*epoxy equivalent weight*) charakterisiert, damit die notwendige Härtermenge kalkuliert werden kann. Durch

Nebenreaktionen während der Herstellung von flüssigem DGEBA, wie Oligomerisierung, Hydrolyse der Epoxidgruppen sowie eine unvollständige Dehydrochlorierung ist der reale EEW zumeist höher, so dass er durch Titration für jede Charge bestimmt werden muss [22]. Reines DGEBA ($n = 0$, EEW = 170,2 g/mol) wird technisch durch Vakuumdestillation gewonnen.

Epoxidharze oder Epoxidharz-Prepolymere über die Epoxidfunktion gehärtet. Deren elektronenarme Kohlenstoffatome können von Nucleophilen bzw. der elektronenreiche Sauerstoff von Elektrophilen angegriffen werden. Dabei wird der dreigliedrige Oxiranring aufgrund seiner erheblichen Ringspannung geöffnet. Die Härtung kann folglich anionisch oder kationisch ausgelöst werden. Die Vernetzungsreaktion kann durch Homopolymerisation der Oxirangruppen erfolgen, häufiger wird aber eine coreaktive Härtung durchgeführt. Während Initiatoren eine Homopolymerisation des Harzes bewirken, erfolgt bei der coreaktiven Härtung eine Polyaddition, bei der die Härtungsreagenzien in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden.

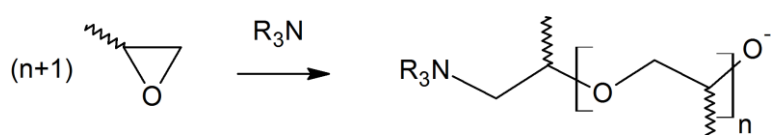
Die Wahl des Härter bzw. Initiators ist abhängig von den Prozessparametern, der gewünschten Topfzeit, der Härtungsbedingungen und den notwendigen mechanischen Eigenschaften des Endprodukts. Die Härtungsreagenzien beeinflussen nicht nur die Viskosität und die Reaktivität der Formulierung, sondern auch den Typ der entstehenden chemischen Bindung und den Vernetzungsgrad.

3.2.1.2 Härter

Die Härtungsreagenzien für Epoxidharze werden in zwei Gruppen eingeteilt: Initiatoren und coreaktive Härter.

Härtung mittels Initiatoren

Initiatoren starten eine Homopolymerisation des Epoxidharzes (Schema 2). Als Initiatoren können sowohl Lewis-Basen (z. B. tertiäre Amine, Imidazole) oder Lewis-Säuren (z.B. Bortrifluorid) dienen. Das resultierende Harz enthält ausschließlich Etherbrücken.



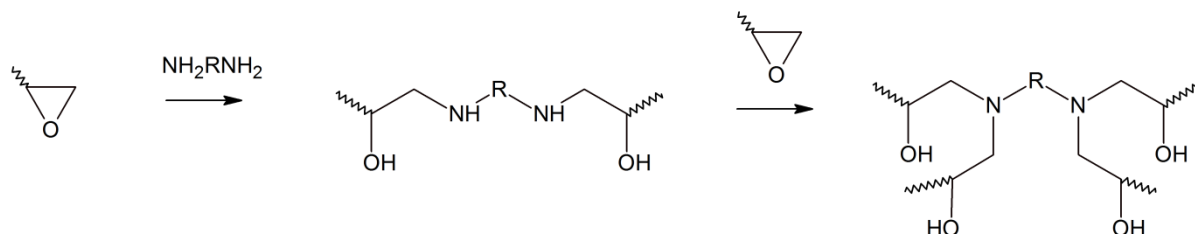
Schema 2: Mittels Initiator ausgelöste Härtung.

Coreaktive Härtung

Als coreaktive Härter können Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden: primäre und sekundäre Amine, Phenole, Thiole und Carbonsäuren. Zudem wirken auch Carbonsäureanhydride als coreaktive Härter. Solche Härter werden in das Netzwerk eingebaut und beeinflussen die Eigenschaften des Produkts.

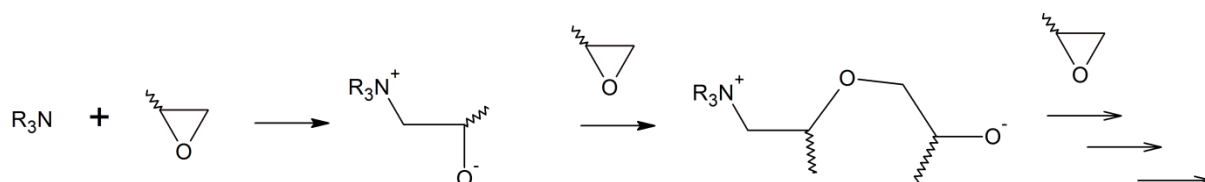
Aminische Härter

Eine coreaktive aminische Härtung ist in Schema 3 dargestellt. Bei dieser Art der Härtung handelt es sich um eine Polyadditionsreaktion, d. h. die aminischen Härter müssen theoretisch in stöchiometrischer Menge zugegeben werden (pro Epoxidgruppe ist ein aminisches Proton erforderlich). Primäre Amine reagieren dabei schneller als sekundäre. [23,24]



Schema 3: Aminische Härtung.

Praktisch werden in vielen Fällen die Härter knapp unter der stöchiometrischen Menge eingesetzt. Denn tertiäre Amine, die während der Härtung gebildet werden, initiieren eine anionische Homopolymerisation der Epoxide (Schema 4). Wenn die Menge des Härters unter der theoretischen erforderlichen liegt, so kommt es zu einer unvollständigen Härtung, falls keine hohen Temperaturen eingesetzt werden (Nachhärtung). Die Verwendung des Härters im Überschuss führt zu nicht vollständig reagierten Aminogruppen und somit zu zusätzlichen Endgruppen, was die Netzwerkdicke erniedrigt. Dies kann zwar positive Auswirkungen auf die Zähigkeit des Polymers haben, erniedrigt jedoch die Beständigkeit gegenüber Feuchte und Chemikalien. [20,25]



Schema 4: Initiierung der anionischen Homopolymerisation der Epoxide durch tertiäre Amine.

Je nach Anwendung werden unterschiedliche Amintypen ausgewählt. Aliphatische Amine zeichnen sich durch eine geringe Viskosität, moderate Härtungstemperaturen und geringe Kosten aus. Auf der anderen Seite bringen sie eine kurze Topfzeit und eine schnelle Hitzeentwicklung und eine hohe Wasseraufnahme mit sich. Cycloaliphatische Amine bieten eine geringe Viskosität, eine längere Topfzeit, die Möglichkeit der Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen, in vielen Fällen eine geringe Toxizität, gute elektronische, mechanische und thermische Eigenschaften. Beim Preis und der langen Reaktionsdauer müssen jedoch Abstriche gemacht werden. Epoxidharzformulierungen mit aromatischen Aminen als Härter weisen eine noch längere Topfzeit auf und liefern besonders temperatur- und chemikalienbeständige Epoxidharzmaterialien, die zudem den Vorteil einer geringen Wasseraufnahme haben. Viele aromatische Amine sind jedoch Feststoffe, manche haben eine hohe Toxizität und benötigen lange Härtungszeiten bei hohen Temperaturen, was ihre Verwendung bei vielen Anwendungen einschränkt. Die Abbildung 10 zeigt ausgewählte Beispiele von kommerziell erhältlichen aminischen Härtern.

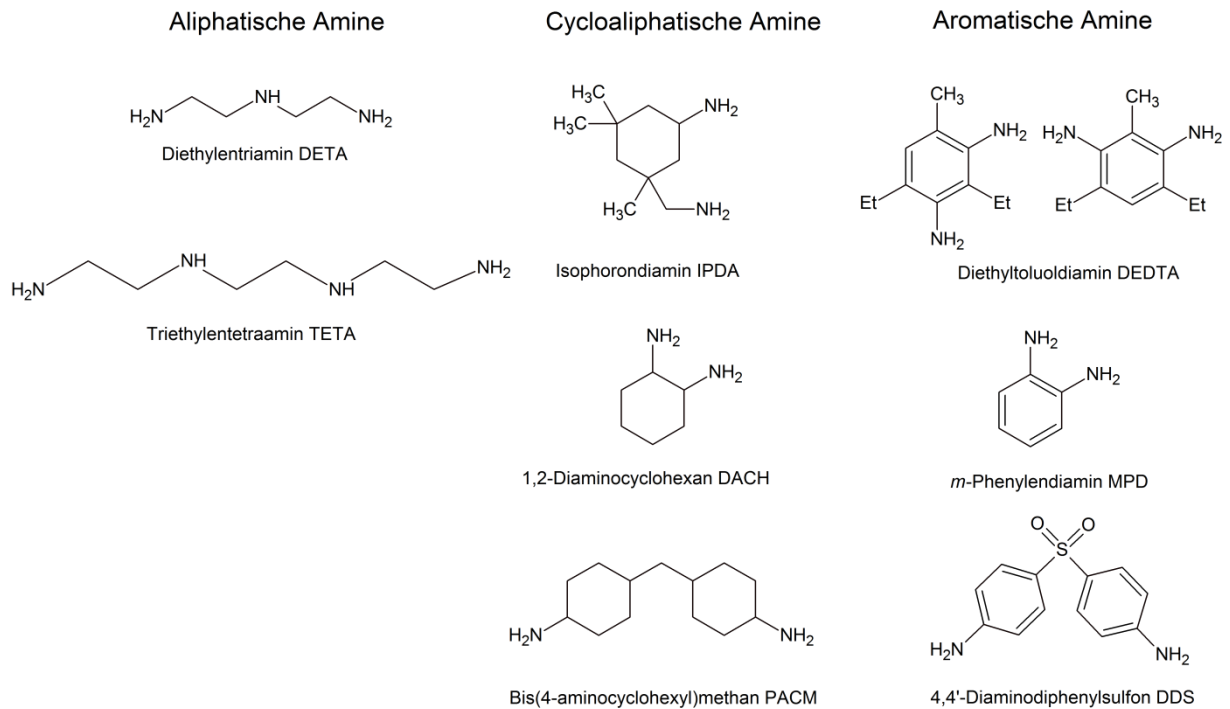
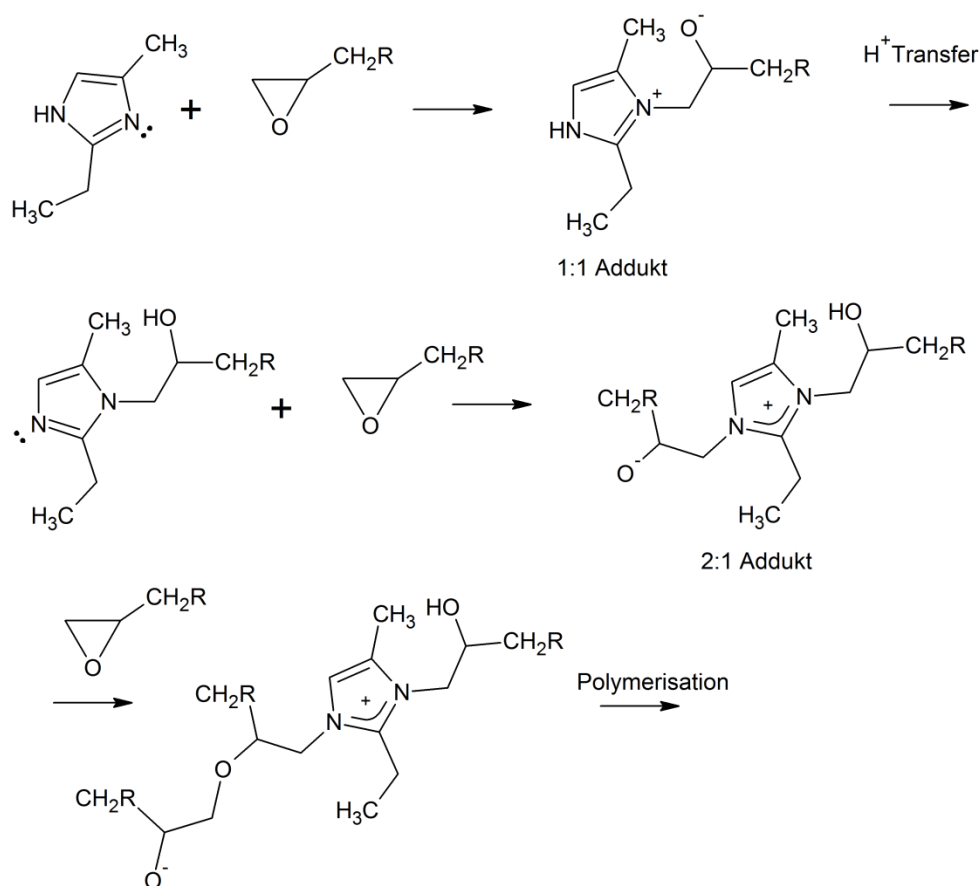


Abbildung 10: Beispiele von aminischen Härtern.

Imidazoliumsalze

Eine anionische Homopolymerisation kann mit einem Imidazoliumsalz latent initiiert werden. Im ersten Schritt bildet sich das freie Imidazol, worin der Stickstoff des Imidazolrings mit dem Epoxid reagiert und das 1:1-Addukt bildet (Schema 5). Durch den Protonentransfer entsteht ein Stickstoffatom mit einem freien Elektronenpaar, das eine Reaktion mit einer weiteren Epoxygruppe eingehen kann. Es entsteht das 2:1-Addukt, welches eine Homopolymerisation des Epoxids startet (nucleophiles Alkoholat). Der Einfluss von substituierten Alkylketten am Ring und das Gegenion ($\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , Cl^- , Ac^-) beeinflussen die Härteigenschaften. [26-28]



Schema 5: Mechanismus der anionischen Homopolymerisation mit Imidazoliumsalzen als Initiator.

Polyamide

Polyamidische Härter werden aus pflanzlichen Fettsäuren und Polyaminen hergestellt. Sie reagieren wie aliphatische Amine. Die freien NH-Gruppen im Rückgrat der Verbindung (Abbildung 11) führen zu guten Hafteigenschaften und die Fettsäuregruppen zu wasserabweisendem Verhalten. Die gehärteten Harze haben gute mechanische Eigenschaften. Polyamide sind zudem kostengünstig, wenig toxisch und härten bei milden Bedingungen. Es sind Polyamide mit unterschiedlichen Kettenlängen erhältlich, die unterschiedliche Kompatibilitäten mit den flüssigen Epoxidharzen aufweisen. Um optimale Eigenschaften des Produkts zu erhalten, ist eine Teilhärtung notwendig, bevor das System komplett ausgehärtet wird. Polyamide benötigen relativ lange Härtingszeiten. Ein weiterer Nachteil der polyamidgehärteten Harze ist ihre dunkle Farbe. Zudem verlieren polyamidgehärtete Harze bei höheren Temperaturen schnell ihre Festigkeit, was die Anwendungen im Temperaturbereich höher als 65°C ausschließt. [20]

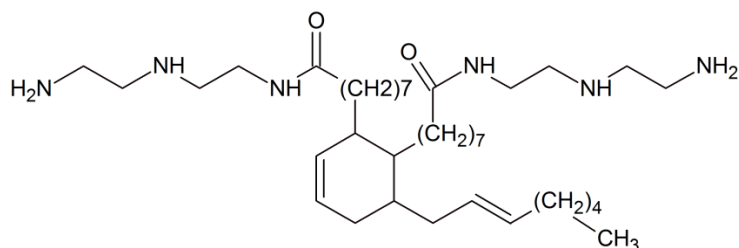
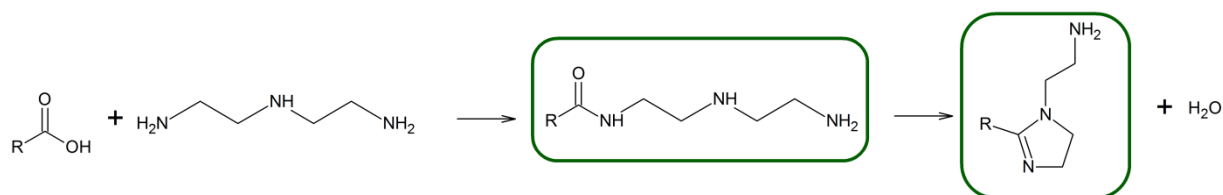


Abbildung 11: Polyamid als Härter für Epoxidharze.

Amidoamine

Amidoamine besitzen die gleichen Vorteile wie Polyamide und reagieren wie aliphatische Amine. Zudem ist ihre Viskosität relativ niedrig. Amidoamine werden in folgender Weise erhalten: Aus der Reaktion einer monofunktionellen Fettsäure mit einem multifunktionellen Amin wie DETA wird eine Mischung aus Amidoaminen und Imidazolen gebildet. Letztere entstehen durch intramolekulare Kondensation bei hohen Reaktionstemperaturen. Das Mischungsverhältnis beeinflusst die Topfzeit des Harzsystems. Diese wird durch einen hohen Anteil des Imidazols erhöht. Das latente System kann durch Feuchtigkeit aktiviert werden, weshalb es vor allem bei Nassanwendungen eingesetzt wird. [20]



Schema 6: Herstellung von Amidoaminen.

Dicyandiamide

Bei Dicyandiamid (DICY) (Abbildung 12) handelt es sich um einen latenten, festen Härter, der eine gute Topfzeit der Formulierungen bei moderaten Temperaturen ermöglicht. DICY härtet Epoxidharze bis zu einem sehr hohen Vernetzungsgrad, so dass ein Epoxidharzmaterial mit guten mechanischen, thermischen und hervorragenden elektrischen Eigenschaften entsteht. Den Mechanismus der Vernetzungsreaktion zeigt Schema 7. Nach zweifacher Addition der Oxirangruppen an das gleiche Stickstoffatom entsteht zuerst *N,N'*-Dialkyldicyandiamid. Die entstandene Hydroxylgruppe und das Imin bilden ein Intermediat in Form eines zwitterionischen Fünfrings. Anschließend erfolgt eine Eliminierung des Ammoniaks, der als trifunktioneller Vernetzer mit dem Epoxid reagiert und ein dichtes Netzwerk bildet. Im letzten Schritt entstehen durch Hydrolyse Oxazolidinon und Cyanamid. [20]

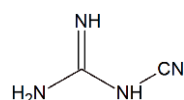
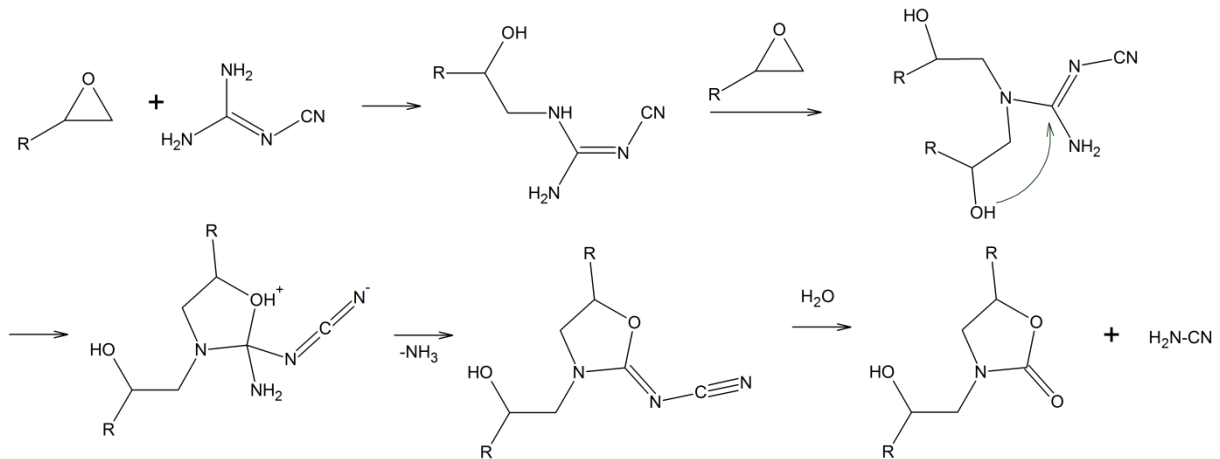


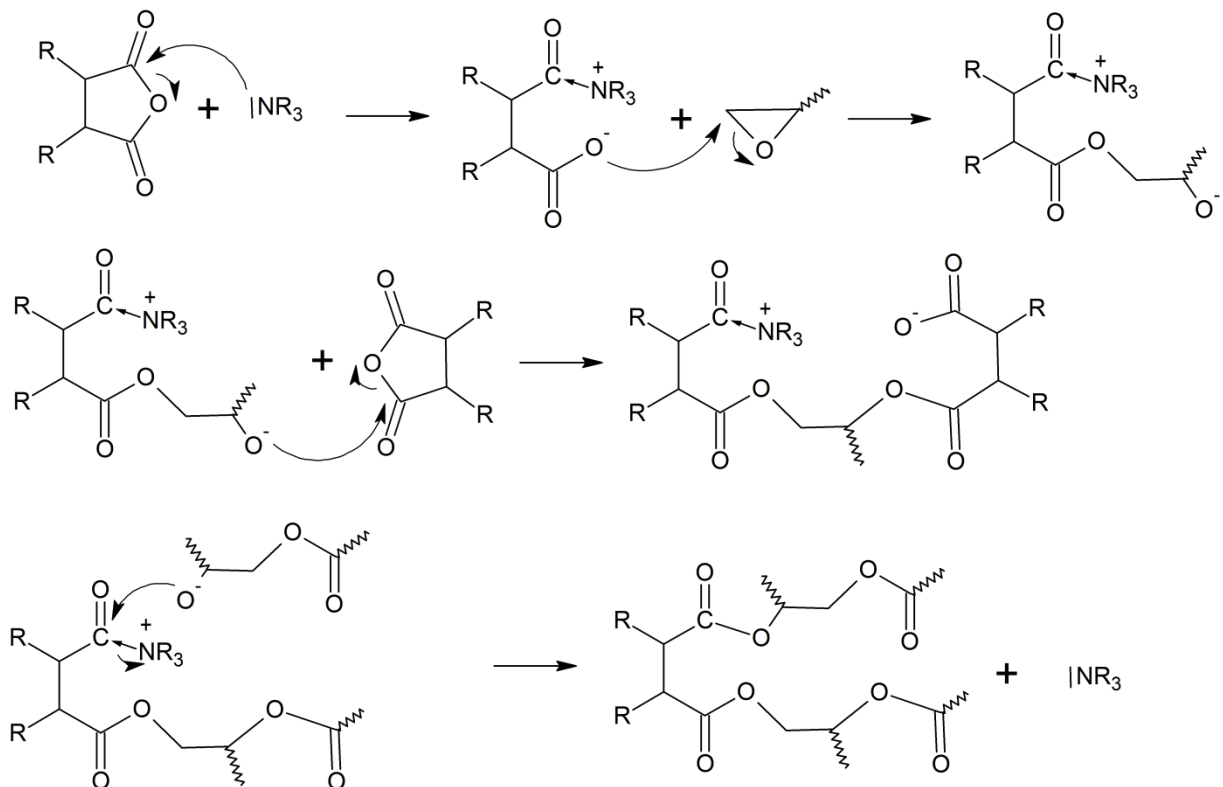
Abbildung 12: Dicyandiamid als Härter für Epoxidharze.



Schema 7: Mechanismus der Härtung von Epoxidharzen mit DICY. [20]

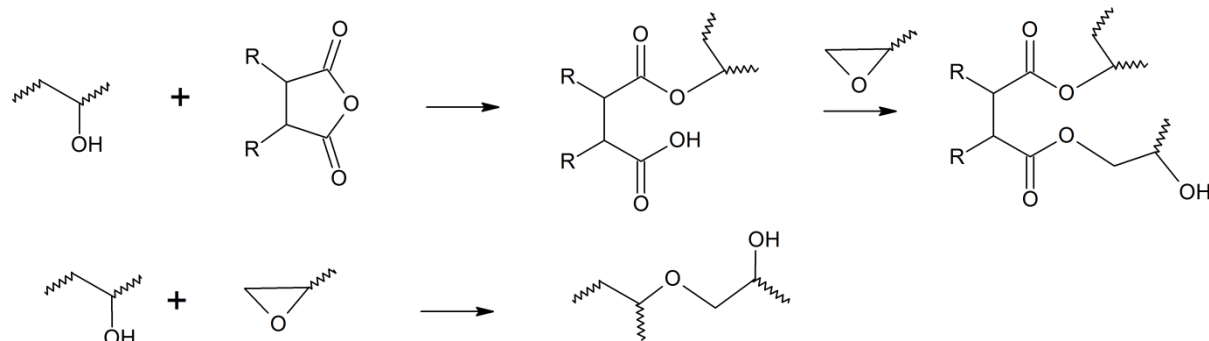
Carboxyfunktionalisierte Polyester und Anhydride

Carboxyfunktionalisierte Polyester und vor allem cyclische Anhydride machen mengenmäßig über ein Drittel der Härter für Epoxide aus. Polyester werden hauptsächlich in Epoxidharzformulierungen für Pulverbeschichtungen eingesetzt. Die Härtung mit Anhydriden muss entweder mit Lewisbasen oder Lewissäuren initiiert werden. Schema 8 zeigt den Mechanismus einer Härtung des Epoxid-Anhydrid-Systems mit einem tertiären Amin als Katalysator. Dieser initiiert eine Ringöffnung des Anhydrids unter Bildung eines Carboxyanions. Das Anion greift den Oxiranring an, so dass ein Esteralkoxid entsteht. Dieser wiederum öffnet den Ring des Anhydrids, so dass eine Esterbrücke entsteht. Am anderen Ende des Anhydrids bildet sich ein Anion, das am Fortschreiten der Kettenreaktion beteiligt ist. [29]



Schema 8: Mechanismus der Härtung von Epoxid/Anhydrid in Anwesenheit von einem tertiären Amin. [29]

Die meisten Epoxidharze beinhalten Hydroxygruppen als Teilstrukturen, die die Polymerisation unterstützen (Schema 9). Diese sekundären Alkohole bilden mit dem Anhydrid zunächst einen Halbesther. Dieser wird an die Oxirangruppe addiert und es entsteht ein Diester. Die Veretherung von Epoxiden mit dem sekundären Alkohol ist eine konkurrierende Reaktion (Schema 9). [20,29]



Schema 9: Härtung von Epoxiden mit einem Anhydrid a) Bildung eines Diesters b) Veretherung. [29]

Die Härtung mit carboxyfunctionalisierten Polyestern erfordert eine Initiierung durch Nukleophile, z.B. Amine oder Phosphoniumsalze. Die terminale Säuregruppe des Polyesters reagiert durch eine Umesterung mit der OH-Gruppe des Epoxidharzes. Das entstehende Wasser als Nebenprodukt muss entfernt werden. [20]

Bei der Anwendung von Pulverlacken haben phenolische Härter eine große Bedeutung. Polyphenole werden in Kombination mit Katalysatoren eingesetzt. Phenolische Härter sind z. B. Bisphenol A oder Addukte von Bisphenol A an Epoxidharze, die im Aufbau den Epoxidharzen ähneln aber als terminale Gruppe eine Phenolgruppe beinhalten. Zudem werden als phenolische Härter Novolake (Formaldehydcondensate von Phenolen) eingesetzt. [30] Die resultierenden Epoxidharzsysteme weisen etherverbrückte Netzwerke auf, die eine hohe thermische Widerstandsfähigkeit aufweisen. [31]

Zudem existieren weitere Arten von Härtern, die in ihren jeweiligen Einsatzgebieten Anwendung finden, z. B. Mercaptane, Isocyanate. Die kationische Homopolymerisation von Epoxidharzen kann auch mit Lewis-Säuren und durch UV-Licht unter Einsatz von Photoinitiatoren initiiert werden. Die photochemisch induzierte Härtung verläuft über kationische Polymerisation, indem der Initiator durch Photolyse eine starke Brønstedtsäure bildet. Hierfür werden typischerweise Aryldiazoniumsalze oder Triarylsulfoniumsalze verwendet. [21,32]

3.2.1.3 Modifizierung von Epoxidharzen

3.2.1.3.1 Zähmodifizierung

3.2.1.3.1.1 Funktionsweise von Zähmodifiern

Ein hoher Vernetzungsgrad hat einerseits positive Auswirkungen auf die mechanischen Materialeigenschaften und die thermische Stabilität, bewirkt aber auch, dass die meisten Epoxidharze einen Nachteil haben: ihre Sprödigkeit. Bei Überbeanspruchung versagt das ausgehärtete Epoxidharz durch Rissbildung. Umstritten ist eine Crazebildung [33] die von anderen Polymeren bekannt ist. Meist wird die Entstehung von diffusen Scherbändern (homogen verstreckte Deformationszonen) beobachtet. [34] Deshalb bedarf das Epoxidharz in vielen Fällen einer Modifizierung mittels zähigkeitserhöhender Additive um als fertiges Produkt allen Ansprüchen zu genügen.

Als Zähmodifizier, die auch Toughener genannt werden, haben sich Kautschuke, Thermoplaste sowie anorganische Partikel bewährt.

Der Effekt der Zähmodifizierung basiert auf der Bildung einer sekundären Phase im ausgehärteten Harz. Der Grund für die Phasenseparation ist die Absenkung der Entropie mit wachsender Molekülkettenlänge während der Härtung. Dies führt zu Änderung der freien Mischungsenergie und somit zur geringeren Löslichkeit des Modifiers im Epoxidharz. [35]

Der Effekt der Zähmodifizierung ist abhängig von der Größe der Partikel der Toughenerphase, dem Abstand der Partikel zueinander, ihrer Größenverteilung, ihrem Volumenanteil sowie von der Wechselwirkung zwischen dem Modifier und der Matrix.

Die Rissbildung beim Versagen des Epoxidharzes kann auf mehreren Wegen durch Einsatz von Toughenern unterbrochen oder abgeschwächt werden. Die Rissumlenkung, Partikeldehnung, das Herauslösen der Partikel oder die Umverteilung der Energie im Weichsegment spielen beim Versagen des Systems eine Rolle, was in Abbildung 13 verdeutlicht wird. [36,37]

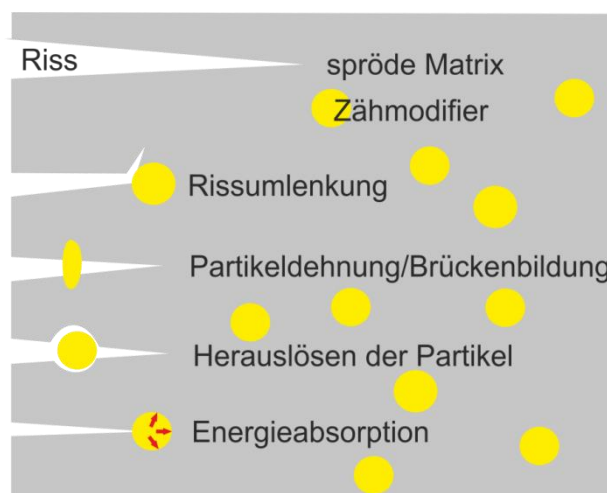


Abbildung 13: Unterbrechung bzw. Abschwächung des Fortschreitens von Rissen in zähmodifizierten Systemen [36, 37]

Bei der Wahl eines geeigneten Modifiers sind auch die Prozessparameter zu berücksichtigen, wie zum Beispiel die molekulare Masse des Modifiers, die nicht nur einen Effekt auf die Phasensepa-

ration und somit die Zähmodifizierung hat, sondern auch auf die Viskosität, die bei der Verarbeitung eine wichtige Rolle spielt. Zudem muss der Modifier mit dem flüssigen Harz verträglich sein, damit eine Verarbeitbarkeit gewährleistet wird.

Neben der Möglichkeit der Modifizierung von Pregregs (Kapitel 3.1.4) durch gelöste oder verteilte Partikel in der Matrix ist das sogenannte *Interlayer*-Verfahren. Bei gelösten bzw. verteilten Partikeln wird die Bruchzähigkeit der Matrix verbessert. Im Gegensatz dazu bildet durch die *Interlayer*-Modifizierung der thermoplastische Toughener einen Film in der Matrix aus. Diese Zwischenschicht wirkt als mechanische Barriere und hemmt eine Rissweiterbildung. [38]

3.2.1.3.1.2 Arten von Zähmodifiern

Elastomere

Eine häufig eingesetzte Methode der Zähmodifizierung ist die Verwendung von Elastomeren. Solche Kautschuke verbessern die mechanischen Eigenschaften und sind ohne Probleme mit dem ungehärteten Epoxidharz mischbar, so dass eine problemlose Verarbeitung möglich ist. Diese Elastomere werden in unreaktive und reaktive Modifier eingeteilt. Letztere sind chemisch so funktionalisiert, dass während der Härtung eine Anbindung an das Epoxidharz erfolgt. So kann eine optimale Energieübertragung vom Harz an die elastomeren Partikel stattfinden. [39,40]

Weit verbreitete Vertreter reaktiver elastomerer Modifier sind carboxyterminierte Butadien-Acrylonitril-Copolymere (CTBN) (Abbildung 14) mit denen eine Addition zwischen den Carboxygruppen von CTBN und Epoxygruppen des Epoxids unter Bildung eines β -Hydroxypropylesters stattfindet. [41-43] Dieser kann wiederum eine Addition mit einem weiteren Oxiranring eingehen. CTBN agieren dadurch als Kettenverlängerer. Eine Kombination von CTBN und Glaspartikel wird oft benutzt, um einen höheren E-Modul zu erhalten, da solche anorganischen Füllstoffe die Beweglichkeit der Polymerketten einschränken. [44,45]

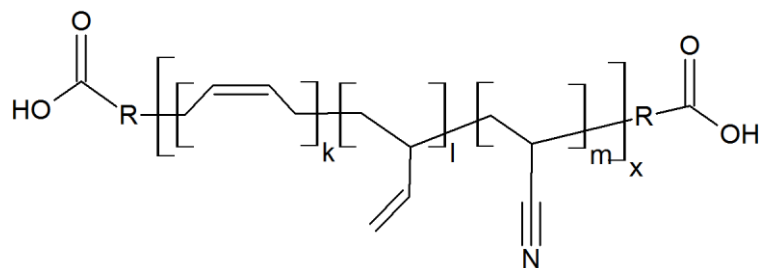


Abbildung 14: CTBN [46].

Der Nachteil dieser Systeme ist die Abhängigkeit der Phasenseparation vom Härtungszyklus. [35] Zudem wird ein Teil des Modifiers in das Netzwerk eingebaut, was zur einer geringeren Netzwerkdichte und somit schlechteren thermischen Eigenschaften führt. [47] Trotz ihres negativen Einflusses auf die Glasübergangstemperatur sind derartige Elastomere die am häufigsten eingesetzten Zähmodifizier. [35]

Es kommen auch aminoterminierte (ATBN) oder hydroxyterminierte (HTBN) Butadien-Acrylonitril-Copolymere zum Einsatz. [48]

Kern-Schale-Kautschuke

Eine Möglichkeit die Glasübergangstemperatur möglichst nicht abzusenken und trotzdem einen Kautschuk als Modifier zu verwenden bieten Kern-Schale-Kautschuke. [33, 49-51] Sie beinhalten einen Silikon-Kautschuk-Kern, dessen weichmachende Eigenschaften durch eine Schale maskiert sind. Diese kann auf Polymethylacrylat oder Styrol basieren. Die vorgegebene kugelförmige Form der Kern-Schale-Partikel ist desweiteren von Vorteil, da eine vom Härungszyklus abhängige Phasenseparation nicht mehr notwendig ist. Ein Produkt mit einem solchen Aufbau ist zum Beispiel unter dem Handelsnamen Genioperl® erhältlich. Die Kern-Schale-Partikel liegen dabei als reversible Agglomerate vor. [52]

Die Schale kann zusätzlich reaktive Gruppen tragen, um mit der Epoxidmatrix zu vernetzen, wie das beispielsweise beim Produkt Albidur® der Fall ist. [53]

Nachteile können durch Kern-Schale-Kautschuke während der Compositherstellung entstehen, da die Partikel zum einen die Viskosität erhöhen, zum anderen durch die Fasern herausgefiltert werden können.

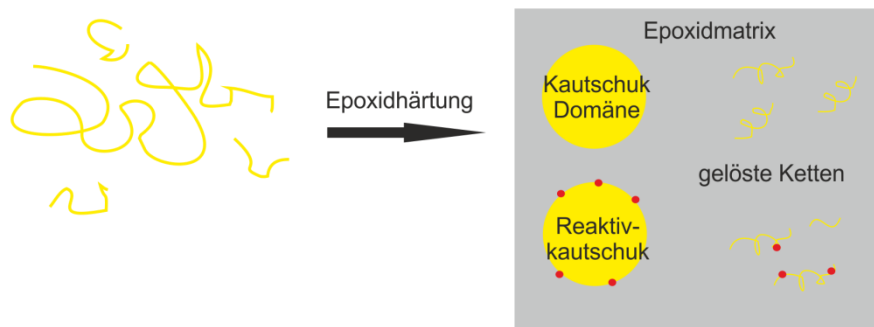
Kern-Schale-Modifier mit einem Kern aus Butadien-Kautschuk oder Styrol-Butadien-Kautschuk und einer Schale aus einem Methylmethacrylat-Styrol-Pfropf-Copolymer sind als Produkt Kane Ace™ MX als flüssige Masterbatches erhältlich. Kern-Schale-Kautschuke auf Acrylatbasis (Acrylkautschukkern und acrylische Pfropf-Copolymerschale) sind auf dem Markt erhältlich, werden jedoch in thermoplastischen Anwendungen eingesetzt. [54-55]

Blockcopolymerere

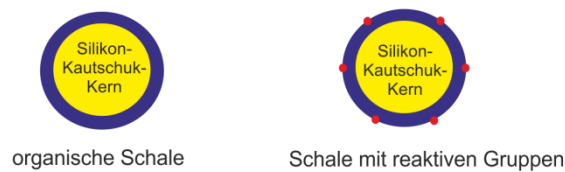
Ein weiterer Weg weiche Domänen zu erzeugen, die von einer mit der Matrix kompatiblen Zone umgeben sind, ist der Einsatz von Blockcopolymeren. [56-58] Die Ketten der Blockcopolymerere sind aus mehreren Segmenten aufgebaut. Während der Aushärtung der Epoxidharzmatrix ordnen sich die Blöcke so an, dass miteinander verträgliche Segmente zueinander finden. So entstehen Partikel (Abbildung 15), die zum einen aus Acrylatpolymeren mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur, wie z. B. Polybutylacrylat bestehen, welche als Modifier wirken. [53, 59] Zum anderen bestehen sie aus einem harten Segment, wie z. B. Polymethylmethacrylat, die besser mit der Matrix verträglich ist und zusätzlich reaktive Gruppen zur chemischen Verknüpfung tragen kann. Der große Vorteil der Blockcopolymerere ist die Verträglichkeit mit dem flüssigen Epoxidharz, so dass keine Probleme bei der Herstellung der Epoxidharzmaterialien auftreten. Der Nachteil der Blockcopolymerere sind die relativ hohen Herstellungskosten.

Die Abbildung 15 zeigt eine schematische Darstellung der beschriebenen Zähmodifiziergruppen.

Kautschuk-Modifizier



Kern-Schale-Partikel



Blockcopolymerere

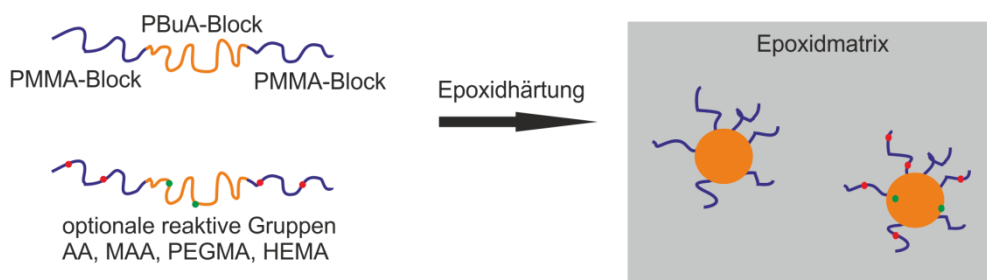


Abbildung 15: Schematische Darstellung von ausgewählten Zähmodifiern. [59]

Thermoplastische Modifizier

Thermoplastische Modifizier wie Polyethersulfone, Polyetherketone und Polyetherimide können hervorragend als Zähmodifizier verwendet werden, ohne dass große Abstriche bei der Glasübergangstemperatur oder dem E-Modul gemacht werden müssen. Sie werden als Granulate, Interlayer oder als gelöste Polymere im flüssigen Epoxidharz eingesetzt. Die Bruchzähigkeit steigt dabei linear zur Menge des Modifiers an. Reaktive Thermoplaste weisen aufgrund der chemischen Verknüpfung zudem eine hohe Verträglichkeit zum Epoxidharz auf. Eine Phasenseparation und eine gute Wechselwirkung ist zwischen dem Modifizier und der Epoxidmatrix jedoch notwendig und muss gegebenenfalls durch chemische Modifikation eingestellt werden. [44, 60-62]

Hyperververzweigte Polymere

Eine schematische Darstellung eines hyperverzweigten Polymers zeigt die Abbildung 16. Solche hyperverzweigten Polymere eignen sich hervorragend als Additive für Epoxidharzformulierungen aufgrund ihres Newtonschen Verhaltens und geringer Viskosität. Trotz ihres hohen Molekulargewichts besitzen die Moleküle hyperverzweigter Polymere eine verhältnismäßig geringe Größe (sphärisch) im Vergleich zu linearen Polymerelementen. [63-66]

Die Struktur hyperverzweigter Polymere kann anwendungsspezifisch ausgerichtet werden. So können die mechanischen Eigenschaften für die Zähmodifizierung, die Reaktivität der hyperverzweigten Polymere und die Kompatibilität mit der Epoxidmatrix sehr genau den Vorgaben der Anwendung angepasst werden. Die Optimierung kann zum einen durch die Veränderung der Grundstruktur und zum anderen durch die Art der funktionellen Gruppen erfolgen. Die bei hyperverzweigten Polymeren mögliche hohe Anzahl von reaktiven Endgruppen bietet hervorragende Möglichkeiten zur Anbindung an die Matrix. Die Löslichkeit der hyperverzweigten Polymere im ungehärteten Epoxidharz kann passgenau durch unterschiedliche Anteile von polaren und unpolaren Funktionalitäten wie Hydroxy- und Fettsäuregruppen eingestellt werden. Aufgrund dieser Möglichkeiten können hyperverzweigte Polymere für vielfältige Anwendungen als Zähmodifizier für Epoxidharze optimiert werden, jedoch müssen die vergleichsweise hohen Herstellungskosten in Kauf genommen werden. [67]

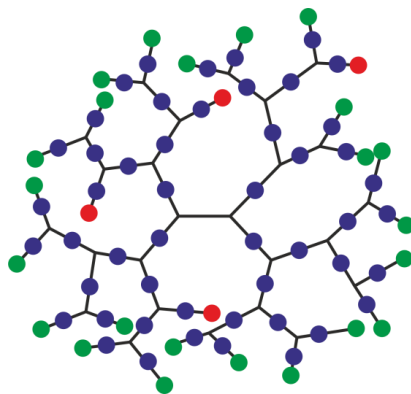


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines hyperverzweigten Polymers als Zähmodifizier.

Anorganische Füllstoffe

Anorganische Füllstoffe wie Glas- oder Keramikpartikel, die Größen von 4-100 μm haben, können als Zähmodifizier dienen, ohne dass die Glasübergangstemperatur beeinflusst wird. [68-70]

Die zähmodifizierende Wirkung der anorganischen Partikel basiert auf unterschiedlichen Mechanismen, wie der Rissumlenkung, des *Crack-Pinnings*, der Immobilisierung des Polymers um den Partikel, der Energieumverteilung, des Herauslösens der Partikel, der Brückenbildung durch Partikel und der Bildung von Fehlstellen. [68, 71-74]

Bei der Verwendung von anorganischen Partikeln besteht jedoch die Schwierigkeit eine homogene Verteilung zu erreichen. Diese Schwierigkeit kann durch den Einsatz von dispergierten Nanopartikeln im Prepolymer häufig überwunden werden. Zudem ist die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und der Epoxidmatrix sehr schlecht. Abhilfe kann durch die Oberflächenmodifizierung der Partikel durch das Sol-Gel-Verfahren geschaffen werden. Die angepasste Oberfläche ermöglicht eine chemische Bindung zwischen der Matrix und der Partikeloberfläche. [71]

3.2.1.4 Phosphororganische Verbindungen und ihr Einfluss auf die Glasübergangstemperatur

3.2.1.4.1 Antiplasticizer

Phosphororganische Verbindungen sind in erster Linie für ihre Flammenschutzwirkung in Epoxidharzen bekannt. [75-80] Sie können aber auch als antiweichmachende Substanzen eingesetzt werden, die im Folgenden wie in der englischsprachigen Literatur als *Antiplasticizer* bezeichnet werden. [81, 82] Solche Additive erhöhen den Modul und die Streckspannung von vernetzten Epoxidharzen und verkleinern die Bruchdehnung. So wurde durch den Vergleich von Trialkylphosphaten, deren Molekülgröße unterschiedlich war, gezeigt, dass besonders kleine Moleküle den höchsten Effekt auf die mechanischen Eigenschaften der Epoxidmatrix haben. Sie füllen das freie Volumen zwischen den Polymerketten auf und erhöhen somit die Dichte. Neben den veränderten mechanischen Eigenschaften erniedrigt sich jedoch die Glasübergangstemperatur des Epoxidharzes, so wie es auch bei klassischen Weichmachern bekannt ist. [83-88]

Typische Antiplasticizer besitzen eine ähnliche Struktur. So ist eine polare Gruppe wie C=O, P=O oder S=O notwendig. Es liegt nahe, dass es zu einer Interaktion zwischen dem Polymer und dem Additiv kommt. So füllen die Additive nicht nur das freie Volumen aus, sondern binden sich auch durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Matrix (Abbildung 17). Untersuchungen zeigten, dass Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Diethylphosphoramidat (PA) im Gegensatz zu anderen Antiweichmachern die T_G von Epoxidharzen erhöhen. DMMP agiert als freies Additiv und PA kann mit der Amidatgruppe durch Addition an die Oxirangruppe kovalent an die Matrix gebunden werden. Dichtemessungen haben gezeigt, dass beide Additive das freie Volumen des Polymers ausfüllen. Zudem wurde bei Zugabe von PA eine viel höhere Netzwerkdicke (zahlenmittlere Molmasse M_c zwischen den Vernetzungsstellen) als erwartet festgestellt. Eine T_G -Erhöhung wurde für beide Additive beobachtet, was darauf beruht, dass die Netzwerkdicke erhöht wurde, so dass die Mobilität der Polymerketten eingeschränkt ist. Das freie Additiv DMMP bewirkt eine größere T_G -Erhöhung als das angebundene PA. [89] Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Netzwerkdicke ist für unmodifizierte Epoxidharze bereits beschrieben worden. So erhöht sich die T_G , wenn das mittlere Molekulargewicht zwischen den Netzpunkten abnimmt. [90]

Antiplasticizer rufen somit zwei Effekte hervor: Erstens das Ausfüllen des freien Volumens, was die Dichte des Polymers erhöht und die mechanischen Eigenschaften verbessert. Und zweitens kann sich abhängig von der Struktur eine Bindung zwischen dem Additiv und der Matrix ausbilden, welche die Netzwerkdicke und somit die Glasübergangstemperatur erhöht. [89]

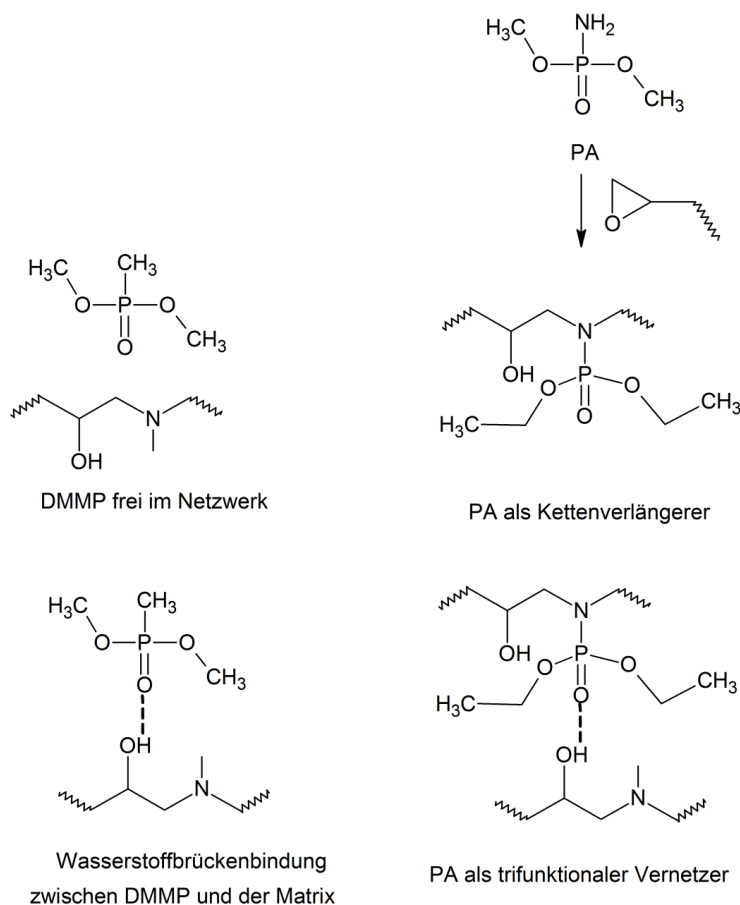
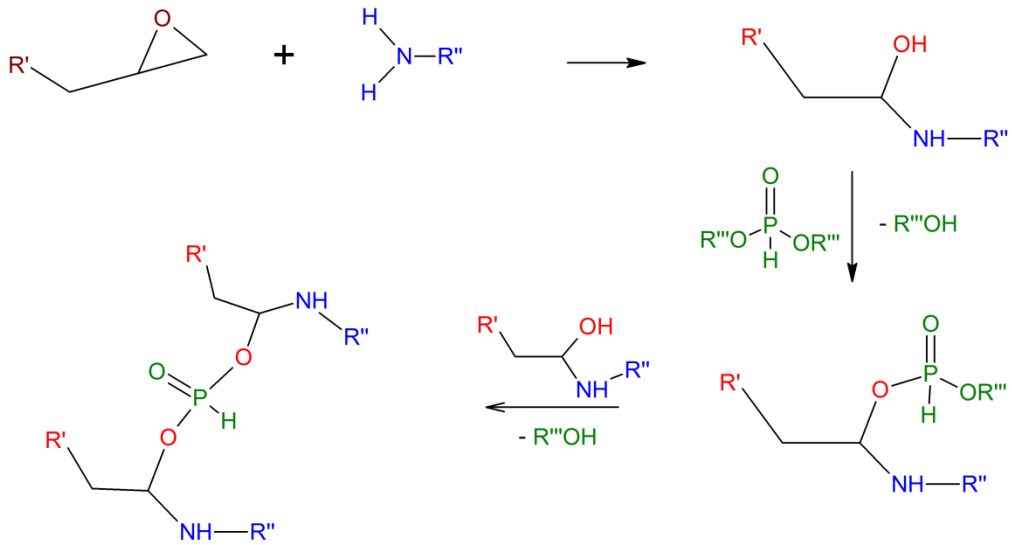


Abbildung 17: Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Epoxidharznetzwerk und den Additiven DMMP und PA [89].

3.2.1.4.2 T_G -erhöhende Wirkung von phosphororganischen Verbindungen bei hohen Temperaturen

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass einige phosphororganische Verbindungen eine T_G -erhöhende Wirkung hervorrufen, die auf einer Umesterung bei Härtings- oder Tempertemperaturen über 180°C beruht (Schema 10). [91, 92] Dabei agiert die Phosphorverbindung als Nachvernetzer, indem sie neue Verknüpfungen im Netzwerk schafft. Durch die Immobilisierung der Polymerketten steigt die Glasübergangstemperatur an. Ob es zu dieser Umesterung kommen kann, entscheidet die chemische Umgebung um das Phosphoratom. So zeigen Verbindungen (Abbildung 18 und Abbildung 19) mit einer P-H oder P-C-Bindung, z. B. Phosphite wie Dimethylphosphit (DMP) und Diethylphosphit (DEP) sowie Phosphonate wie Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Dimethylvinylphosphonat (DMVP) erst eine T_G -Erniedrigung. Während der Nachtemperung findet jedoch zwischen den OH-Gruppen der Epoxidharzmatrix und den phosphorhaltigen Modifiern eine Umesterung statt, die zu zusätzlichen Brücken im Netzwerk führt. Die Freisetzung des flüchtigen Alkohols wurde detektiert. Durch die erhöhte Netzwerkdichte wird die Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Reiharz gesteigert. Jedoch führen Phosphorverbindungen, die ausschließlich Sauerstoffmoleküle am fünfbindigen Phosphoratom tragen, wie z. B. das Phosphat (RS-(DDP) O_2) zur Absenkung der T_G , weil bei diesen Substanzen unter den Bedingungen der Nachhärtung keine Umesterung stattfindet. Dies geht erwartungsgemäß mit der Hydrolysestabilität dieser Phosphoroxoverbindungen einher. [93] Der Einfluss auf die T_G vor und nach dem Tempern ist für ausgewählte Phosphorverbindungen in Abbildung 20 dargestellt.



Schema 10: Brückenbildung durch Umesterung zwischen der Epoxidharzmatrix und einem Phosphit.

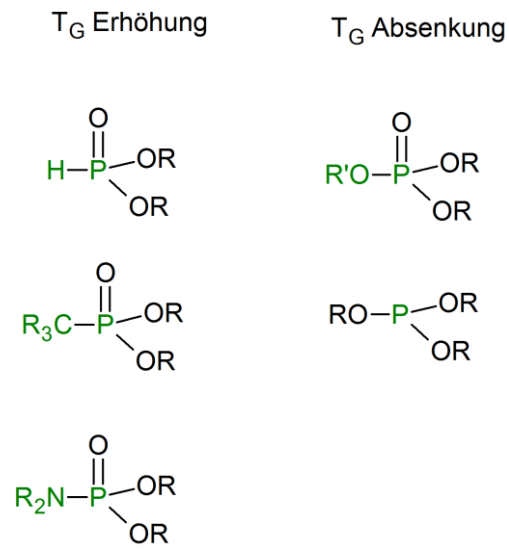


Abbildung 18: Einfluss der Struktur von phosphororganischen Verbindungen auf die T_G .

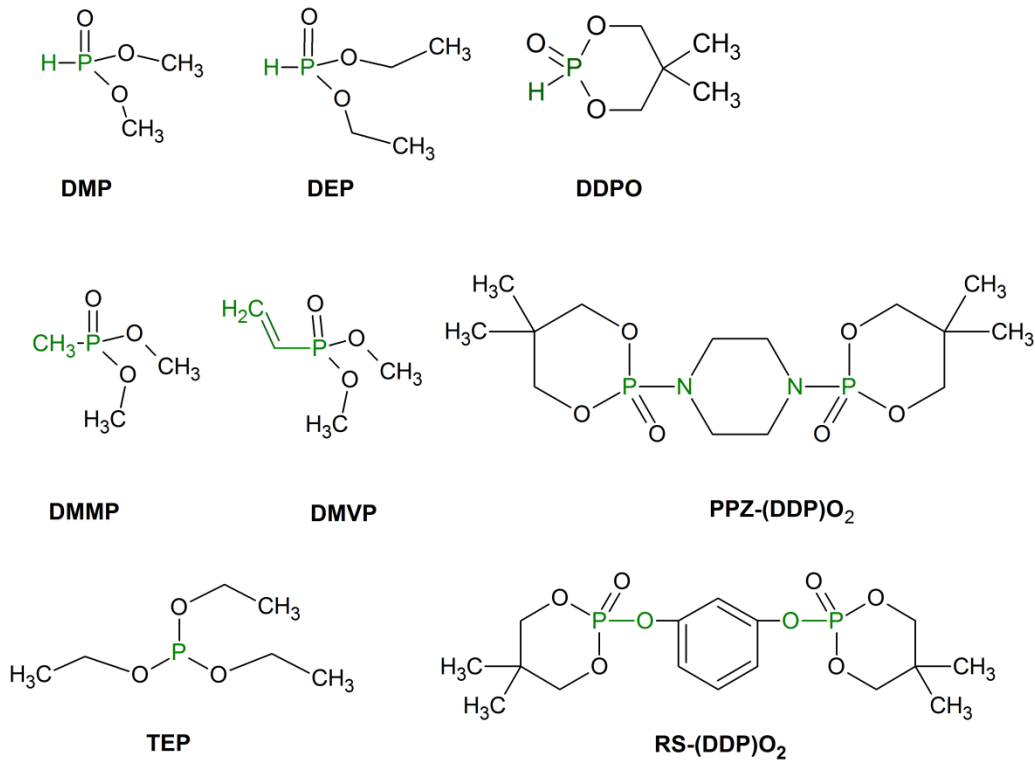


Abbildung 19: Struktur eingesetzter phosphororganischer Modifizier.

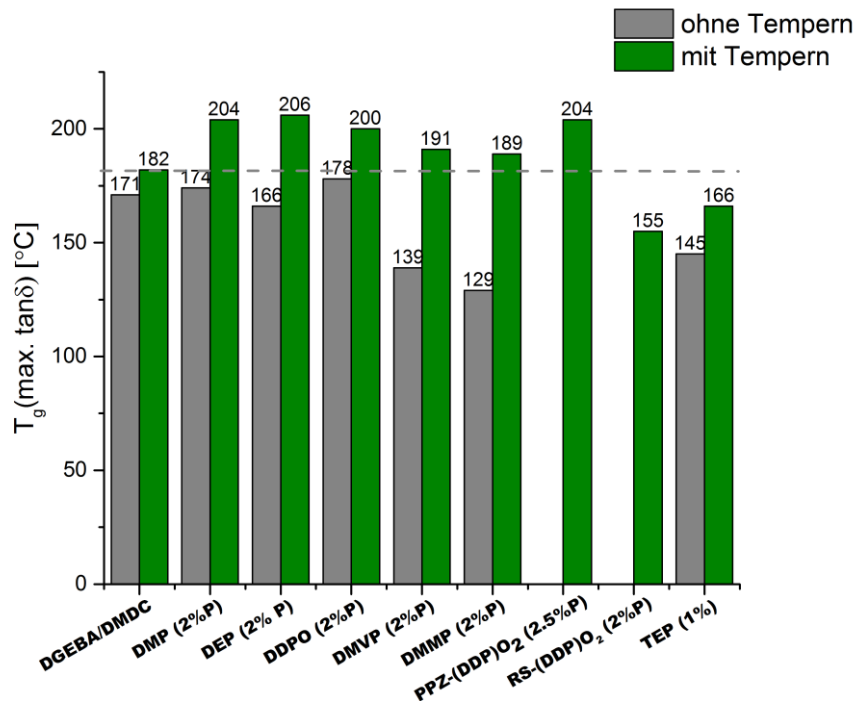


Abbildung 20: Einfluss von ausgewählten phosphororganischen Verbindungen auf die Glasübergangstemperatur von DGEBA/DMDC. [92]

Die Möglichkeiten eine Epoxidharzformulierung zu optimieren sind wie gezeigt sehr vielfältig: DMP, DEP, DDPO, DMMP, DMVP, PPZ-(DDP) O_2 . Durch die richtige Wahl des Harzes, Härter, Modifiers und des Härtingsprogramms lassen sich das Härungsverhalten und die Materialeigenschaften des

resultierenden Produkts sehr fein einstellen. Die Modifizierung der Systeme ist jedoch immer anwendungsspezifisch und muss für die jeweilige Applikation gemäß Anforderung angepasst werden.

3.2.2 Furanharze

Neben GFK und CFK werden auch naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK), auch Naturfaserkomposite genannt, zunehmend nachgefragt. Typische Polymere, die für Naturfaserverbunde verwendet werden, sind PP, HDPE, HLPE, PS, Nylon 6, und Nylon 6,6. [11] Naturfasern zählen zu den nachwachsenden Rohstoffen, so dass auch die polymere Matrix idealerweise aus nachhaltigen Ressourcen stammen sollte. Furanharze bieten dafür eine Lösung, da sie sich nicht nur hervorragend als Matrix für Naturfasern eignen, sondern auf Furfurylalkohol (FA) basieren, welcher aus Pentose der Zuckerrüben hergestellt werden kann. Weil dafür nur die Abfälle aus der Zuckerherstellung verwendet werden, steht die Furfurylalkohol nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelerzeugung.

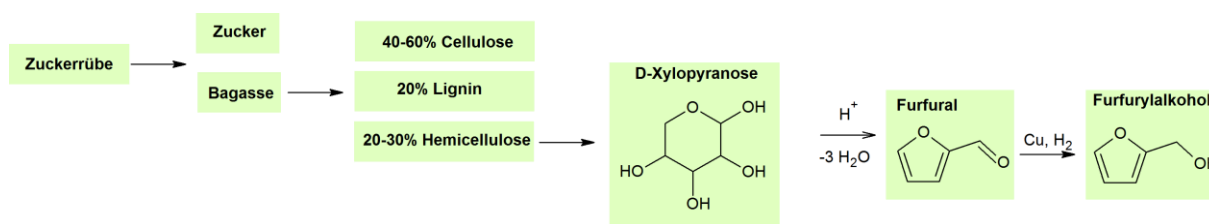
3.2.2.1 Herstellung und kommerzielle Anwendung von Furfurylalkohol und Furanharzen

Der Markt für FA wächst stetig. Während China als weltweit größter Produzent im Jahr 1987 erst 1.800 Jahrestonnen produzierte, waren es 2003 bereits 70.000 Jahrestonnen. Weltweit belief sich die Produktion von FA im Jahr 2003 auf 133.000 Jahrestonnen. [94]

Die gemessen an ihrem Marktanteil wichtigste Anwendung von Furanharzen ist als Sandbindemittel, welche für den Metallguss verwendet werden. Die Bindemittel basieren hauptsächlich auf FA, enthalten aber auch Harnstoff, Phenol/Formaldehyd oder eine Mischung aus diesen Komponenten. Solche Furanharze sind für unterschiedliche Prozesse erhältlich. So gibt es Warm-Box-Harze, Hot-Box-Harze, gasgehärtete Harze und nicht zuletzt die weit verbreiteten Kaltharze. [94, 95]

Die Kaltharze (*no bake resin*) sind bereits seit 1958 bekannt und enthalten Säurekatalysatoren wie Schwefelsäure, Sulfonsäure oder Phosphorsäure. Nach dem Gussvorgang kann der Sand thermisch oder mechanisch aus den alten Gießformen der Kaltharze befreit und wiederverwendet werden. Die Hot-Box-Harze enthalten latente Salze als Katalysator, die erst bei höheren Temperaturen zerfallen, wobei eine Brönstedsäure freigesetzt wird, welche die Härtung bei 100-300°C initiiert. [96, 97] Dagegen ermöglichen die Warm-Box-Harze eine Härtung bei milden Temperaturen durch den Einsatz von Kupfersalzen als Katalysator. Für kleine Gießformen können gashärtende Harze verwendet werden, die durch Einleiten von SO₂-Gas unverzüglich aushärten. Neben dem Einsatz als Sandbindemittel werden Furanharze in korrosionsbeständigen Faserverbundwerkstoffen und Zementen sowie als Holzschutzmittel eingesetzt. [98]

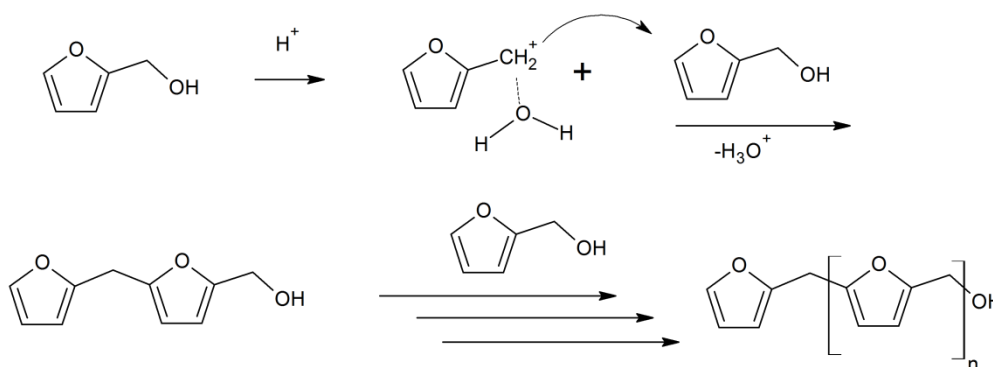
Der Ausgangsstoff für FA ist die Zuckerrübe. Bei der Zuckerherstellung entsteht ein Nebenprodukt - die Bagasse - wenn der Zuckersirup aus der Pflanze gepresst wird. Die Bagasse ist eine Fasermatrix, die aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin besteht. Die Hemicellulose befindet sich in den Zellwänden der Fasern und ist eine Mischung aus Polysacchariden und Monosacchariden, z.B. Pentose. Mit dem Heißdampf kann Furfural aus der Pentose industriell erhalten werden. Dabei wird aus D-Xylopyronose durch säurekatalytische Dehydrierung z.B. mit Schwefelsäure Furfural gewonnen. Furfural kann durch katalytische Hydrierung zu FA umgesetzt werden. Die Katalyse erfolgt durch Kupfer, das eine selektive Hydrierung ermöglicht, so dass nahezu keine Nebenprodukte entstehen und die Aktivität des Katalysators lange erhalten bleibt. Die Herstellung von FA kann in der Gasphase oder flüssigen Phase stattfinden. Beide Wege sind praktikabel, wobei die Gasphasenreaktion in der Industrie weiter verbreitet ist. [94, 99-101]



Schema 11: Gewinnung von FA aus Zuckerrüben. [100]

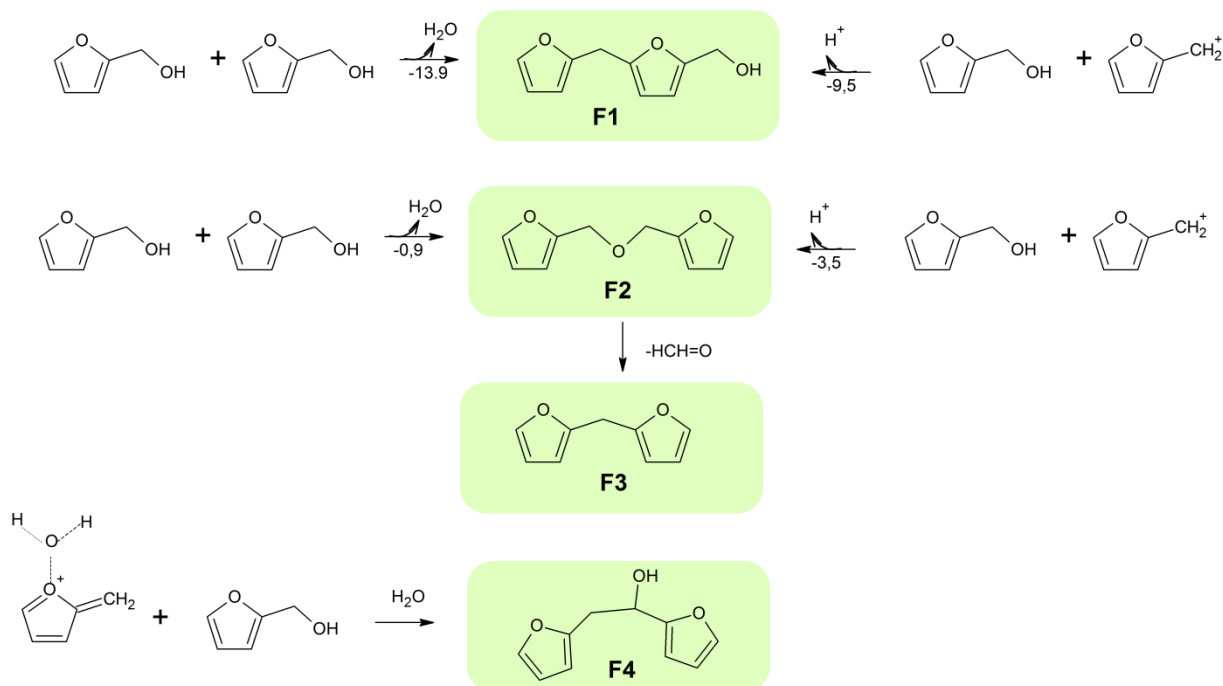
3.2.2.2 Polymerisation von FA

Während der Polymerisation von Furfurylalkohol können unterschiedliche Reaktionen nebeneinander ablaufen. Bei milden Reaktionsbedingungen findet eine Polykondensation statt, die zu linearen Molekülketten führt. Durch Brönstedsäuren wird FA protoniert und ein elektrophiles Carbokation gebildet. Dieses kann ein weiteres FA-Molekül angreifen und unter Kondensation eine elektrophile aromatische Substitution eingehen. [94] (Schema 12)



Schema 12: Lineare Polykondensation von FA.

Die lineare Polykondensation kann zu unterschiedlichen Produkten führen, wie *Kim et al.* an Untersuchungen zur Oligomerisierung von FA in Lösung gezeigt haben. [102] Diese Untersuchungen ergaben, dass die Dimerisierung von zwei FA-Molekülen zu vier verschiedenen Produkten führt (Schema 13). Die Hauptprodukte **F1** (2-Hydroxymethyl-5(5-furfuryl)furan) und **F2** (2,2'-Difurfurylether) bilden sich aus zwei FA-Molekülen oder aus einem FA-Molekül und einem Carbokation. Die größte Änderung der Freien Energie findet bei der Bildung von **F1** statt. Die Hauptkomponente besitzt folglich eine Methylenbrücke und eine OH-Endgruppe. Die zweithäufigste Komponente ist die etherverbrückte Verbindung **F2**. [103] Diese kann unter Abspaltung von Formaldehyd zu Verbindung **F3** führen, wobei das Verhältnis zwischen **F2** und **F3** mit steigender Reaktionsdauer fast konstant bleibt. Die Verbindung **F4** trägt eine interne OH-Gruppe und findet sich nur in geringen Anteilen im Vergleich zu anderen Komponenten. Die unterschiedlichen Reaktionswege der Dimerisierung zeigen, wie komplex die Oligomerisierung verlaufen kann. Die linearen Oligomere bestehen folglich aus unterschiedlichen Monomereinheiten, deren Anteil variieren kann.



Schema 13: Dimerisierung von FA in Lösung mit der Angabe der Änderung der Freien Energie (kcal/mol) für die Hauptreaktionen [102].

Vernetzungsreaktionen finden bereits im frühen Stadium der Polymerisation statt. Es handelt sich dabei nicht um seltene Nebenreaktionen. Die Vernetzung beginnt, sobald sich Oligomere gebildet haben. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt ab diesem Punkt rapide an. Es konnten bisher keine linearen FA-Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten werden. Bei Polyfurfurylalkoholen handelt es sich entweder um niedermolekulare lineare Prepolymere oder vernetzte unlösliche Furanharze. [104] Es gibt unterschiedliche postulierte Mechanismen der Vernetzungsreaktionen, da sich die Analyse aufgrund der Unlöslichkeit der vernetzten Polymere nicht leicht gestaltet und die Aufklärung bis heute nicht vollständig stattgefunden hat. [104, 105] Festkörper-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass Methylenverbrückungen zur Vernetzung des Furanpolymers führen (Abbildung 21). [106]

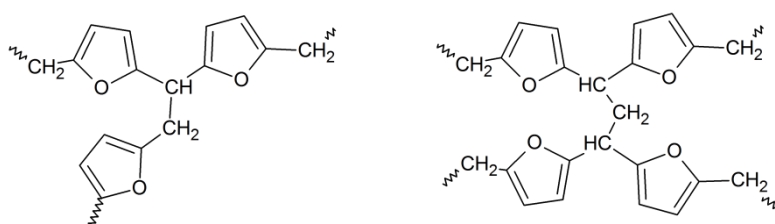
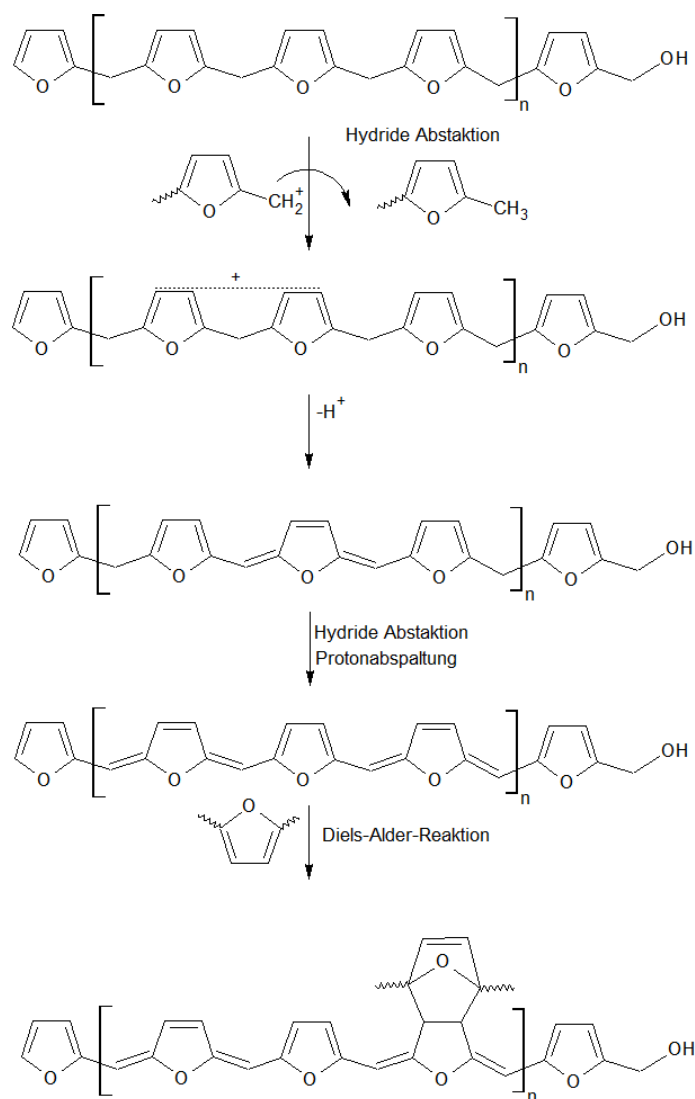


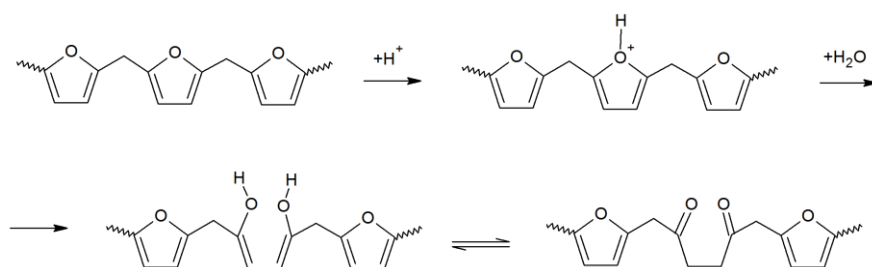
Abbildung 21: Methylenverbrückte Furanharze.

Solche methylenverbrückten Verbindungen konnten in Modelreaktionen jedoch nicht erhalten werden. [104] Andere Publikationen beschreiben eine Bildung von hochkonjugierten, chromophoren Strukturen, die zum einen die braune Farbe bei hohen Polymerisationsgraden erklären und zum anderen Diels-Alder-Vernetzungsreaktion ermöglichen. [104, 107] Die Bildung dieser hochkonjugierten Strukturen basiert auf Hydrid- und Protonabstraktion aus der Polymerkette. Der Mechanismus mit anschließender Diels-Alder-Reaktion ist in Schema 14 gezeigt. Die UV-VIS-, FT-IR- und NMR-Untersuchungen von *Gandini et al.*, die diesen Mechanismus belegen, gelten als plausibel.

[104, 108] Eine weitere Nebenreaktion ist die Bildung eines γ -Diketons durch eine ringöffnende Reaktion. (Schema 15) [108]



Schema 14: Diels-Alder-Vernetzung von Furanharzen. [94]



Schema 15: Ringöffnung von PFA mit anschließender Bildung eines γ -Diketons [108].

Das resultierende Furanharz ist folglich eine komplexe Mischung aus verschiedenen Grundstrukturen, die abhängig von den Reaktionsbedingungen variieren können. Der Vernetzungsgrad kann durch die Härtingsbedingungen variiert werden. Bei niedrigen Härtingstemperaturen finden Verlinkungsreaktionen aufgrund der Immobilität von Oligomerketten nur unvollständig statt und der Vernetzungsgrad bleibt somit niedriger. [107]

3.2.3 Charakterisierung von Harzsystemen

Für die Charakterisierung von ausgehärteten Harzmassen sind vor allem die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Interesse. Die Grundprinzipien der wichtigsten Methoden zu deren Bestimmung werden in diesem Kapitel erläutert.

3.2.3.1 Thermische Eigenschaften

3.2.3.1.1 DSC

Das thermische Verhalten von Materialien lässt sich mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*) untersuchen. Dabei wird die freiwerdende oder aufgenommene Wärmemenge einer Probe bestimmt, wenn letztere einem vorgegebenen Temperaturprogramm unterzogen wird. Dabei kann es sich um einen isothermen oder auch einen Aufwärm- oder Abkühlprozess handeln. Der Aufbau eines DSC-Geräts besteht aus einer Kammer, in der symmetrisch die Probe und die Referenz aufgestellt werden (Abbildung 22). [109]

$$\Phi_{Probe} - \Phi_{Referenz} \propto \Delta T$$

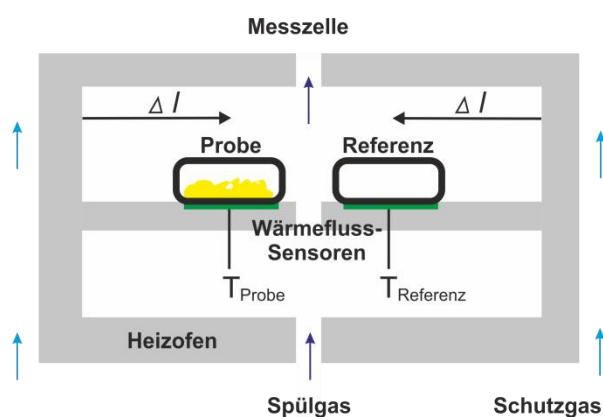


Abbildung 22: Aufbau einer DSC-Messzelle. [109]

Aus den erhaltenen Wärmeströmen lassen sich alle exothermen und endothermen Prozesse genau ermitteln. Eine amorphe oder semikristalline Polymerprobe zeigt in der DSC-Kurve einen Glasübergang. Die Glasübergangstemperatur bezeichnet den Punkt, in dem das amorphe Polymer aus dem Glaszustand in einen weicheren gummielastischen Zustand übergeht. Der Grund dafür ist die temperaturabhängige Mobilität (Micro-Brownsche Molekularbewegung) der Ketten oder Kettensegmenten, welche oberhalb der T_G deutlich zunimmt [110]. In einem hochvernetzten System ist die Mobilität der Kettensegmente jedoch so stark eingeschränkt, dass die Glasübergangstemperatur nicht messbar ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels DSC Härungsverhalten und Glasübergangstemperaturen von vernetzten Polymeren bestimmt. Bei den Härungsreaktionen von Epoxidharzen handelt es sich um exotherme Prozesse (Abbildung 23). Am Onsetpunkt ist zu erkennen, dass die Reaktion begonnen hat. Das Peakmaximum zeigt die Temperatur, bei der die Härtung am schnellsten verläuft. Aus der Fläche des Peaks lässt es sich auf die Enthalpie der Reaktion schließen. Das Harz kann unter realen Bedingungen auch vor der Onsettemperatur beginnen zu härten, wobei es eine deutlich längere Zeit

für die Härtung braucht. Für die Praxis ist es wichtig mit dem Härtungsprogramm unterhalb des Härtungsmaximums zu starten, um einen unkontrollierten exothermen Reaktionsverlauf zu verhindern.

Eine mehrmalige Messung einer flüssigen Harzprobe lässt Rückschlüsse auf das Härtungsverhalten und auf die Glasübergangstemperatur zu, da die Probe während der 1. Messung aushärtet. Bei einer unvollständigen Härtung steigt die T_G mit jeder zusätzlichen Messung etwas an. Deshalb empfiehlt es sich eine bereits ausgehärtete Probe einer DSC-Messung der Glasübergangstemperatur zu unterziehen, um zu überprüfen, ob der Härtungsprozess vollständig war.

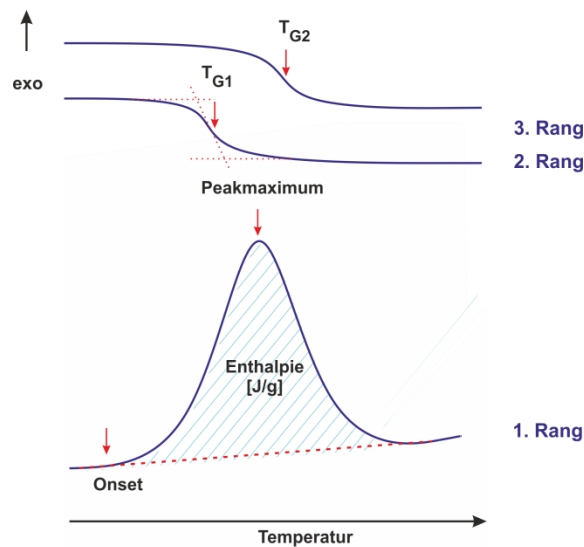


Abbildung 23: Verlauf der DSC-Kurven einer ungehärteten Harzprobe bei dreimaligem Durchlauf.

3.2.3.1.2 DMA

Die Dynamisch-mechanische Analyse untersucht das mechanische Verhalten von Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Es gibt aber auch isotherme Messungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Während einer DMA-Messung wird die Probe einer oszillierenden mechanischen Einwirkung ausgesetzt und die jeweiligen Verformungen bzw. die Kräfte gemessen. Für DMA-Messgeräte gibt es verschiedene Aufbauten, mit denen unterschiedliche Proben einer mechanischen Belastung durch Scherung, Biegung, Zugspannung usw. ausgesetzt werden können (Abbildung 24).

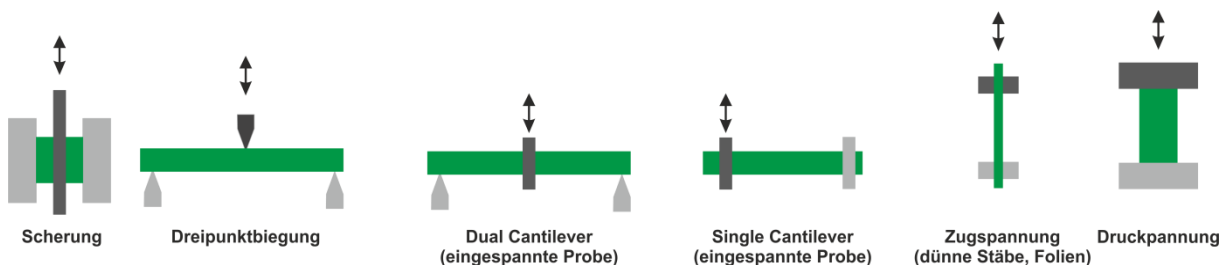


Abbildung 24: : Unterschiedliche Aufbauten für DMA-Messungen. [111]

Die sinusförmige Krafteinwirkung führt zu einer sinusförmigen Verformung der Probe (Abbildung 25). Das Verhalten der Probe bei Krafteinwirkung und somit die Phasenverschiebung der Kurven lässt Rückschlüsse darauf zu, ob die Probe elastisch, viskos oder viskoelastisch ist.

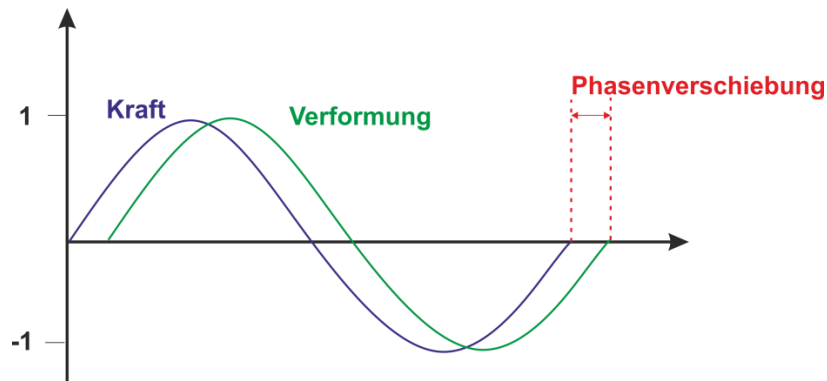


Abbildung 25: Sinusförmige Krafteinwirkung der Probe einer DMA-Messung und die dazugehörige Verformung der Probe mit Phasenverschiebung. [112]

Aus den Rohdaten (Kraftamplitude F_a , Wegamplitude L_a und Phasenverschiebung δ) lassen sich mit dem Geometriefaktor g folgende Größen berechnen: Komplexer Modul (M^*), (Elastizitätsmodul E^* bei Normalspannung bzw. Schubmodul G^* bei Schubspannung), Speichermodul M' , Verlustmodul M'' , Verlustfaktor $\tan \delta$. [111]

Die Module lassen sich wie folgt berechnen:

$$|M^*| = \frac{F_a}{L_a} g$$

$$M' = |M^*| \cos \delta$$

$$M'' = |M^*| \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{M''}{M'}$$

Der Speichermodul beschreibt das Verhalten von elastischen Stoffen. Dabei wird die Energie bei mechanischer Belastung absorbiert und kann wieder abgegeben werden. Der Probekörper verformt sich nicht nachhaltig, sondern kehrt in den ursprünglichen Zustand zurück. Der Speichermodul ist proportional zur Steifigkeit. Der Verlustmodul beschreibt den Energieanteil, der bei mechanischer Belastung von plastischen Proben in Reibungswärme umgewandelt wird. Das Verhältnis aus Verlustmodul und Speichermodul wird durch den Verlustfaktor beschrieben und ist ein Maß für die Dämpfung. [113] Der Speichermodul nimmt meist mit erhöhter Temperatur ab. Er kann mit dem Elastizitätsmodul E' verglichen werden (Abbildung 26).

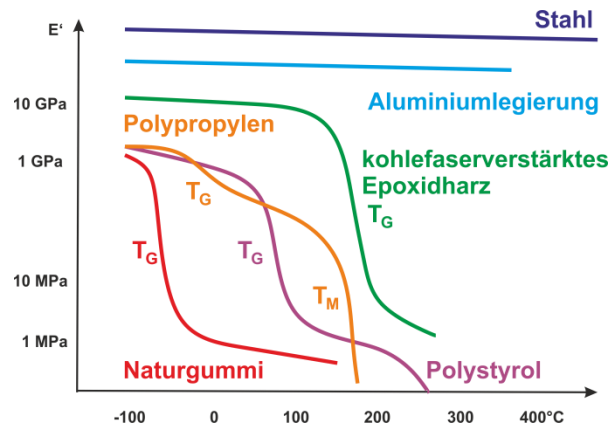


Abbildung 26: Der Speicheranteil des Elastizitätsmoduls ausgewählter Werkstoffe in Abhängigkeit der Temperatur. [111]

Der Speichermodul von Polymeren ist unterhalb der Glasübergangstemperatur vergleichbar hoch. Aufgrund der eingeschränkter Mobilität der Molekülkettenabschnitte zeigt das Material nahezu elastisches Verhalten. Der Verlustfaktor ist ebenfalls gering. Beim Überstreiten der Glasübergangstemperatur erhöht sich die Beweglichkeit der Polymersegmente. Der Speichermodul erniedrigt sich stufenartig, der Verlustmodul steigt. [113] Abbildung 27 zeigt typische Verläufe der Kurven einer DMA-Messung bei Schubbelastung. Die Glasübergangstemperatur kann bei den Maxima der Kurven des Verlustfaktors $\tan \delta$ oder des Verlustmodul G'' ermittelt werden. Das Maximum der Kurve G'' entspricht meist dem Wendepunkt der Kurve G' .

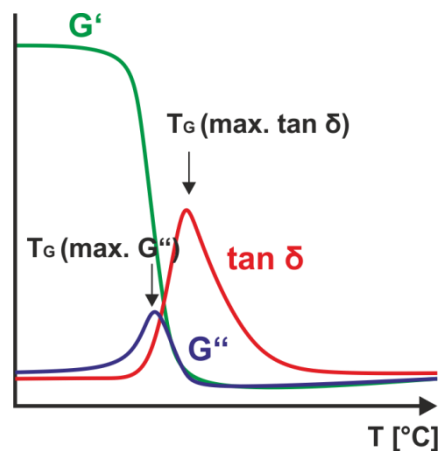


Abbildung 27: Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur in einer DMA-Messung und die Ermittlung der Glasübergangstemperatur (Maxima von $\tan \delta$ bzw. der Kurve G''). [114]

3.2.3.2 Mechanische Eigenschaften

3.2.3.2.1 Zugversuche

Mittels Zugversuchen können die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen ermittelt werden. Als Prüfkörper (mit einer Länge L_0 und einem Querschnitt A_0) kann zum Beispiel ein Normstab, ein Film oder ein Faserbündel für diese Untersuchungen dienen. Der Probekörper wird in eine Zugmaschine eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Die Kraft F , die zur Deformation notwendig ist, wird als Funktion der Zeit und der jeweiligen Länge aufgezeichnet. Beim

daraus resultierenden Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird die Zugspannung σ gegen das Verstreckungsverhältnis λ bzw. gegen die Dehnung ε aufgetragen. [115] Die Werte werden wie folgt ermittelt:

$$\text{Zugspannung: } \sigma = \frac{F}{A_0}$$

$$\text{Verstreckungsverhältnis: } \lambda = \frac{L}{L_0}$$

$$\text{Dehnung: } \varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \lambda - 1$$

Die Verläufe der Spannungsdehnungsdiagramme für verschiedene Stoffe können sehr unterschiedlich sein (Abbildung 28). Während hochvernetztes Polymere kaum dehnbar sind und bei vergleichsweise hohen Spannungen brechen, verformen sich Elastomere schon bei kleinen Spannungen und sind bis auf das Vielfache ihrer ursprünglichen Länge dehnbar. Das Verhalten des Probekörpers unter Spannung wird im Folgenden an einem teilvernetzten Polymer erklärt.

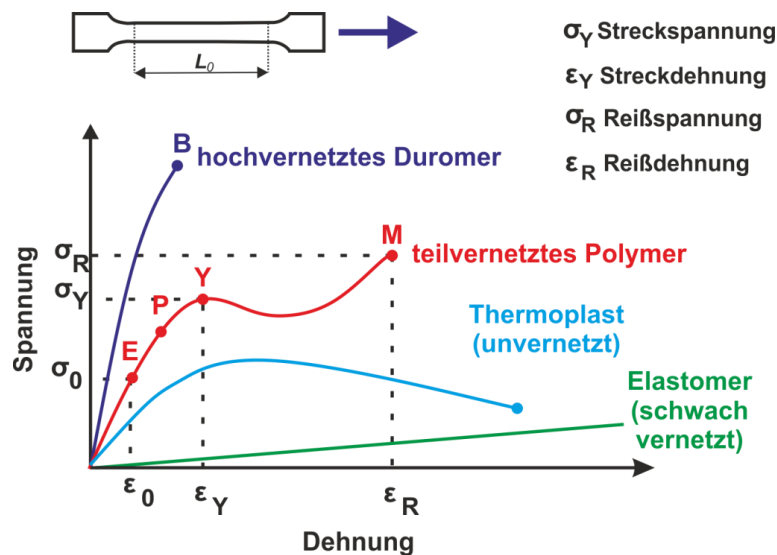


Abbildung 28: Spannungs-Dehnungs-Diagramme unterschiedlicher Polymertypen. [116]

Zu Beginn verhält sich der Probekörper linear-viskoelastisch. Die freischwingenden Polymerketten im Probekörper werden gespannt, ohne dass Bindungen gelöst werden. Bei nachlassender Spannung würde der Probekörper in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren. In dem linearen Bereich zwischen Ursprung und der Elastizitätsgrenze E gilt das *Hookesche Gesetz*. Die angelegte Spannung ist dabei proportional zur Dehnung.

$$\sigma = E\varepsilon$$

E : Elastizitätsmodul

Nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze E kann der gedehnte Probekörper nicht zu seiner ursprünglichen Länge zurückkehren (P). Am relativen Maximum Y reißen spröde Polymere (B). Bei zähen Polymeren brechen die *van der Waals*-Bindungen. Die Ketten ordnen sich zunehmend parallel an und weichen der angelegten Spannung durch Umlagerungen aus. Das Polymer beginnt zu fließen, weshalb man auch von Kaltverstreckung spricht. Dieser Punkt wird als Yield-Punkt bezeichnet. Die

Spannung an diesem Punkt wird als obere Streckspannung σ_v bezeichnet. Wenn sich die Ketten nicht mehr umlagern können, kommt wieder zur Zunahme der Spannung. Dies ist bei einem schwach vernetzten Polymer der Fall, bei dem die Spannung zunimmt, bis die Kettensegmente reißen und es zum Bruch der Probe kommt (**M**). Die Spannung an diesem Punkt wird als Reißspannung σ_R bezeichnet (Falls die Ketten nicht vernetzt sind, kommt es nicht zu dieser Zunahme, da das Polymer weiterfließen kann). [115, 117-118]

3.2.3.2 Bruchzähigkeit

Bei spröden Materialien ist vor allem das mechanische Verhalten an defekten Stellen, beispielsweise an Fehlstellen an der Oberfläche oder an mikroporösen Bereichen interessant, da das Versagen dort schon bei geringen Spannungen auftritt. Bei duktilen Materialien führt ein Riss bei hoher Spannung zu lokalen Deformationen. Bei spröden Materialien vergrößert sich dagegen der Riss. Das Fortschreiten der Rissbildung kann durch bruchmechanische Tests über den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} -Faktor charakterisiert werden. Dabei wird ein CT-Prüfkörper (*compact tension*) mit einem bereits vorhandenen und definierten Riss einer Spannung ausgesetzt und die Deformation bei der Rissbildung und die Spannung beim Bruch gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, unterliegen die Probekörper strengen geometrischen Vorgaben nach ISO13586. [119-121]

Ein hoher K_{IC} -Wert sagt aus, dass das Material hohen Spannungen ausgesetzt werden kann, bevor es zur Rissausbreitung kommt und somit ein höherer Widerstand vorhanden ist, bevor es zum spröden Bruch kommt. Je nach Versuchsaufbau findet die Messung im Modus I-III statt (Abbildung 29), wobei die jeweils dazu gehörenden Spannungsintensitätsfaktoren K_{IC} , K_{IIC} und K_{IIIC} erhalten werden.

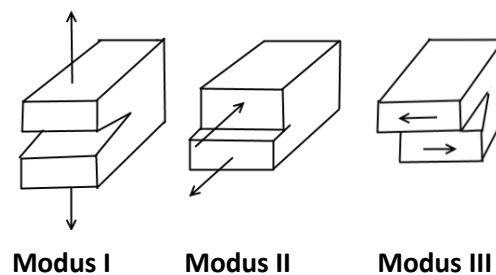


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von Bruchzähigkeitsmessungen. [122]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Modus I verwendet. Ein dazugehöriger Probekörper und einen typischen Verlauf der Messkurve zeigt Abbildung 30.

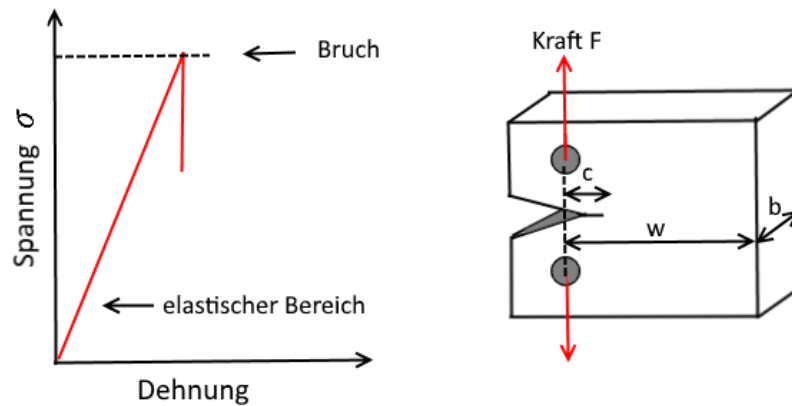


Abbildung 30: Messkurve und CT-Prüfkörper einer K_{IC} -Messung. [120, 122]

Der Spannungsintensitätsfaktor K_I wird folgt definiert: [122]

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a f(g)}$$

Dabei ist σ die Spannung, a die initiierte Risslänge und $f(g)$ der dimensionslose Geometriefaktor des Probekörpers. Wenn der Bruch unstabil verläuft, so wurde der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} überschritten. Daraus ergibt sich der K_{IC} -Wert. Die nachfolgende Tabelle 6 gibt eine Übersicht der K_{IC} -Werte wichtiger Polymere.

Tabelle 6: Typische Bruchzähigkeitswerte für ausgewählte Polymere [123]

Polymer	K_{IC} [MPam ^{1/2}]
Polymethylmethacrylat (PMMA)	0,7-1,6
Polystyrol (PS)	0,7-1,1
Polycarbonat (PC)	2,2
Acrylonitril-Butadien-Styrol (ABS)	2,0
Polypropylen (PP)	3,0-4,5
Polyethylen (PE)	1,0-6,0
Epoxidharz	0,6
Polyester	0,6

Liegt ein linear-elastisches Verhalten vor, so kann der kritische Spannungsintensitätsfaktoren K_{IC} über den Elastizitätsmodul E in die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} umgerechnet werden. Die Energiefreisetzungsrate ist während der Rissausbreitung eine materialabhängige Eigenschaft, die nicht abhängig von der Probekörpergröße ist. [124]

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E}$$

3.2.3.2.3 Dreipunktbiegung

Der Biegeversuch ist eine weit verbreitete Methode mechanische Eigenschaften von FVK zu untersuchen und kann mit 3 oder 4 Kontaktpunkten durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Biegeeigenschaften der Verbundmaterialien mit dem Dreipunktbiegeversuch bestimmt (Abbildung 31), bei dem ein balkenförmiger Probekörper auf zwei Auflagepunkte gelegt und in der Mitte eine Kraft auf den Körper ausgeübt wird. Aus der resultierenden Biegung des Probekörpers lassen sich die mechanischen Eigenschaften berechnen. Für diese Untersuchung schreibt die Norm DIN EN ISO 14125 [125] genau die Probekörpergeometrie und den Abstand der Auflagepunkte je nach Typ der FVK vor.

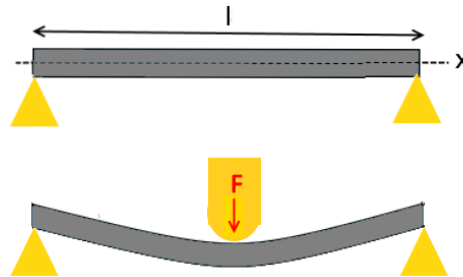


Abbildung 31: Versuchsaufbau eines Dreipunkt-Biegeversuchs.

Die Biegespannung σ_f lässt sich aus der Kraft F , der Stützweite L , der Dicke h und der Breite b des Probekörpers berechnen.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$$

Das Biegemodul E_f ist mit dem Elastizitätsmodul des Zugversuchs vergleichbar und lässt sich aus der Differenz der Durchbiegungen Δs und Differenz der Kräfte ΔF berechnen. [125]

$$E_f = \frac{L^3}{4bh^3} \left(\frac{\Delta F}{\Delta s} \right)$$

Die Abbildung 32 zeigt einen typischen Verlauf einer Messkurve des Dreipunktbiegeversuchs.

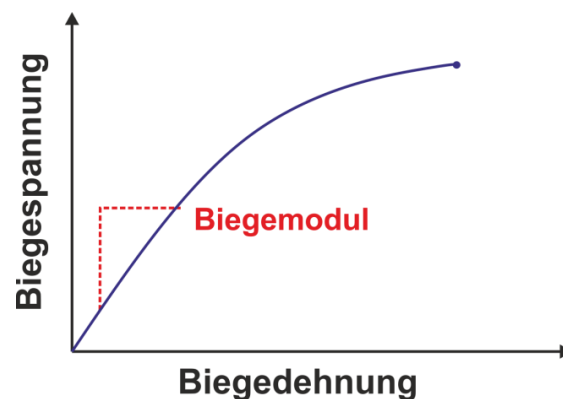


Abbildung 32: Verlauf einer Spannung-Dehnung-Kurve eines Dreipunktbiegeversuchs. [126]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Epoxidharze für Composite

4.1.1 Ziele und Herausforderungen

Das Ziel dieser Arbeit ist es Epoxidharzformulierungen für die Automobilindustrie zu entwickeln. Für die Herstellung von FVK für die Automobilindustrie u.a. das RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding) eine weit verbreitete Methode. Dieses fordert eine homogene polymerisierende Reaktionsmischung keine festen Bestandteile beinhaltet, die von den Fasern/Gewebe herausgefiltert werden können. Das Produkt soll eine hohe Glasübergangstemperatur besitzen, damit es die bei der kathodischen Tauchlackierung angewendeten Temperaturen von 180-200°C überstehen kann. Eine hohe Glasübergangstemperatur erfordert zumeist ein dichtes Netzwerk. Aus einer hohen Netzwerkdichte resultiert aber in vielen Fällen eine geringe Bruchzähigkeit, also Sprödigkeit des Materials. Deshalb sollen neben den thermischen Eigenschaften auch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Das Ziel bestand darin eine flüssige Epoxidharzformulierung zu entwickeln, die nach der Härtung ein nicht sprödes Produkt ($K_{IC, \text{Reinharz}} > 0,7 \text{ MPam}^{1/2}$) mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 190°C (DMA, T_G (max. δ)) liefert.

4.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Harzsystemen

Bei allen Versuchen wurde DGEBA als Epoxidharzbasis eingesetzt. Das Epoxyäquivalent von DGEBA wurde für jede Charge titrimetrisch bestimmt. Vor der Verwendung wurde DGEBA 2 h bei 120°C und 50 mbar entgast. Dann wurden die Modifier in DGEBA gelöst. Flüssige Additive wurden 5 min bei 2500 U/min und 10 mbar bei Raumtemperatur mit einem Speedmixer DAC 400.1 VAC-P im Harz gelöst. Feste oder schwer lösliche Additive wurden mit einem Dissolver DISPERMAT® bei 90-120°C und 4000 U/min 30 min bei reduziertem Druck gelöst. Falls erforderlich wurde die unreaktive Harz/Additiv-Mischung länger durchmischt, bis eine homogene und blasenfreie Epoxidharzformulierung erreicht war.

Nach dem Lösen der Additive wurde die Harzmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dem Härter 5 min am Speedmixer bei 2500 U/min vermischt. Bei leicht flüchtigen Komponenten wurde auf die Anwendung von reduziertem Druck verzichtet. Aminische Härter wurden stöchiometrisch zum Harz eingesetzt (eine Oxirangruppe pro NH-Funktion), EMIM Ac in einem Gewichtsverhältnis von 90:5 (DGEBA:EMIM Ac). Die Reaktionsmischung wurde in eine vorgewärmte und beschichtete Aluminiumform gebracht, wobei jeweils ein für den verwendeten Härter geeignetes Härtungsprogramm zum Einsatz kam. Es wurden Epoxidharzplatten mit Dicken von 2 und 4 mm erhalten. Die Nachtemperung fand nach dem Zurechtschneiden der Probekörper durch Sägen oder Fräsen statt.

Die Bruchzähigkeit K_{IC} wurde nach ISO 13586 ermittelt. Die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) wurden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt. Die K_{IC} - und DMA-Messungen wurden zum Teil an der Universität Bayreuth im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit der BASF SE und zum Teil am Fraunhofer LBF durchgeführt.

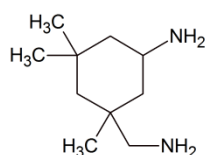
4.1.3 Vergleich von unterschiedlichen Härtern und deren Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Harzes

Die Eigenschaften von Epoxidharzprodukten hängen in hohem Maße vom Härter und dem Härtungszyklus ab. Es wurden ausgewählte aminische Härter und ein anionisch homopolymerisierendes System getestet. Während bei der Härtung durch anionische Homopolymerisation ein nucleophiler Härter als Initiator zugesetzt wird, wird bei der Härtung durch Polyaddition der Härter ein Teil vom Netzwerk. Es wird nicht nur die Viskosität und die Reaktivität der Formulierung durch den Härter beeinflusst. Die Struktur des Härters bestimmt auch die Art der chemischen Bindungen, die im Netzwerk entstehen und somit die chemische Struktur der vernetzten Matrix und der darin enthaltenen funktionellen Gruppen.

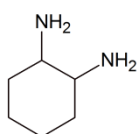
4.1.3.1 Aminische Härtung

Als aminische Härter wurden aliphatische monocyclische Amine (IPDA, 1,2-DACH (DCH99), M-DACH) und aliphatische verbrückte cyclische (DC, PACM20, DMDC, TMDC) sowie das aromatische System Lonzacure™ DETDA 80 untersucht (Abbildung 33). IPDA und DMDC sind wichtige aminische Härter, weshalb Formulierungen dieser Härter mit DGEBA für nachfolgende Untersuchungen als Referenzsysteme benutzt wurden. Sowohl DC als auch PACM20 sind cis/trans-Isomerenmischungen des Methylenbis(cyclohexylamin)s, die von verschiedenen Herstellern produziert werden, wobei die Isomerenverhältnisse in beiden Produkten unterschiedlich sind. DC ist ein Feststoff, wogegen PACM20 bei Raumtemperatur flüssig ist.

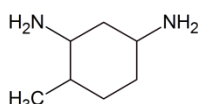
monocyclische aliphatische Amine



Isophorondiamin (IPDA)

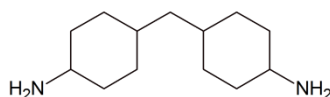
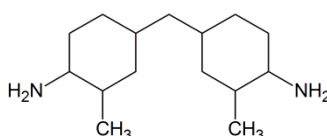


1,2-Diaminocyclohexan (1,2-DACH)

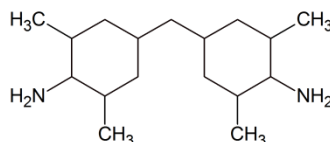


4-Methyl-1,3-Diaminocyclohexan (M-DACH)

cyclische, verbrückte aliphatische Amine

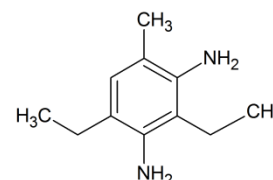
4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin)
(DC oder PACM20)

Dimethyldicycan (DMDC)

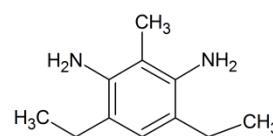


Tetramethyldicycan (TMDC)

aromatische Amine



+



Diethyltouloldiamin (DETDA 80)

Abbildung 33: Verwendete aminische Härter.

Jeder Härter hat einen eigenen optimalen Härungszyklus. In vielen Fällen wird bei relativ niedriger Temperatur begonnen, bevor man sich langsam der eigentlichen Härungstemperatur annähert. So können durch einen langsamen Viskositätsanstieg nicht nur bessere Eigenschaften erzielt, sondern auch der Verlauf der stark exothermen Reaktion kontrolliert werden. Die verwendeten Temperaturprogramme für die Härung sind in der Tabelle 7 aufgelistet. Jedes Temperaturprogramm beinhaltet einen optionalen Schritt einer einstündigen Nachttemperatur bei 200°C. Dieser Schritt ist für die Wirkung der phosphorhaltigen Modifiern von Bedeutung, worauf in Kapitel 4.1.4 eingegangen wird. Aus Vergleichbarkeitsgründen wurde dieser Nachttemperungsschritt bei allen Harzsystemen durchgeführt, falls nicht anders angegeben.

Tabelle 7: Temperaturprogramme für die verwendeten aminischen Härter.

Harzsystem	Härungsprogramm
DGEBA/IPDA	80°C 30 min, 120°C 30 min; 160°C 1 h, (200°C 1 h)
DGEBA/M-DACH	80°C 30 min, 120°C 30 min; 160°C 1 h, (200°C 1 h)
DGEBA/1,2-DACH	80°C 30 min, 120°C 30 min; 160°C 1 h, (200°C 1 h)
DGEBA/DC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, (200°C 1 h)
DGEBA/PACM20	80°C 2 h, 150°C 2 h, (200°C 1 h)
DGEBA/DMDC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, (200°C 1 h)
DGEBA/TMDC	80°C 30 min, 120°C 30 min, 150°C 5 h, (200°C 1 h)
DGEBA/DETDA 80	(a): 80°C 1 h, 150°C 3 h, (200°C 1 h) (b): 80°C 30 min, 120° 30 min, 5 h 150°C, (200°C 1 h)

Tabelle 8: Thermische und mechanische Eigenschaften von DGEBA-Proben, die mit unterschiedlichen aminischen Härtern gehärtet wurden.

Härter	Nachttemperatur	T _g (max. tanδ) [°C]	K _{1c} [MPam ^{1/2}]	±	G _{1c} [J/m ²]	±	E-Modul [MPa]	±
IPDA	nein	154	0,53	0,02	105	3	2735	160
IPDA	ja	164	0,72	0,09	190	31	2695	260
M-DACH	ja	175	0,67	0,01	160	9	2850	120
1,2-DACH	ja	187	0,7	0,01	165	10	2981	142
DC	ja	178	0,74	0,04	225	19	2449	48
PACM 20	nein	153	0,65	0,02	162	11	2565	75
PACM 20	ja	168	0,76	0,03	234	30	2515	130
DMDC	nein	161	0,6	0,02	137	11	2625	85
DMDC	ja	179	0,64	0,03	162	11	2540	130
TMDC	ja	181	0,7	0,02	168	9	2965	50
DETDA 80	a) ja	188	0,61	0,04	166	33	2470	135
DETDA 80	b) ja	195	0,65	0,04	167	23	2545	95

a) kurzer Härungszyklus, b) langer Härungszyklus

Die Tabelle 8 zeigt eine Übersicht der Glasübergangstemperaturen und der Bruchzähigkeit der getesteten Reinharzsysteme. Am Beispiel von IPDA ist ersichtlich, dass die Glasübergangstemperatur durch den Nachtemperungsschritt bei 200°C deutlich ansteigt. Der Vergleich aller nachgehärteten Harzsysteme (Abbildung 34) zeigt, wie groß der Einfluss des Härterers auf die Bruchzähigkeit und die Glasübergangstemperatur ist. Als Gesamttrend zeichnet sich ab, dass Harzsysteme mit einer hohen T_G eine geringere Bruchzähigkeit aufweisen wie das Beispiel von DGEBA/DETDA 80 verdeutlicht (T_G (max. $\tan\delta$) = 195°C und $K_{IC} = 0,65 \text{ MPam}^{1/2}$). Dagegen haben Harzsysteme mit geringeren Glasübergangstemperaturen eine höhere Bruchzähigkeit, wie DGEBA/PACM20 (T_G (max. $\tan\delta$) = 168°C und $K_{IC} = 0,76 \text{ MPam}^{1/2}$). Die Erklärung liegt in der vom Härter abhängigen Netzwerkdicke. Ist ein System hoch vernetzt, so hat es eine hohe Glasübergangstemperatur. [127] Durch eine hohe Netzwerkdicke wird das System jedoch weniger beweglich und somit spröde, was eine geringe Bruchzähigkeit zur Folge hat. Die Glasübergangstemperatur von DGEBA/DETDA 80 ist aufgrund der aromatischen Struktur von Lonzacure™ DETDA 80 besonders hoch. Die Steifigkeit des Härterers und die elektronischen Wechselwirkungen des aromatischen Elektronensystems beeinträchtigen die Beweglichkeit des Netzsystems, was zu einer hohen T_G und Sprödigkeit führt. [128]

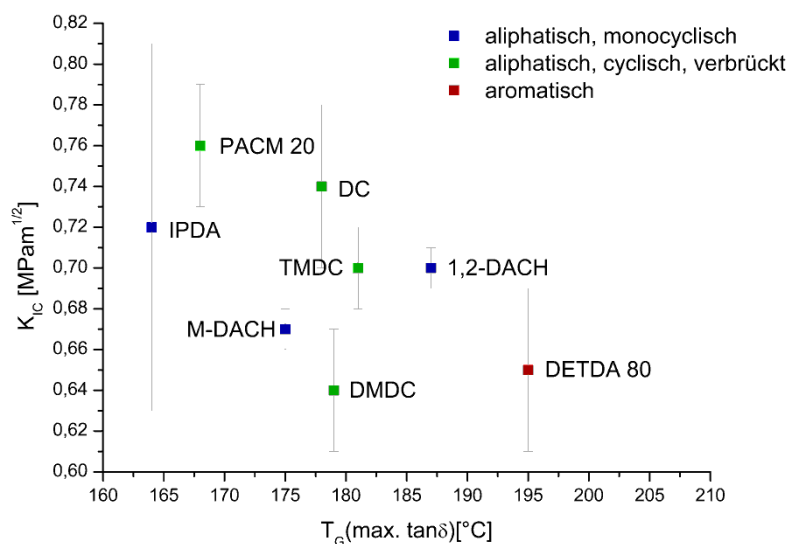


Abbildung 34: Thermische und mechanische Eigenschaften von aminisch gehärteten und bei 200°C getemperten DGEBA-Reinharzsystemen.

Die Tabelle 9 zeigt die Literaturwerte für die thermischen und die mechanischen Eigenschaften von DGEBA-Harzen, die mit den gleichen aminischen Härtern gehärtet wurden. Die Daten aus der Literatur sind ähnlich zu den experimentell ermittelten Werten, jedoch lassen sie sich aufgrund unterschiedlicher Härtingsbedingungen nur bedingt mit letzteren vergleichen. Die getesteten Systeme sind nicht vollständig literaturbekannt, worauf die Unvollständigkeit der Tabelle beruht.

Tabelle 9: Literaturbekannte Glasübergangstemperaturen und Bruchzähigkeitswerte von DGEBA Proben, die mit unterschiedlichen Aminen gehärtet wurden.

Harzsystem	Härtungszyklus	T _G (max. tan δ)	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	Literaturstelle
DGEBA/IPDA	24 h RT + 2 h 160°C	162	0,78 ±0,11	[129]
DGEBA/IPDA	30 min 80°C, 30 min 110°C, 1 h 160°C, (+1 h 200°C)	164 (173)	0,55	[91]
DGEBA/DMDC	20 min 90°C, 30 min 150°C, 60 min 200°C, 100 min 215°C	171	-	[130]
DGEBA/DMDC	10 min 100°C, 10 min 120°C, 2,5 h 180°C	186	0,59	[91]
DGEBA/IPDA	2 h 80°C, 3 h 150°C, 2 h 200°C	159	-	[131]
DGEBA/DMDC	2 h 80°C, 3 h 150°C, 2 h 200°C	177	-	[131]
DGEBA/TMDC	2 h 80°C, 3 h 150°C, 2 h 200°C	172	-	[131]
DGEBA/PACM	80 °C 2 h, 8 h 150 °C, 2 h 200 °C	164	0,61 ± 0,16	[132]
DGEBA/DETDA 80	135°C 3 h, 180°C 3 h	188		[133]
DGEBA/DETDA 80	16 h 120°C, 5 h 180°C	190	0,51±0,03	[134]

4.1.3.2 Härtung mittels Homopolymerisation

Für die Härtung von DGEBA mittels Homopolymerisation wurde 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat (EMIM Ac) als Initiator verwendet (Abbildung 35 und

Tabelle 10). Sowohl die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von 159°C als auch die Bruchzähigkeit K_{IC} mit $0,44 \text{ MPa m}^{1/2}$ sind deutlich geringer als bei den aminisch gehärteten Systemen.

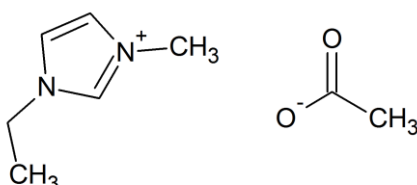


Abbildung 35: Struktur von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM Ac).

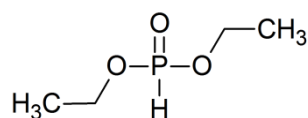
Tabelle 10: Eigenschaften des Harzsystems DGEBA/EMIM Ac.

Harzsystem	Härtungsprogramm	T_G (max. $\tan\delta$) [$^\circ\text{C}$]	K_{IC} [$\text{MPa m}^{1/2}$]	\pm
DGEBA/EMIM Ac	30 min 110°C , 3 h 160°C	159	0,44	0,06

4.1.4 Der Einsatz von Modifiern zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur

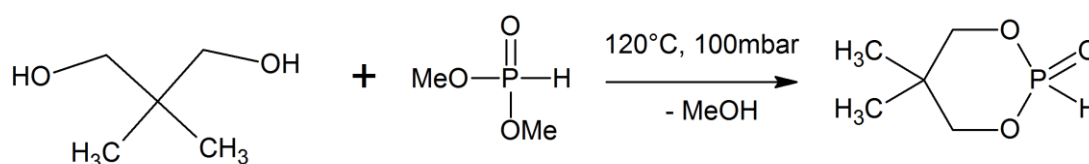
4.1.4.1 Der Vergleich der Wirkung unterschiedlicher Modifier

Als Referenzsysteme wurden DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC gewählt, und als Modifier Diethylphosphit (DEP) und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on (DDPO) eingesetzt (Abbildung 36 und Schema 16). Bei beiden handelt es sich um kommerziell erhältliche Phosphite. DDPO aus Neopentylglykol und Dimethylphosphit durch Umesterung synthetisiert. [135]



DEP

Abbildung 36: Struktur von Diethylphosphit



DDPO

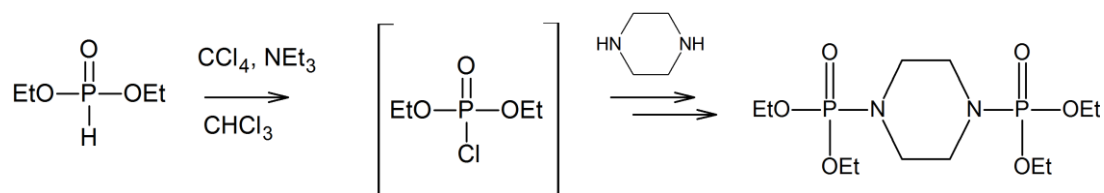
Schema 16: DDPO Darstellung durch Umesterung

Die Tabelle 11 zeigt die resultierenden Eigenschaften von DGEBA/IPDA, welches mit DEP und DDPO modifiziert wurde. Die Modifier bewirken eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) um bis zu 25°C. Eine leichte Absenkung der Bruchzähigkeit ist allerdings die Folge.

Tabelle 11: Eigenschaften von phosphitmodifizierten Epoxidharzmassen

DGEBA/IPDA + Additiv	Nachtemperatur	T_G (max. $\tan\delta$)	K_{Ic} [MPam ^{1/2}]	+	G_{Ic} [J/m ²]	+	E-Modul [MPa]	+
DGEBA/IPDA	nein	154	0,53	0,02	105	3	2735	160
DGEBA/IPDA	ja	164	0,72	0,09	190	31	2695	260
DEP 1 w% P	nein	123	0,56	0,02	101	4	3080	180
(Δ 4,5 w% DEP)								
DEP 1 w% P	ja	192	0,6	0,01	115	4	3185	60
DEP 2 w% P	ja	191	0,63	0,03	114	5	3505	470
(Δ 8,9 w% DEP)								
DDPO 1 w% P	ja	182	0,66	0,03	135	12	3220	176
(Δ 4,9 w% DDPO)								
DDPO 2 w% P	ja	190	0,6	0,03	98	9	3640	163
(Δ 9,7 w% DDPO)								

Zur Überprüfung der Wirkung von Phosphoramidaten als Modifier wurde das Phosphoramidat DEP(Pip)DEP mittels Atherton-Todd-Reaktion aus Diethylphosphit und Piperazin hergestellt (Schema 17). Bei einer Atherton-Todd-Reaktion werden Substanzen mit P-H-Bindung, beispielsweise Dialkylphosphite, mit primären und sekundären Aminen in Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff zu Phosphoramidaten umgesetzt (entsprechende Umsetzungen mit Alkoholen oder Phenolen sind ebenfalls möglich). Dabei wird die reaktive P-H-Bindung des Phosphits durch Oxidation mit Tetrachlorkohlenstoff in das Phosphoroxchlorid-Intermediat überführt. Eine nukleophile Substitution führt zum finalen Produkt. [136-139] Im vorliegenden Fall agiert das Piperazin als Nukleophil, so dass DEP(Pip)DEP als Produkt entsteht.



Schema 17: Atherton-Todd-Synthese von DEP(Pip)DEP aus Diethylphosphit und Piperazin.

Der Modifier DEP(Pip)DEP wurde ebenfalls in DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC getestet. Bei beiden Harzsystemen wurde vor der Nachtemperatur eine T_G -Absenkung auf Grund der Modifizierung beobachtet.

festgestellt. Während der Temperung erhöhte sich die T_G jedoch um über 50°C (Tabelle 12), was auf eine Umesterung zurückzuführen ist. Der Umesterungsschritt nach der Härtung konnte auch mit der DSC-Messung sichtbar gemacht werden, da neben dem Härtungspeak ein zweiter Peak bei Temperaturen >200°C erscheint (Abbildung 37). Dieser Peak ist bei unmodifizierten Systemen nicht vorhanden. Folglich estert DEP-Pip-DEP (2 w% P) um und erhöht dadurch die Netzwerkichte. Es wird eine T_G -Erhöhung beobachtet. Die resultierende T_G ist jedoch kaum höher als die des Reinharzes. Mit einer geringeren Menge des Modifiers (1 w% P) kann die Glasübergangstemperatur des Reinharzes nicht erreicht werden. Der wahrscheinliche Grund ist, dass sich eine P-N-Bindung leichter als eine P-O-Bindung spalten lässt und Piperazin während der Umesterung mit der Epoxidmatrix als eine bessere Abgangsgruppe erweist, als Ethanol. In diesem Fall entsteht ein Phosphonat, der keine Nachvernetzung ermöglicht (Kapitel 3.2.1.4.2). Durch diese Konkurrenzreaktion ist die T_G -Erhöhung während der Nachvernetzung zwar vorhanden, jedoch nicht besonders ausgeprägt.

Tabelle 12: Eigenschaften von DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC mit DEP-Pip-DEP als Additiv.

Härter	Modifier	Anteil [w% P]	Nachtemperung	T_G (max. tan δ) [°C]	K_{IC} [MPam ^{1/2}]	α	G_{IC} [J/m ²]	α	E-Modul [MPa]	α
IPDA	-	-	nein	154	0,53	0,02	105	3	2735	160
IPDA	-	-	ja	164	0,72	0,09	190	31	2695	260
IPDA	DEP-Pip-DEP	2*	nein	117	0,59	0,02	112	6	3100	55
IPDA	DEP-Pip-DEP	2	ja	166	0,69	0,02	140	14	3415	125
DMDC	-	-	nein	161	0,60	0,02	137	11	2625	85
DMDC	-	-	ja	179	0,64	0,03	162	11	2540	130
DMDC	DEP-Pip-DEP	2	nein	124	0,62	0,04	133	15	2880	125
DMDC	DEP-Pip-DEP	2	ja	181	0,57	0,03	106	8	3060	165
DMDC	DEP-Pip-DEP	1*	ja	165	0,67	0,11	167	52	2780	95

* 1 w% P entsprechen 5,8 w% DEP-Pip-DEP; 2 w% P entsprechen 11,6 w% DEP-Pip-DEP

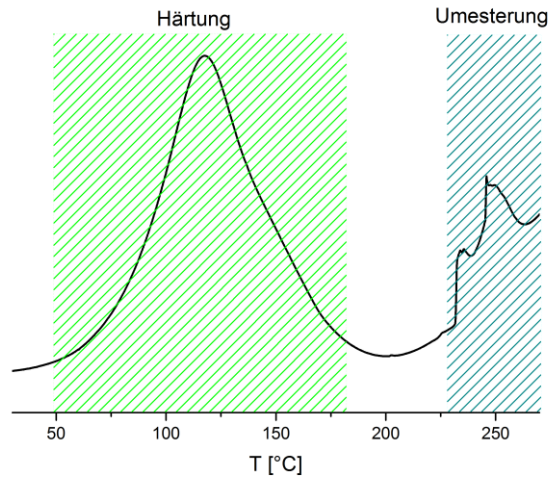


Abbildung 37: DSC-Kurve der Härtung von DGEBA/DMDC/DEP-Pip-DEP (2 w% P).

Vergleicht man die unterschiedlichen Modifier untereinander, so findet man deutliche Unterschiede in den Ergebnissen bei gleichen Phosphoranteilen. DEP und DDPO zeigen eine deutliche Erhöhung bereits bei 1 w% P. DEP-Pip-DEP zeigt sehr geringe Erhöhungen der T_G bei 2 w% P und eine T_G -Absenkung bei 1 w% P. Es muss beachtet werden, dass DEP-Pip-DEP im Gegensatz zu DEP und DDPO zwei Phosphoratome pro Molekül trägt. DEP führt zu höheren Glasübergangstemperaturen bzw. gleichen Glasübergangstemperaturen bei einer besseren Bruchzähigkeit als DDPO.

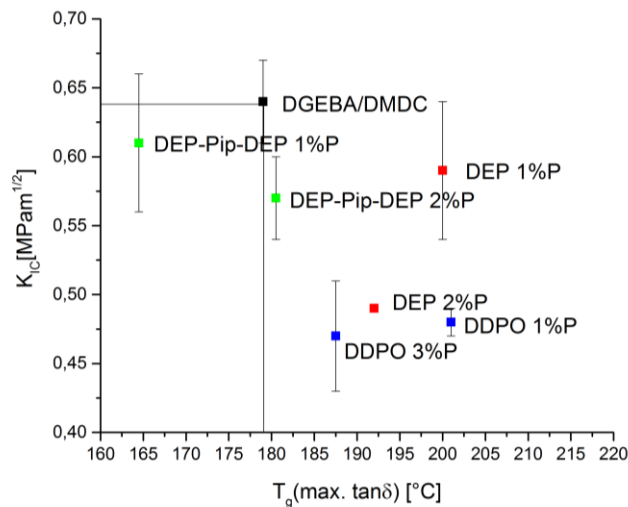


Abbildung 38: Eigenschaften von Harzsystemen DGEBA/DMDC und DGEBA/IPDA mit DEP, DDPO, und DEP(Pip)DEP als Modifier in unterschiedlichen Anteilen.

Neben strukturellen Unterschieden, die bei der Umesterung oder dem Kettenaufbau einen Einfluss auf die Ergebnisse haben, spielen auch die Nebenprodukte der Umesterung eine Rolle. Während bei DEP Ethanol als Nebenprodukt entsteht, bildet sich bei der Umesterung von DDPO Neopentylglykol. Gibt man zur Reaktionsmischung DGEBA/DMDC/DEP zusätzlich Neopentylglykol hinzu, so wird die Härtungsreaktion beschleunigt und der Härtungspeak in der DSC verschiebt sich von 130 $^{\circ}\text{C}$ zu 120 $^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 39). Die Nebenprodukte nehmen also am Härtungsprozess aktiv teil und beeinflussen die Harzsysteme, bevor sie entweichen.

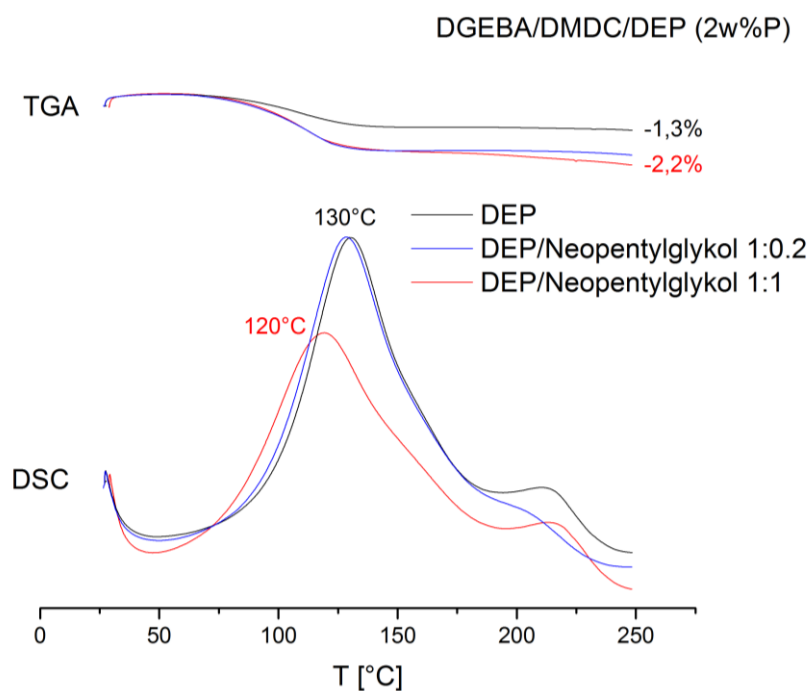
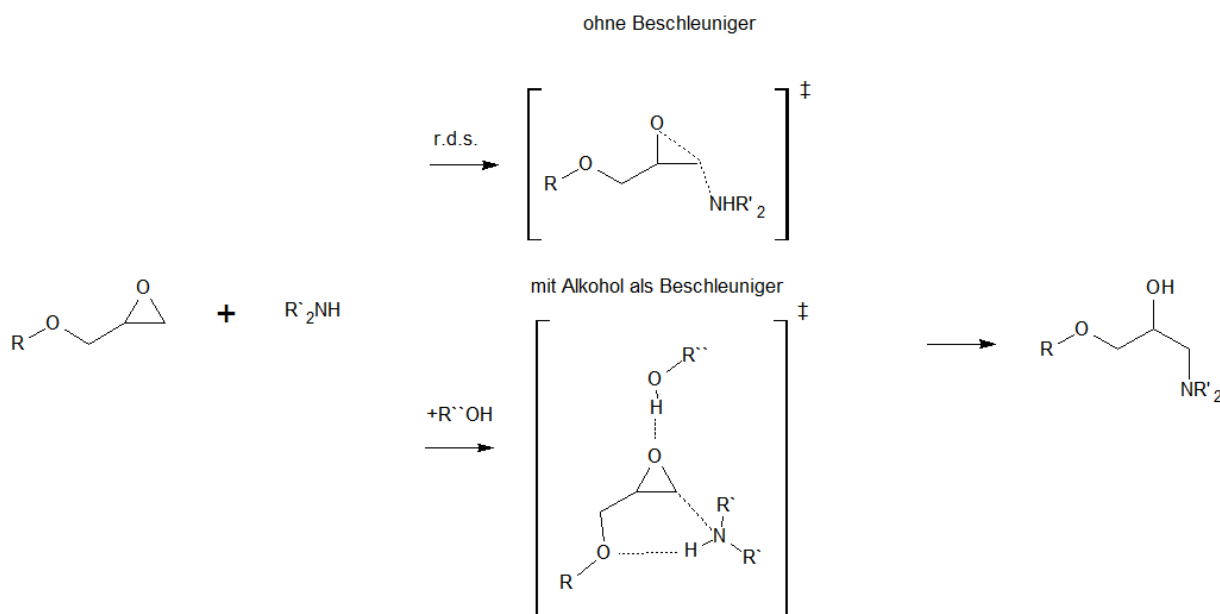


Abbildung 39: DSC- und TGA-Kurven der Härtung von DGEBA/DMDC/DEP mit und ohne Neopentylglykol.

Schema 18 zeigt den möglichen Mechanismus, der zur Beschleunigung der aminischen Härtung durch Alkohole führt. Der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Bildung des Übergangszustands zwischen der Epoxidgruppe und dem Amin. Die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxyl-Gruppe des Alkohols und dem Sauerstoffatom der Epoxidgruppe führt zur Stabilisierung des Übergangszustands. Dies führt zur Beschleunigung der Reaktion. Ausgeprägter ist diese Beschleunigung bei anionischer Epoxidhärtung durch Phenole, wobei der gleiche Mechanismus zu Grunde liegt. [140, 141]



Schema 18: Beschleunigung der aminischen Härtung von Epoxidharzen durch Alkohole [140, 141].

4.1.4.2 Wirkung der phosphorhaltigen Komponenten bei Einsatz verschiedener Härter

Die Wirkung der phosphorhaltigen Komponenten DEP und DDPO wurde mit jeweils 0,5 und 1 w% P in Harzsystemen mit unterschiedlichen Härtern untersucht.

Wirkung der phosphorhaltigen Modifizier bei Härtung des DGEBA-Harzes durch monocyclische aliphatischer Amine

Die Modifizierung des Systems DGEBA/IPDA

Die T_G (max. $\tan\delta$) des Harzsystems DGEBA/IPDA konnte nach Temperung sowohl mit DEP als auch mit DDPO erhöht werden (Abbildung 40). Der größte T_G -Anstieg wurde mit DEP (1 w% P) erreicht. Dabei erhöhte sich die Glasübergangstemperatur von 164 auf 192°C bei gleichzeitiger Absenkung der Bruchzähigkeit von 0,72 auf 0,6 MPam^{1/2}. DDPO (1 w% P) zeigte einen analogen Effekt im geringeren Ausmaß. Halbiert man die Menge der Phosphorkomponente, ist die Erhöhung der Glasübergangstemperatur zwar nicht mehr so stark ausgeprägt, jedoch gibt es keine Verschlechterung der Bruchzähigkeit. So besitzt DGEBA/IPDA/DEP (0,5 w% P) eine T_G (max. $\tan\delta$) von 184°C und einen K_{IC} von 0,76 MPam^{1/2}. Die Übersicht der Werte der getesteten Systeme zeigt die Tabelle 13 (Seite 74).

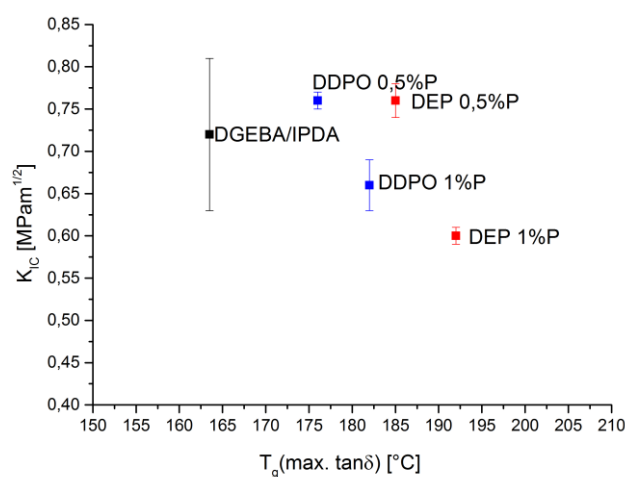


Abbildung 40: Modifizierung des Systems DGEBA/IPDA mit phosphorhaltigen Substanzen.

Die Modifizierung des Systems DGEBA/M-DACH durch phosphorhaltige Substanzen

Eine Erhöhung von T_G (max. $\tan\delta$) wurde für das System DGEBA/M-DACH sowohl mit DEP als auch mit DDPO erreicht (Abbildung 41). Die größte Zunahme um 16°C wurde mit DEP (1 w%) erreicht. Die Bruchzähigkeit sank jedoch um 0,10 MPam^{1/2}. Im Gegensatz zu den DGEBA/IPDA-Proben wurden jedoch keine höheren Glasübergangstemperaturen bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften erzielt werden.

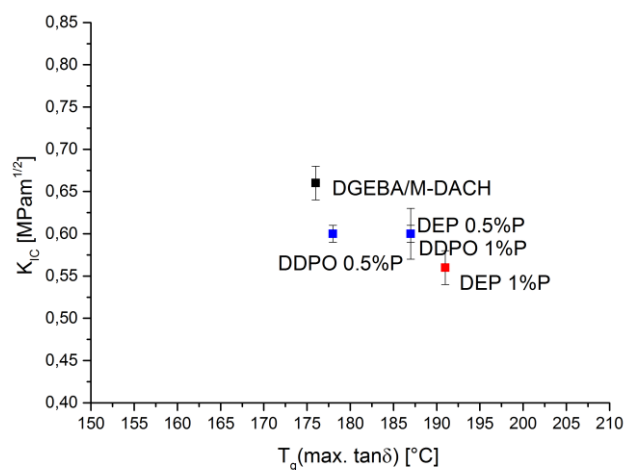


Abbildung 41: Modifizierung von DGEBA/M-DACH.

Die Modifizierung des Systems DGEBA/1,2-DACH durch Phosphite

Im Gegensatz zu den Harzsystemen DGEBA/IPDA und DGEBA/M-DACH konnte die Glasübergangstemperatur von DGEBA/1,2-DACH weder mit DEP noch mit DDPO verbessert werden (Abbildung 42).

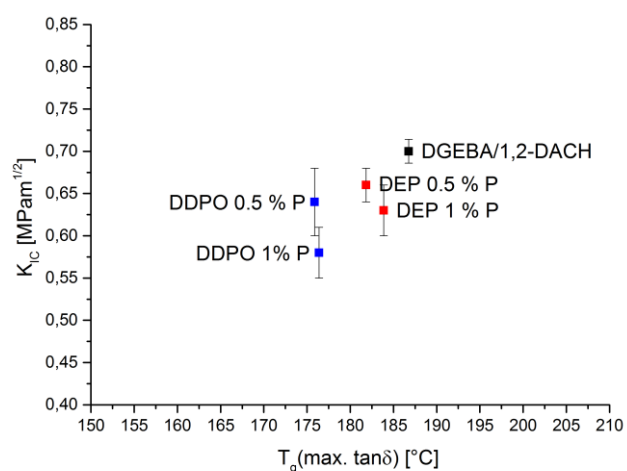


Abbildung 42: Modifizierung des Systems DGEBA/1,2-DACH mit phosphorhaltigen Substanzen.

Modifizierende Wirkung phosphororganischer Verbindungen bei Einsatz bicyclischer aliphatischer Amine als Härter

Wirkung phosphororganischer Verbindungen im System DGEBA/DMDC

Im Harzsystem DGEBA/DMDC bewirken die beiden Phosphite DEP und DDPO bei unterschiedlichen Anteilen einen starken Effekt auf die Glasübergangstemperatur T_g (max. $\tan\delta$) (Abbildung 43). Die höchste Glasübergangstemperatur wurde mit DDPO (1 w% P) erreicht. Das System DGEBA/DMDC/DDPO (1 w% P) besitzt mit 203°C die höchste T_g (max. $\tan\delta$), die mit modifizierten, durch aliphatische Amine gehärteten DGEBA-Harzen erreicht werden konnte. Jedoch besitzt dieses System mit $K_{IC}=0,48$ MPam^{1/2} auch eine der geringsten Bruchzähigkeiten unter den getesteten

Systemen. Der Modifier DEP (0,5 w% P) eignet sich besser für dieses System, da eine ähnlich stark ausgeprägte T_G -Erhöhung (auf 199°C) ohne Einfluss auf die Bruchzähigkeit erfolgt ($K_{IC} = 0,65 \text{ MPam}^{1/2}$).

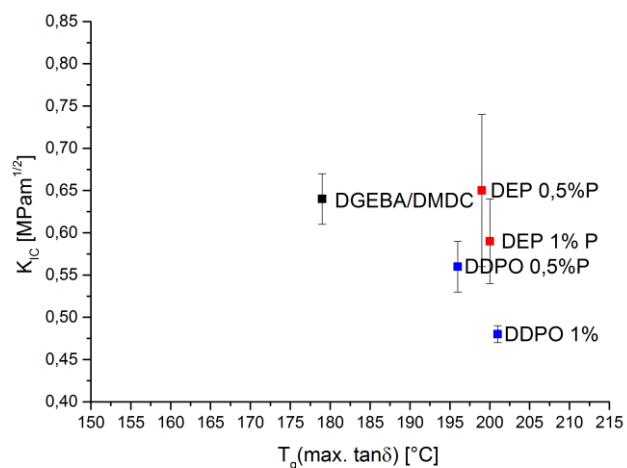


Abbildung 43: Modifizierung des Systems DGEBA/DMDC durch phosphororganische Verbindungen.

Modifizierung des Systems DGEBA/TMDC durch Phosphite

Der Härter TMDC gehört wie DMDC zu den aliphatischen Aminen. Trotzdem ist DGEBA/TMDC ein deutlich trägeres System, so dass es bei gleicher Temperatur viel längere Härtingszeiten erfordert. Sowohl DEP als auch DDPO (je 0,5 und 1 w% P) führen zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_G (max. tan δ) um 15°C, die jedoch mit einer Absenkung der Bruchzähigkeit verbunden ist (Abbildung 44).

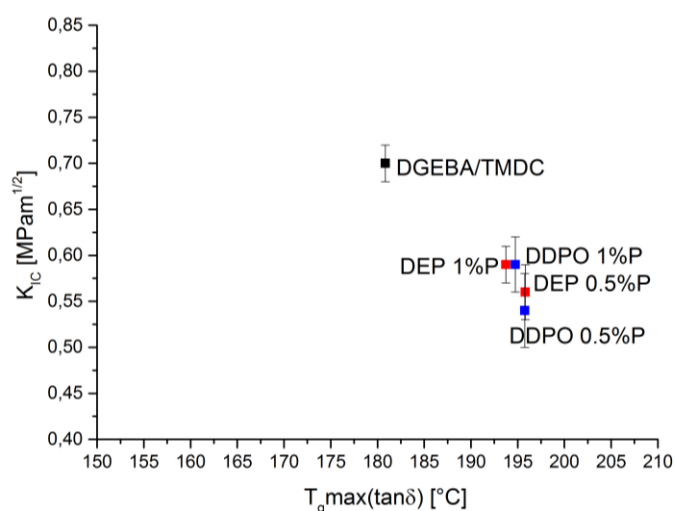


Abbildung 44: Modifizierung des Systems DGEBA/TMDC durch Phosphite.

Modifizierung der Systeme DGEBA/PACM20 und DGEBA/DC durch Phosphite

Obwohl sich PACM20 und DC lediglich im cis/trans-Isomerenverhältnis unterscheiden, führen sie zu unterschiedlichen Ergebnissen (Abbildung 45 und Abbildung 46). Auf Grund seines festen Aggregatzustandes lässt sich DC verarbeiten. So konnten aufgrund der hohen Viskosität der Formulierung und einer hohen Exothermie keine Proben von DGEBA/DC/DDPO hergestellt werden. Trotzdem wurde mit dem System DGEBA/DC/DEP (1 w% P) eine der höchsten Werte von T_g (max. $\tan\delta$) erreicht (198°C). Analog dazu lieferte DEP bei 1 w% P auch für das System DGEBA/PACM 20 den höchsten Wert.

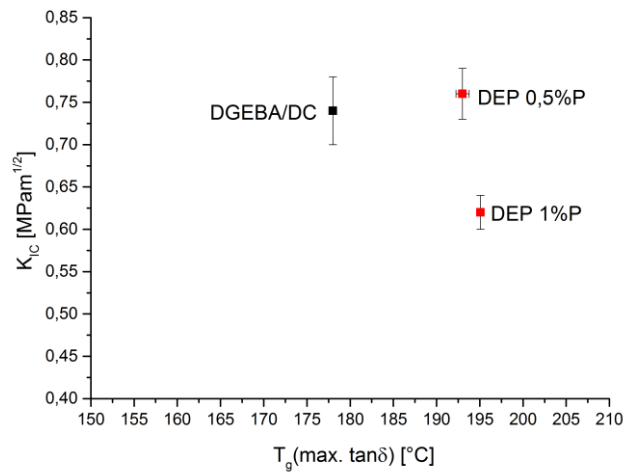


Abbildung 45: Modifizierung von DGEBA/DC durch Phosphite.

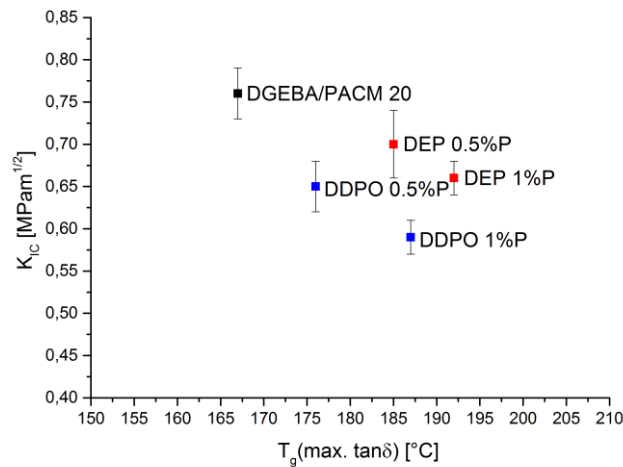


Abbildung 46: Modifizierung von DGEBA/PACM20 durch Phosphite.

Modifizierende Wirkung der Phosphite bei Einsatz aromatischer Amine als Härter

Modifizierung des Systems DGEBA/DETDA 80 durch Phosphite

Im Vergleich zu den aliphatischen Härtern ist erreichte Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) der Reinharzmischung beim System DGEBA/DETDA 80 mit 195°C sehr hoch. Demensprechend liefern die modifizierten Proben bei diesem System die höchsten T_G -Werte (Abbildung 47 und Abbildung 48). So liegt T_G (max. $\tan\delta$) von DGEBA/DETDA 80/DDPO (1 w% P) bei 212°C, allerdings mit einer geringen Bruchzähigkeit von 0,47 MPam^{1/2}. Alle getesteten Modifier erhöhten die Glasübergangstemperatur, verschlechterten jedoch die mechanischen Eigenschaften.

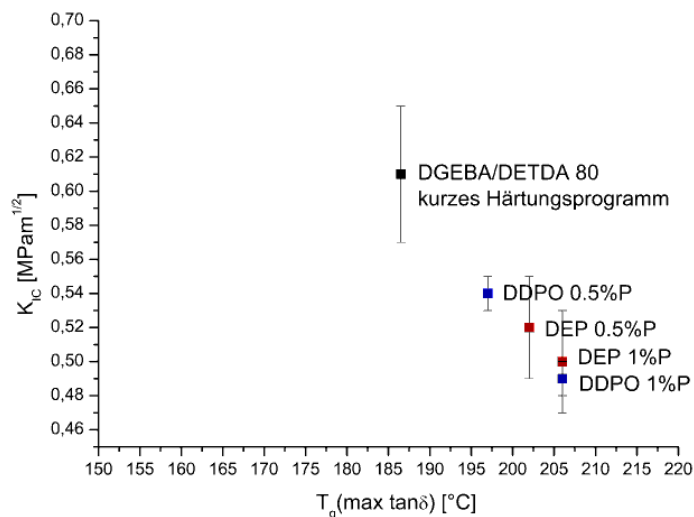


Abbildung 47: Modifizierung von DGEBA/DETDA 80 durch phosphororganische Verbindungen bei einem kurzen Härtingsprogramm.

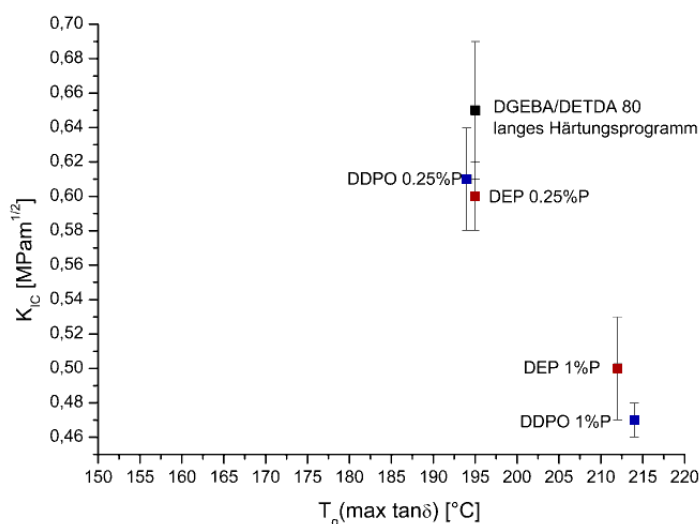


Abbildung 48: Modifizierung von DGEBA/DETDA 80 durch phosphororganische Verbindungen bei einem langen Härtingsprogramm.

Tabelle 13: Übersicht zu ausgewählten mit DEP bzw. DDPO modifizierten Harzsystemen und ihren Materialparametern.

DGEBA+Härter	Additiv	Menge	T _G (max. tanδ)	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±	G _{IC} [J/m ²]	±	E-Modul [MPa]	±
IPDA	-		164	0,72	0,09	190	31	2695	260
IPDA	DEP	1 w% P (± 4,5 w% DEP)	192	0,60	0,01	115	4	3185	60
IPDA	DDPO	1 w% P (± 4,8 w% DDPO)	183	0,66	0,03	135	12	3220	176
IPDA	DDPO	0,25 w% P (± 1,2 w% DDPO)	173	0,74	0,02	171	14	3195	100
IPDA	DEP	0,25 w% P (± 1,1 w% DEP)	178	0,75	0,03	196	17	2895	450
IPDA	DDPO	0,5 w% P (± 2,4 w% DDPO)	176	0,76	0,01	177	9	3280	100
IPDA	DEP	0,5 w% P (± 2,2 w% DEP)	184	0,76	0,02	185	9	3030	50
DMDC	-		179	0,64	0,03	162	11	2540	130
DMDC	DDPO	1 w% P	203	0,48	0,01	77	3	2990	20
DMDC	DDPO	0,1 w% P	186	0,69	0,07	171	25	2814	217
DMDC	DEP	1 w% P	200	0,59	0,05	110	13	3144	245
DMDC	DEP	0,5 w% P	199	0,65	0,09	134	28	3220	292
DMDC	DEP	0,1 w% P	187	0,72	0,03	186	13	2774	92
DMDC	DDPO	0,5 w% P	196	0,56	0,03	102	9	3045	90
DMDC	DDPO	0,25 w% P	189	0,65	0,04	138	10	3130	330
DMDC	DEP	0,25 w% P	193	0,64	0,03	148	17	2810	95
PACM 20	-		168	0,76	0,03	234	30	2515	130
PACM 20	DEP	1% P	192	0,66	0,02	148	10	2995	160
PACM 20	DEP	0,5% P	185	0,70	0,04	178	17	2740	75
PACM 20	DDPO	1% P	187	0,59	0,02	114	5	3021	211
PACM 20	DDPO	0,5% P	176	0,65	0,03	152	5	2892	104
DETA 80 a)	-		187	0,61	0,04	166	33	2470	135
DETA 80 a)	DEP	1% P	206	0,50	0,03	93	7	2710	100
DETA 80 a)	DEP	0,5% P	202	0,52	0,03	103	10	2641	103
DETA 80 a)	DDPO	1 w% P	206	0,49	0,01	77	2	3066	126
DETA 80 a)	DDPO	0,5 w% P	197	0,54	0,01	107	7	2752	68
DETA 80 b)	-		195	0,65	0,04	167	23	2545	95
DETA 80 b)	DDPO	0,25 w% P	194	0,61	0,03	130	13	2860	35
DETA 80 b)	DEP	0,25 w% P	195	0,60	0,02	135	7	2700	55
DETA 80 b)	DDPO	1 w% P	214	0,47	0,01	73	5	3040	80
DETA 80 b)	DEP	1 w% P	212	0,50	0,03	78	12	3235	260

Fortsetzung auf S. 76

Fortsetzung von Tabelle 13:

DGEBA+ Härter	Additiv	Menge	T _G (max. tanδ)	K _{IC} [MPam ^{3/2}]	±	G _{IC} [J/m ²]	±	E-Modul [MPa]	DGEBA+Härter
DC	-		178	0,74	0,04	225	19	2449	48
DC	DEP	1,0 w% P	198	0,62	0,02	128	7	2968	85
DC	DEP	0,5 w% P	193	0,76	0,03	207	13	2780	56
M-DACH	-		175	0,66	0,02	151	7	2857	46
M-DACH	DEP	1,0 w% P	191	0,56	0,02	99	4	3184	89
M-DACH	DEP	0,5 w% P	187	0,60	0,01	123	12	2985	201
M-DACH	DDPO	1,0 w% P	187	0,60	0,03	114	11	3146	80
M-DACH	DDPO	0,5 w% P	178	0,60	0,01	116	3	3102	75
1,2-DACH	-		187	0,70	0,01	165	10	2981	142
1,2-DACH	DEP	1,0 w% P	184	0,63	0,03	108	57	3063	108
1,2-DACH	DEP	0,5 w% P	182	0,66	0,02	148	4	2960	90
1,2-DACH	DDPO	1,0 w% P	176	0,58	0,03	108	10	3135	89
1,2-DACH	DDPO	0,5 w% P	176	0,64	0,04	131	14	3181	142
TMDC	-		181	0,70	0,02	168	9	2965	50
TMDC	DEP	1 w% P	194	0,59	0,02	106	8	3305	300
TMDC	DEP	0,5 w% P	196	0,56	0,03	105	8	3020	140
TMDC	DDPO	1 w% P	195	0,59	0,03	97	13	3650	415
TMDC	DDPO	0,5 w% P	196	0,54	0,04	100	10	2985	230

a) 80°C 1 h, 150°C 3 h, (200°C 1 h); b) 80°C 30 min, 120° 30 min, 5 h 150°C, (200°C 1 h)

Die Tabelle 13 zeigt die Übersicht der Eigenschaften der getesteten DGEBA-Harzsysteme mit unterschiedlichen Härtern mit und ohne Verwendung von DEP und DDPO als Modifier. Neben der bereits ausführlich diskutierten Erhöhung der Glasübergangstemperatur während der Nachvernetzung ist auch eine Erhöhung des E-Moduls messbar. Trotz der hohen Standardabweichung der Messwerte, ist ein deutlicher Trend zu erkennen, dass mit steigendem Vernetzungsgrad (hoher Glasübergangstemperatur) ein hoher E-Modul vorhanden ist. Beispielsweise steigt der E-Modul beim Harzsystem DGEBA/IPDA von 2700 auf 3200 MPa unter Verwendung von DEP (1 w% P), während sich die Glasübergangstemperatur von 164 auf 192°C erhöht. Das Harzsystem DGEBA/DMDC (T_G = 179°C und E-Modul = 2540 MPa) weist bei Verwendung von DEP (1 w% P) eine Erhöhung der Werte auf 200°C und 3150 MPa auf. Auch bei den restlichen Harzsystemen ist die Steigung des E-Moduls analog zur Glasübergangstemperatur zu erkennen.

Tabelle 14: Auswahl der besten Formulierungen für jedes Harzsystem und Vergleich von deren Materialparametern mit den Referenzsystemen.

Härterssystem DGEBA/Härter	Eigenschaften Reinharz	System mit höchster T_G	System mit höchster T_G und Bruchzähigkeit
IPDA	T_G (max. $\tan\delta$) = 163°C K_{IC} = 0,72 MPa m ^{1/2}	DEP 1 w% P +29°C -0,12 MPa m ^{1/2}	DEP 0,5 w% P +22°C +0,04 MPa m ^{1/2}
DMDC	T_G (max. $\tan\delta$) = 179°C K_{IC} = 0,64 MPa m ^{1/2}	DDPO 1 w% P +22°C -0,16 MPa m ^{1/2}	DEP 0,5 w% P +20°C +0,01 MPa m ^{1/2}
TMDC	T_G (max. $\tan\delta$) = 181°C K_{IC} = 0,7 MPa m ^{1/2}	DDPO 1 w% P +14°C -0,11 MPa m ^{1/2}	DEP 0,5 w% P +15°C -0,11 MPa m ^{1/2}
M-DACH	T_G (max. $\tan\delta$) = 175°C K_{IC} = 0,66 MPa m ^{1/2}	DEP 1 w% P +16°C -0,1 MPa m ^{1/2}	DEP 0,5 w% P DDPO 1 w% P +11°C -0,06 MPa m ^{1/2}
1,2-DACH	T_G (max. $\tan\delta$) = 187°C K_{IC} = 0,70 MPa m ^{1/2}	Reinharz	Reinharz
DC (DDPO nicht möglich)	T_G (max. $\tan\delta$) = 178°C K_{IC} = 0,74 MPa m ^{1/2}	DEP 1 w% P +20°C -0,12 MPa m ^{1/2}	DEP 0,5 w% P +15°C +0,02 MPa m ^{1/2}
PACM 20	T_G (max. $\tan\delta$) = 167°C K_{IC} = 0,76 MPa m ^{1/2}	DEP 1 w% P +25°C -0,1 MPa m ^{1/2}	DEP 0,5 w% P +18°C -0,06 MPa m ^{1/2}
DETD 80 (Härtung a))	T_G (max. $\tan\delta$) = 186°C K_{IC} = 0,61 MPa m ^{1/2}	DEP 1 w% P +20°C -0,11 MPa m ^{1/2}	-

Betrachtet man die erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 14), so fällt trotz der Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen auf, dass die größte Erhöhung von T_G (max. $\tan\delta$) mit einer hohen Menge der Phosphorkomponente erreicht wurde. So wurden mit DEP (1 w% P) T_G -Erhöhungen von über 20°C erzielt. Die Bruchzähigkeit sank dabei jedoch deutlich ab. Bei halbierten Additivmengen (0.5 w% P) wurde in vielen Fällen gleichbleibende Bruchzähigkeit bei moderat erhöhten Glasübergangstemperaturen erhalten.

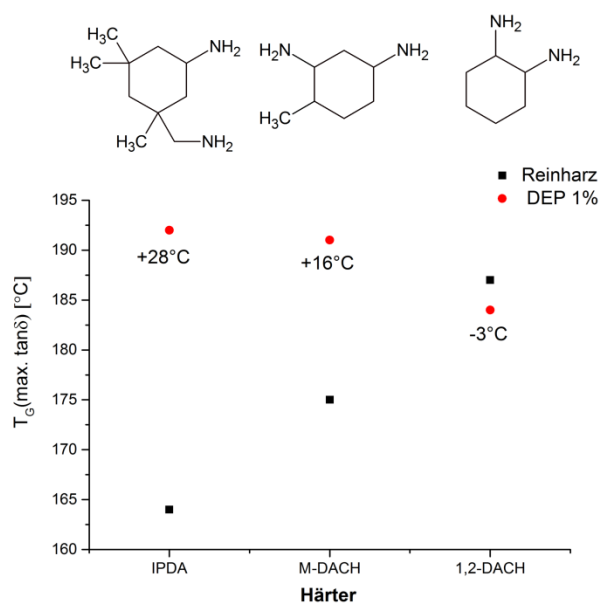


Abbildung 49: T_g -erhöhende Wirkung von DEP (1 w% P) bei Anwendung monocyclischer aminischer Härter.

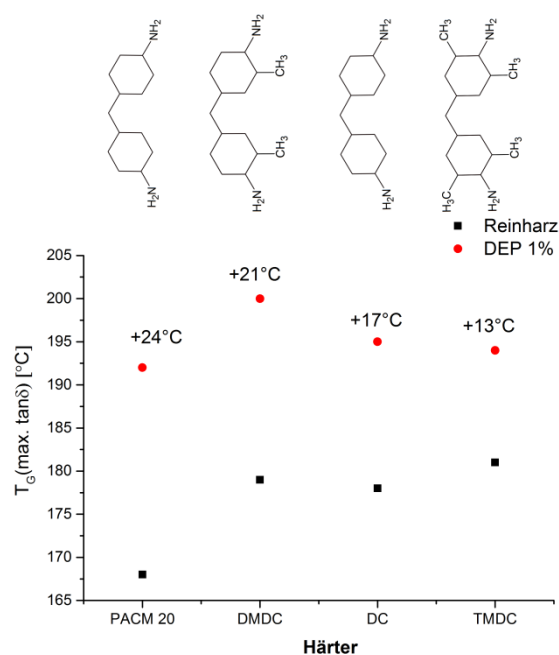


Abbildung 50: T_g -erhöhende Wirkung von DEP (1 w% P) bei Anwendung cyclischer, verbrückter aminischer Härter.

Eine anschauliche Erklärung, weshalb die Modifier bei manchen Systemen einen hohen und bei anderen keinen Effekt hervorrufen zeigt Abbildung 49. Härter mit ähnlicher Struktur führen zu ähnlichen Epoxidharznetzwerken, die sich jedoch in der Netzwerkdicke unterscheiden. Dies sorgt für unterschiedliche Glasübergangstemperaturen. Dieser Effekt wird durch die zusätzliche Nachvernetzung mit Phosphiten ausgeglichen. Das Harzsystem DGEBA/1,2-DACH hat eine vergleichsweise hohe Glasübergangstemperatur (187°C) und somit eine Netzwerkdicke, die durch die Nachvernetzung nicht mehr erhöht wird. Im Gegensatz dazu hat das Harzsystem DGEBA/IPDA eine geringe Glasübergangstemperatur (163°C), die durch die Nachvernetzung mit DEP (1%P)

deutlich gesteigert wird (+28°C). Die resultierende T_G ist mit dem Harzsystem DGEBA/1,2-DACH vergleichbar. Die Glasübergangstemperatur vom Reinharzsystem DGEBA/M-DACH (175°C) liegt zwischen DGEBA/1,2-DACH und DGEBA/IPDA. Der Effekt der Erhöhung der Glasübergangstemperatur (+16°C) durch Nachvernetzung ist nicht so stark wie beim Harzsystem DGEBA/IPDA. Auch hier ist die resultierende T_G auf dem Niveau der beiden anderen Systeme, da die höchstmögliche Netzwerkdicke für dieses System unter diesen Härtingsbedingungen erreicht wurde.

Diese Beobachtung wird auch durch die Ergebnisse von Epoxidharzsystemen mit cyclischen verbrückten aminischen Härtern mit DEP (1%P) als Modifier bestätigt (Abbildung 50). Auch hier weisen die Härter ähnliche Strukturen auf, so dass die resultierende Epoxidharzmasse lediglich in der Netzwerkdicke unterscheidet. Je geringer die Glasübergangstemperatur eines Reinharzes ist, desto höher ist die T_G -Erhöhung nach der Modifizierung. So wurde die höchste T_G -Erhöhung von +24°C für das System DGEBA/PACM20 mit der niedrigsten T_G des Reinharzes (167°C) erhalten. Die niedrigste T_G -Erhöhung von +13°C wurde mit dem Harzsystem DGEBA/TMDC erhalten, welches die höchste T_G (180°C) als Reinharz aufwies. Dieser Trend konnte für alle Modifier festgestellt werden (Abbildung 51).

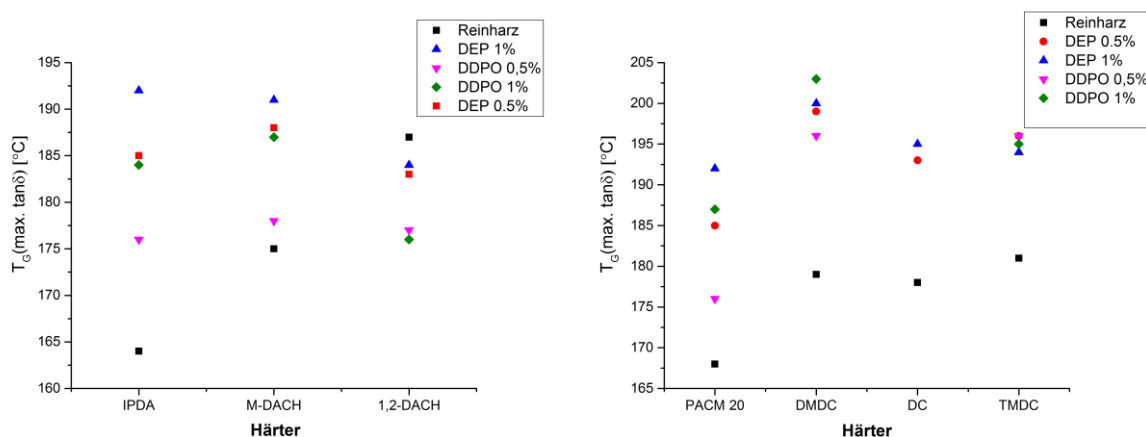


Abbildung 51: Einfluss von DEP und DDPO auf die T_G (max. $\tan\delta$) von DGEBA-Harzsystemen, die mit monocyclischen bzw. bicyclischen Aminen gehärtet wurden.

Die Erhöhung des E-Moduls weist einen ähnlichen Zusammenhang auf. Das Harzsystem DGEBA/IPDA besitzt von den drei genannten monocyclischen Systemen der geringsten E-Modul von 2700 MPa und weist die größte Erhöhung durch Nachvernetzung mit DEP (1 w%) auf. Der Wert steigt dabei auf 3200 MPa. Das Harzsystem DGEBA/M-DACH hat einen höheren E-Modul des Reinharzes (2900 MPa), der durch die Modifizierung auf 3200 MPa erhöht werden kann. Die niedrigste Erhöhung des E-Moduls wurde für das Harzsystem DGEBA/1,2-DACH von 2900 auf 3100 MPa gemessen. Alle drei Systeme erreichen ein Niveau des E-Moduls nach der Nachvernetzung unter Verwendung von DEP, auch wenn sie unterschiedliche Werte im Reinharz aufwiesen.

Auch für andere Systeme wie für Harzsysteme mit verbrückten cyclischen Härtern wurden analoge Beobachtungen gemacht. Wegen der relativ hohen Standardabweichungen lassen sich die Messwerte jedoch nur als ein Trend verzeichnen.

4.1.4.3 Mengenabhängigkeit

Wie bereits für Harzsysteme DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC beschrieben wurde, steigt mit der Erhöhung des Phosphitanteils die Glasübergangstemperatur des Harzsystems. Jedoch kann dieser nicht beliebig erhöht werden, da bei zu hohen Anteilen die Phosphite nicht mehr ins Netzwerk eingebunden werden, sondern als Weichmacher wirken. Die Glasübergangstemperatur erhöht sich somit mit steigender Phosphitmenge, durchschreitet ein Maximum (je nach Harzsystem ca. 2-3 w% P) und sinkt wieder ab. [91] In diesem Kapitel werden Glasübergangstemperaturen von Harzsystemen in Abhängigkeit von der Bruchzähigkeit untersucht. Harzsysteme, die den Phosphoranteil von 3% übersteigen, wurden aus diesem Grund nicht untersucht.

Am Beispiel des Harzsystems DGEBA/IPDA ist deutlich zu erkennen, dass eine vergleichsweise hohe Modifiziermenge wie 2 w% P DDPO und 1 w% P DEP die höchste Erhöhung von T_G (max. $\tan\delta$) hervorruft, allerdings verbunden mit einer Verschlechterung der mechanischen Parameter. Deshalb eignen sich geringere Mengen der phosphorhaltigen Modifier viel besser zur Optimierung des

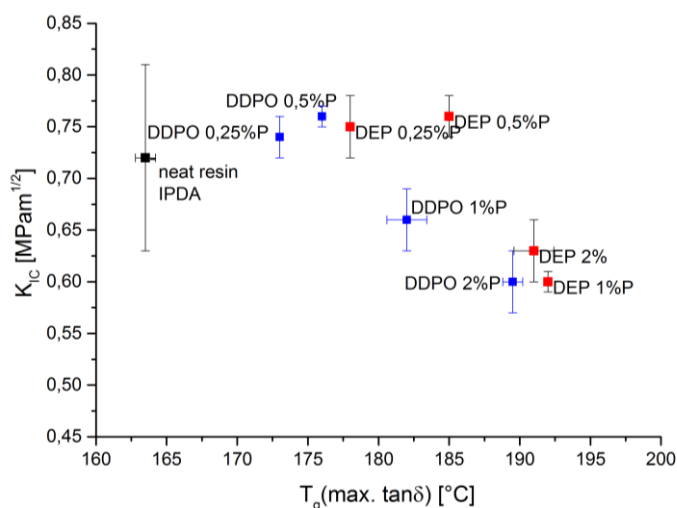


Abbildung 52: Eigenschaften von des Harzsystems DGEBA/IPDA mit DEP und DDPO als Modifier.

Harzsystems, da trotz einer T_G -Erhöhung die mechanischen Eigenschaften nicht verschlechtert werden (Abbildung 52). Ausgehend von den guten Werten, die bereits mit geringen Mengen der Phosphite erhalten worden waren (Kapitel 4.1.4.1), wurde die Modifiziermenge weiter reduziert. Sehr deutlich ist der Vorteil geringerer Additivmengen am Parameter K_{IC} zu erkennen (Abbildung 52): Während Mengen von 1 und 2 w% P zur K_{IC} -Absenkung, eignen sich geringere Mengen von DEP als auch von DDPO (0,25 und 0,5 w% P) hervorragend zur Optimierung des Systems.

Der gleiche Effekt wurde beim Harzsystem DGEBA/DMDC festgestellt (Abbildung 53). Es wurden Modifiziermengen von 0,1 bis 3 w% P getestet. Sowohl für DDPO als auch für DEP wurde ein Maximum der Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) bei 1 w% P festgestellt. Schon geringe Mengen reichen aus, um eine deutliche Erhöhung der T_G zu erreichen, die mit weiterer Zugabe des Modifiers zunächst stetig ansteigt. Ist das Maximum der Glasübergangstemperatur erreicht, sinkt die T_G mit steigender Additivmenge jedoch wieder ab. Dies ist damit zu erklären, dass ab einer optimalen Konzentration die Phosphorverbindungen keine weitere Nachvernetzung bewirken können, im System nicht mehr angebonden werden und somit als Weichmacher wirken. Betrachtet man zusätzlich die Bruchzähigkeit, so wurden mit den kleinsten Mengen die besten Eigenschaften erzielt.

Ein DGEBA/DMDC-Harzsystem mit bemerkenswerten Eigenschaften wurde mit DEP (0,1 w% P) erhalten, mit T_g (max. $\tan\delta$) = 187°C und $K_{IC} = 0,72 \text{ MPam}^{1/2}$. Dieses System erreicht beinahe die Zielvorgaben.

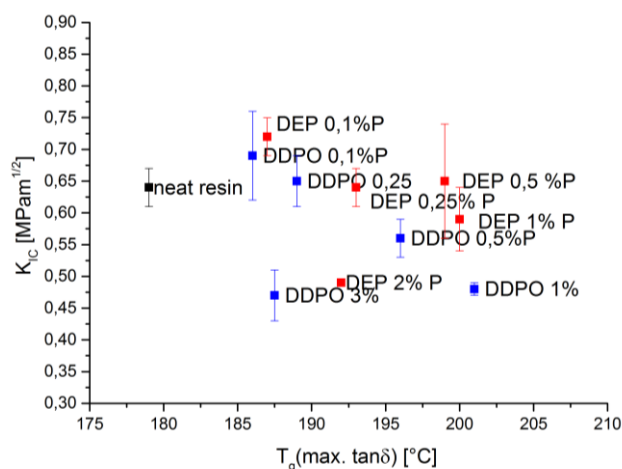
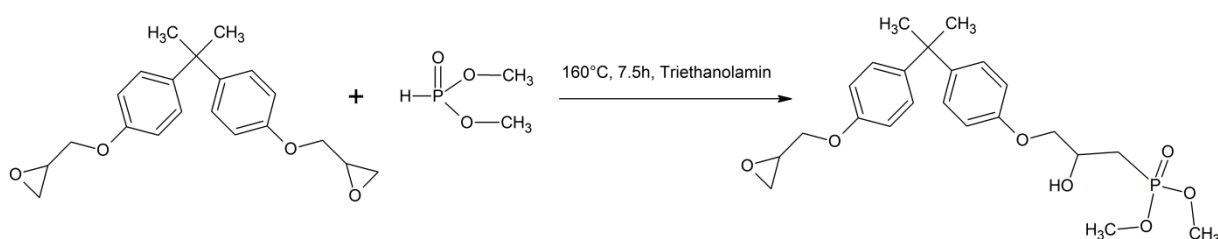


Abbildung 53: Eigenschaften von des Harzsystems DGEBA/DMDC mit DEP und DDPO als Modifier.

4.1.4.4 Mechanismus der Nachvernetzung und Verknüpfung von DGEBA mit DMP

Ein in der Literatur [142] bekanntes Addukt aus DGEBA und DMP wurde gemäß der Vorschrift synthetisiert, um dieses mit der Harzformulierung zu vergleichen, bei welcher DGEBA und DMP als Einzelkomponenten zum Einsatz kamen. Hierzu wurden DGEBA und DMP (100:7 Gewichtsteile) bei 160°C 7.5 h in Gegenwart des Katalysators Triethanolamin (0,1 w%) umgesetzt. Ein Syntheseversuch ohne den Katalysator Triethanolamin führte zu keinem Umsatz. Der Reaktionsverlauf wurde mittels NMR-Spektroskopie überprüft, bis der gewünschte Umsatz (88% DMP bzw. 1,7 w% P) erreicht wurde. Das restliche DMP wurde destillativ entfernt.



Schema 19: Synthese des Addukts von DGEBA und DMP. [140]

Durch die Addition des Phosphits und die Oxirangruppe entsteht ein Harz, das ein höheres Epoxyäquivalent EEW als DGEBA aufweist. Durch Titration wurde bestimmt, dass das EEW von 190 g/mol auf 233 g/mol ansteigt.

Um den Einfluss der Härtermenge auszuschließen wurden zwei Harzformulierungen mit dem Addukt und DMDC getestet. Zum einen wurde DMDC stöchiometrisch bezogen zum DGEBA bezogen auf das EEW (233 g/mol) eingesetzt. Zum anderen im Überschuss, was jedoch stöchiometrisch dem ursprünglichen EEW entspricht und somit aus Vergleichsgründen identisch mit der Menge von DMDC ist, die in der Harzformulierung der Einzelkomponenten eingesetzt wurde.

Es wurden insgesamt vier Formulierungen getestet: das Reinharz, das Addukt mit DMDC in zwei verschiedenen Verhältnissen und die Harzformulierung DGEBA/DMDC/DMP (Tabelle 15). Der Phosphoranteil blieb bei allen Formulierungen gleich (1,7 w% P bezogen auf das Epoxid), und das Standardhärtungsprogramm wurde beibehalten. Es wurde die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) vor und nach dem Tempern (200°C) mittels DMA bestimmt. Vor dem Tempern wurde mit allen modifizierten Formulierungen **(b-d)** eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) als mit dem Reinharz erreicht. Mit dem Addukt wurde ein Anstieg um 27°C erzielt, mit DGEBA/DMP eine Erhöhung um 20°C. Jedoch erhöht das Tempern auch die T_G (max. $\tan\delta$) des Reinharzes, so dass ein Unterschied von nur noch 11°C zur stöchiometrischen Adduktformulierung **b)** nach dem Tempern besteht. Die Formulierung mit den einzelnen Komponenten DGEBA/DMDC/DMP hat eine T_G (max. $\tan\delta$) von 180°C vor dem Tempern, was deutlich über der T_G vom Reinharz liegt. Durch das Tempern erhöht sich die T_G kaum.

Um die Unterschiede zwischen den beiden Systemen besser zu bewerten, wurde zudem ein Härtungszyklus getestet, bei dem höhere Temperaturen angewendet wurden (bis 215°C). Auch hier zeigen die Adduktformulierungen vor dem Tempern höhere Werte von T_G (max. $\tan\delta$) als beim System DGEBA/DMDC/DMP (siehe Tabelle 16). Nach dem Tempern sind jedoch alle Werte von T_G (max. $\tan\delta$) der phosphorhaltigen Formulierungen auf einem ähnlichen Niveau, welches oberhalb demjenigen des Reinharzes liegt.

Tabelle 15: Vergleich der Glasübergangstemperaturen von DGEBA/DMDC/DMP und DGEBA_DMP Addukt/DMDC bei niedrigen Härtungstemperaturen.

Formulierung	Phosphoranteil	Härtungsprogramm	T _G (max. tanδ) vor dem Tempern	T _G (max. tanδ) nach dem Tempern
a) DGEBA +DMDC	0		160	179
b) Addukt +DMDC stöchiometrisch	1,7 w% P (bezogen auf das Harz)	30 min 90°C	187	190
c) Addukt + DMDC im Überschuss	1,7 w% P (bezogen auf das Harz)	30 min 150°C 3 h 160°C	181	187
d) DGEBA, DMDC, DMP	1,7 w% P* (bezogen auf das Harz)	Nachttempern: 1 h 200°C	180	181

*1,3 w% P bezogen auf Harz+Härter

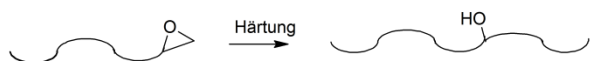
Tabelle 16: Vergleich der Glasübergangstemperaturen von DGEBA/DMDC/DMP und DGEBA_DMP Addukt/DMDC bei hohen Härtungstemperaturen.

Formulierung	Phosphoranteil	Härtungsprogramm	T _G (max. tanδ) vor dem Tempern	T _G (max. tanδ) nach dem Tempern
a) DGEBA+DMDC	0		176	184
b) Addukt +DMDC stöchiometrisch	1.7 w% P* (bezogen auf das Harz)		190	195
c) Addukt + DMDC im Überschuss	1,7 w% P* (bezogen auf das Harz)	20 min 90°C 30 min 150°C 60 min 200°C	190	197
d) DGEBA, DMDC, DMP	1,7 w% P* (bezogen auf das Harz)	Nachttempern: 100 min 215°C	184	193

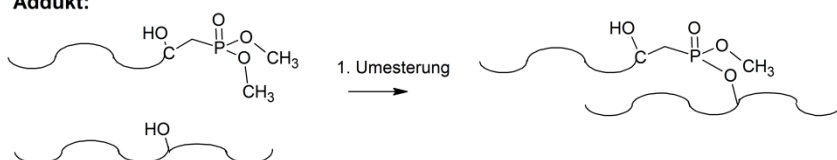
Diese Ergebnisse zeigen, dass das Addukt bereits bei niedrigen Härtungstemperaturen eine deutlich höhere T_G (max. $\tan\delta$) als das Reinharz erreicht. Das aus den Einzelkomponenten bestehende Harzsystem erreicht bei hohen Härtungstemperaturen ein ähnliches Niveau. Bei niedrigen Temperaturen liegt die T_G (max. $\tan\delta$) jedoch niedriger als beim Addukt, auch wenn die T_G im Vergleich zum Reinharz sowohl vor als auch nach dem Härten deutlich übertroffen wurde.

Wie bereits beschrieben wurde, basiert die T_G -Erhöhung von phosphorhaltigen Systemen auf der Umesterung von OH-Gruppen, die beim Härtungsprozess (Aminaddition) aus den Epoxidgruppen entstehen, mit der Estergruppe des jeweiligen Phosphits. Dieser Schritt benötigt hohe Temperaturen, was durch Methanolbildung während des Nachtemperns bewiesen wurde. [91] Demnach dürfte es keinen Unterschied zwischen den beiden Systemen bei niedrigen Temperaturen geben. Jedoch erreicht die Adduktformulierung eine hohe T_G (max. $\tan\delta$) bereits bei moderaten Temperaturen. Eine Erklärung bietet der folgende Mechanismus, der auf einer Umesterung der ersten Methoxygruppe, die eine geringe Aktivierungsenergie erfordert, basiert.

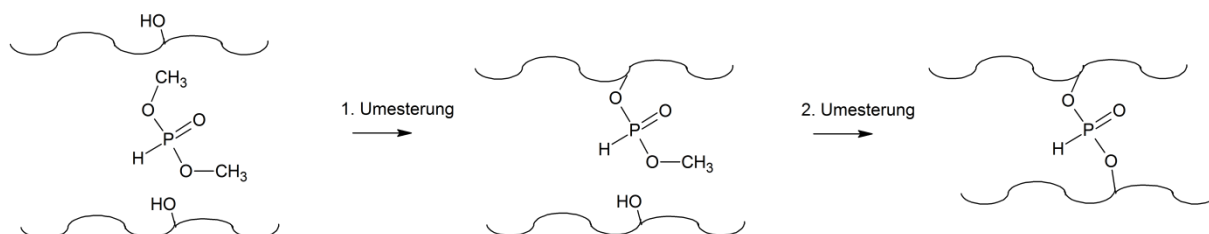
Härtung von DGEBA



Addukt:



DGEBA mit DMP



Schema 20: Umesterung von DGEBA_DMP und DMP mit dem Epoxidnetzwerk.

Das Addukt bedarf nur einer Umesterung, um eine neue Brücke im Netzwerk zu bilden und somit die Netzwerkdicke zu erhöhen. DMP muss eine doppelte Umesterung vollzogen haben, um Ketten über die OH-Gruppen zu verbrücken. Der Unterschied zwischen den Glasübergangstemperaturen der beiden Harzsysteme kann nur entstehen, wenn die erste Umesterung bereits bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Um dies zu überprüfen wurde DGEBA/IPDA/DMP in einem Kolben, der mit einer Kühlfalle verbunden war, ausgehärtet. Bereits bei 80°C wurde in der Kühlfalle Methanol, welches bei der Umesterung freigesetzt wird, mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Zusätzlich wurden in Abständen von je einer Minute NMR-Proben des Harzes entnommen. Bereits nach 2 Minuten wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum ein neuer Peak festgestellt, welcher im Vergleich zum DMP-Peak eine deutlich andere chemische Verschiebung hat (Abbildung 54). Die Verschiebung des Peaks von 10.4 auf 6.7 ppm durch die Umesterung entspricht den Literaturwerten. [143] Dies zeigt, dass die

erste Umesterung bereits am Anfang der Härtung stattfindet, welche jedoch zu keiner Verbrückung führt.

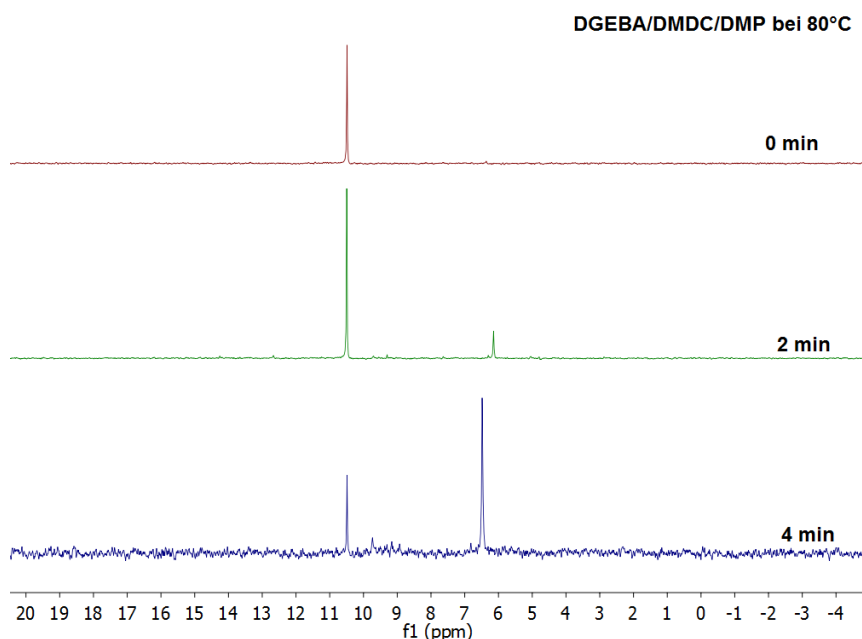


Abbildung 54: Verschiebung der ^{31}P -Peaks während der Härtung des Systems DGEBA/DMDC/DMP nach 2 und 4 min.

Wenn die Umesterung schon bei relativ geringen Temperaturen stattfindet, sollte sie schon bei der Synthese des Addukts stattfinden. Um dies zu überprüfen, wurde während der Synthese eine Kühlfalle angebracht, um das freiwerdende Methanol aufzufangen. Tatsächlich wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt, dass Methanol entsteht (Abbildung 55). Gravimetrisch wurde bestimmt, dass 52% des im Fall einer einfachen Umesterung zu erwartenden Methanols aufgefangen wurden. Dies zeigt, dass das Addukt bereits vor der Härtung umesterungsbedingte Verbrückungen ausbildet. Dies erklärt auch die deutlich erhöhte Viskosität des Addukts im Vergleich zu DGEBA, was die Verarbeitbarkeit sehr erschwert.

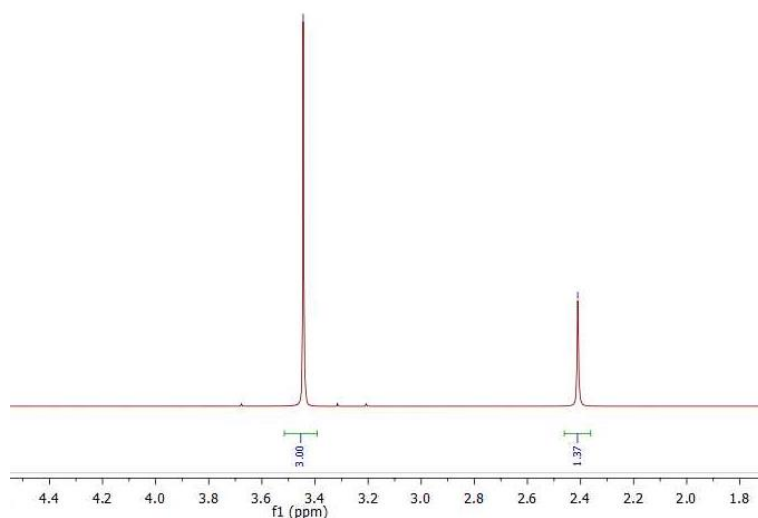


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum des während der Synthese von DGEBA_DMP entstandenen Methanols.

Die zweite Umesterung zwischen den OH-Gruppen des Epoxidharzes und DMP findet erst während der Nachtemperung statt. Dies zeigt ein exothermer Peak, der bei ca. 170°C in der DSC-Kurve von gehärteten, aber noch nicht nachgetemperten Proben auftritt (Abbildung 56). Dieser Peak wird beim Addukt nicht beobachtet.

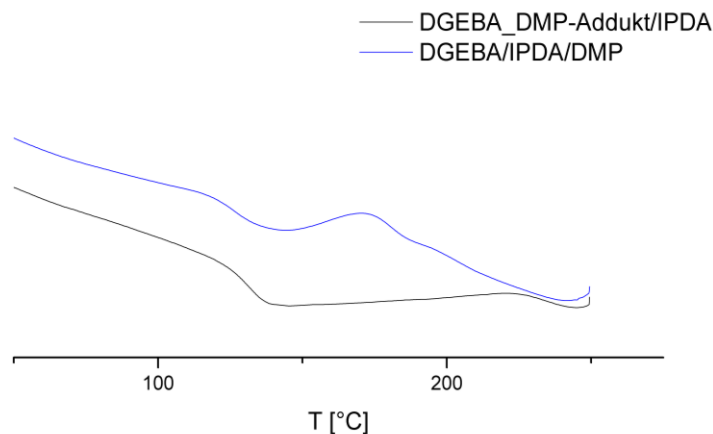


Abbildung 56: DSC-Kurve von gehärteten und nicht nachgetemperten Harzsystemen DMP_Addukt/IPDA und DGEBA/IPDA/DMP.

Die 2. Umesterung, die zur Brückenbildung nicht mehr im gehärteten Harz notwendig ist, findet entweder schon während der Härtung oder wegen sterischer Behinderung nur in geringem Maße statt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden Harzproben vor und nach der Härtung mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 57). Die Streckschwingung von Bindung bei 964 (cm^{-1}) [144] gehört zur Methoxygruppe, die nach der Umesterung im IR-Spektrum nicht beobachtet wird. Die Umesterung erzeugt Methanol als Nebenprodukt, welches aus der Epoxidharzmasse während der Härtung entweicht. DGEBA/DMDC/DMP weist diese P-O-C-Schwingung vor der Temperung auf, danach jedoch nicht mehr. Im Fall des DMP-Addukts ist die P-O-C-Streckschwingung schon vor der Temperung nicht mehr vorhanden. Dies bedeutet, dass der 2. Schritt der Umesterung schon während der Härtung stattgefunden hat.

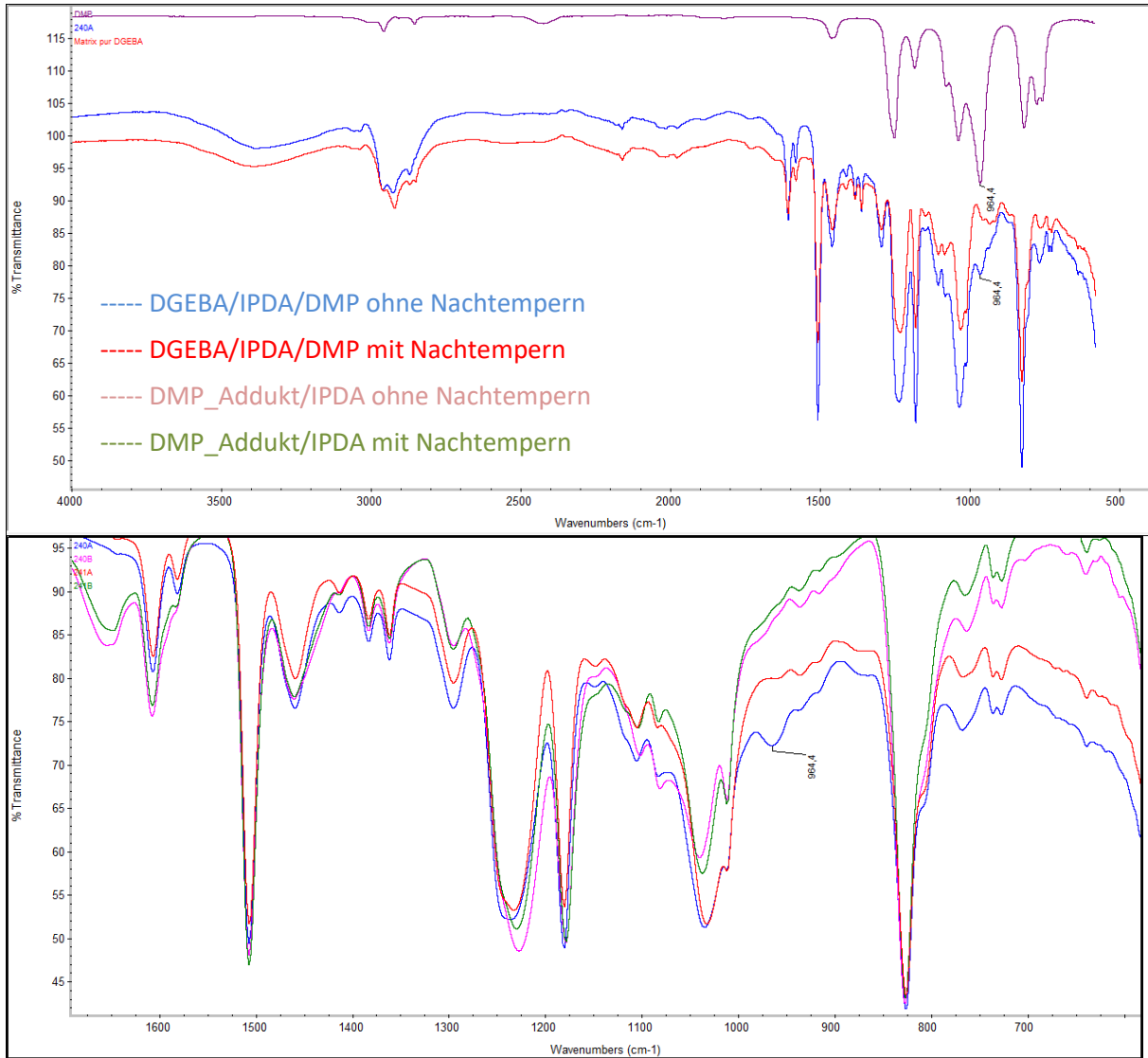


Abbildung 57: IR-Spektren der Harzsysteme DMP_Addukt/IPDA und DGEBA/IPDA/DMP vor und nach der Nachtemperung.

Da die 2. Umesterung von DMP hohe Temperaturen benötigt, wurde die Nachhärtungszeit von 1 h auf 2 h verlängert. Die DMA-Messungen von getemperten Proben zeigen, dass nach 1 h in der DMA-Kurve zwei sich überlagerte Peaks zu erkennen sind (Abbildung 58). Dies spricht für die Inhomogenität der Probe und eine unvollständige Nachvernetzung. Erhöht man die Nachtemperungszeit, so wächst der Peak bei höheren Temperaturen, während der andere sinkt. Die Nachvernetzung schreitet demnach weiter fort. Beim Addukt ist dieser Effekt kaum vorhanden, da schon nach 1 h nur ein Peak sichtbar ist, der lediglich eine gering ausgeprägte Schulter besitzt.

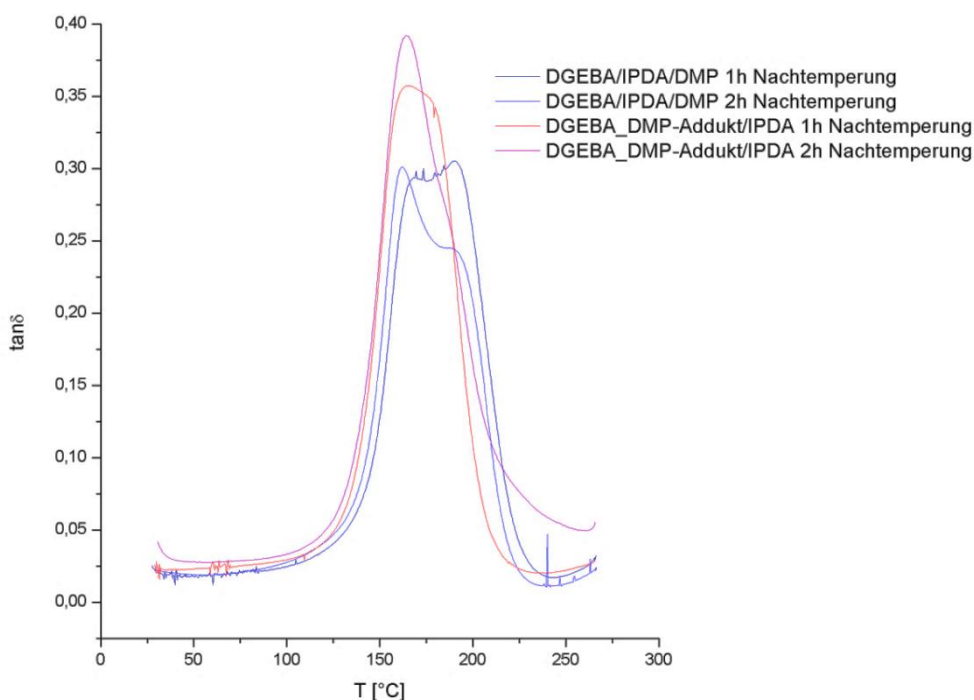
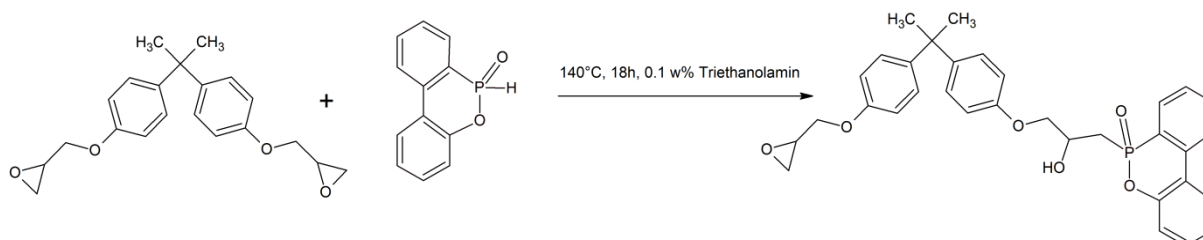


Abbildung 58: DMA-Kurven von gehärteten Harzproben nach 1 h und 2 h Nachtemperatur.

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurde ein weiteres Addukt durch die Umsetzung von DGEBA und DOPO hergestellt. Dafür wurde DGEBA mit DOPO 18 h bei 140°C mit Triethanolamin als Katalysator umgesetzt (Schema 21). [145, 146] Das Verhältnis der Edukte wurde so gewählt, dass sich wie beim DGEBA_DMP-Addukt ein Phosphoranteil von 1,7 w%P im gehärteten Harz ergibt. Der Phosphoranteil von den beiden Epoxidharzen ist somit vergleichbar.



Schema 21: Addition von DOPO an DGEBA.

DOPO kann aufgrund seiner Struktur nicht umestern und somit zu keiner Nachvernetzung führen. Das DOPO-Addukt repräsentiert demzufolge ein System, das durch die Addition an DGEBA einen höheren EEW besitzt, analog zum DMP-Addukt, aber keine Möglichkeit zur Nachvernetzung bietet. Durch den höheren EEW ergeben sich höhere Molekulargewichte zwischen den Verknüpfungsstellen des Netzwerks, und die Glasübergangstemperatur erniedrigt sich.

Die DSC-Kurven der Härtung von flüssigen Formulierungen aus den Addukten und DMDC zeigen bereits Unterschiede zwischen dem DMP- und dem DOPO-Addukt (Abbildung 59). Während das DMP-Addukt neben dem Hauptpeak der Härtung einen exothermen Umesterungspeak bei 220°C aufweist, ist dieser beim DOPO-Addukt nicht vorhanden. Die fehlende Umesterung und eine geringere Netzwerkdicke führen erwartungsgemäß zu einer Absenkung von T_G (max. $\tan\delta$) (Tabelle 17). Die Glasübergangstemperatur sinkt im Vergleich zum Reinharz um 14°C. Auch nach dem Tempern verbleibt die T_G auf dem niedrigen Niveau, der Unterschied zum Reinharz beträgt 31°C.

Setzt man dem DOPO-Addukt während der Härtung DMP zu, erhöht sich die Netzwerkichte und die T_G erhöht sich, wobei das Niveau des Reinharzes jedoch nicht erreicht wird.

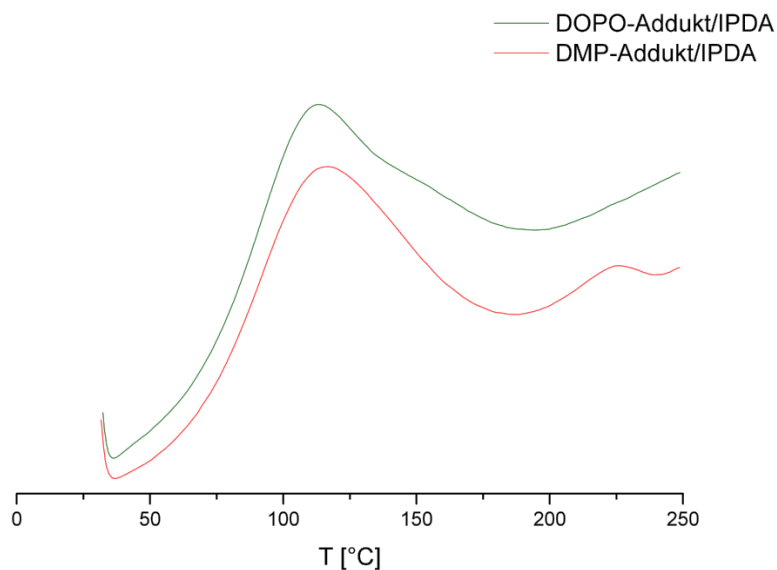


Abbildung 59: DSC-Kurve der Härtung der Harzsysteme DMP_Addukt/IPDA und DOPO-Addukt/IPDA.

Tabelle 17: Glasübergangstemperaturen der Harzsysteme DGEBA/DMDC und DGEBA_DOPO/DMDC.

Formulierung	Phosphoranteil	Härtungsprogramm	T_G (max. tan δ) vor dem Tempern	T_G (max. tan δ) Nach dem Tempern
DGEBA +DMDC	0	30 min 90°C	160	179
DOPO_Addukt +DMDC stöchiometrisch	1,7 w% P (bezogen auf das Harz)	30 min 150°C 3 h 160°C Nachtempern: 1 h 200°C	146	148

Tabelle 18: Übersicht der Glasübergangstemperaturen von DGEBA/DMDC mit freien und chemisch verknüpften phosphorhaltigen Komponenten.

Probe	EEW [g/mol]	Möglichkeit zur Umesterung	T _G (max. tanδ) vor dem Tempern	T _G (max. tanδ) nach dem Tempern niedriges Härtungsprogramm	T _G (max. tanδ) nach dem Tempern hohes Härtungsprogramm
			30 min 90°C, 30 min 150°C, 3 h 160°C	30 min 90°C, 30 min 150°C, 3 h 160°C, 1 h 200°C	20 min 90°C, 30 min 150°C, 60 min 200°C, 100 min 215°C
DGEBA/DMDC	180	nein	160	179	186
DMP-Addukt/DMDC	233	ja	187	190	195
DGEBA/DMP/DMDC	180	ja	180	181	193
DOPO- Addukt/DMDC	255	nein	146	148	n.b.
DOPO- Addukt/DMDC/DMP	255	nein/ ja	n.b.	169	n.b.

In Tabelle 18 sind die Glasübergangstemperaturen T_G (max. tanδ) ausgewählter Harzsysteme zusammengefasst. Diese Werte zeigen, dass vor dem Tempern das DOPO-Addukt-System die niedrigste T_G (max. tanδ) aufweist. Die Erhöhung des EEW wirkt T_G -erniedrigend. Das DMP-Addukt kann aufgrund der Möglichkeit zur Umesterung das hohe EEW ausgleichen, so dass schon bei niedrigen Härtungstemperaturen eine hohe Glasübergangstemperatur erreicht wird. Die Umesterung findet beim DMP-Addukt sowohl während der Synthese als auch während der Härtung statt. Zudem ist eine zweifache Umesterung wie bei DMP nicht essentiell. Jedoch ist ein großer Nachteil des DMP-Addukts dessen erhöhte Viskosität, basierend auf der vorzeitigen Ausbildung von Verknüpfungen (parallel ablaufende Addition und Umesterung), die zu Verarbeitungsproblemen führt. Das System DGEBA/DMDC/DMP erfordert zwar eine höhere Härtungszeit, kommt aber ohne Adduktbildung aus und führt bei geringerer Viskosität der Formulierungen zu vergleichbaren Ergebnissen.

4.1.5 Modifizierung der Bruchzähigkeit

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.3.1 erwähnt wurde, kann die Bruchzähigkeit von Epoxidharzen, die für anspruchsvolle Anwendungen wie Klebstoffe geeignet sein sollen, durch den Einsatz von Zähmodifiern (Toughner) verbessert werden.

4.1.5.1 PolyTHF

Es wurde PolyTHF[®] mit unterschiedlichen Kettenlängen hinsichtlich seiner Wirkung als Zähmodifizier untersucht. Die zähmodifizierende Wirkung von PolyTHF[®] 250, PolyTHF[®] 650 und PolyTHF[®] 1000, die bereits für das System DGEBA/DMDC beschrieben worden war [91], konnte für den verwendeten Härtungszyklus, der einen Nachtemperungsschritt beinhaltet, nicht festgestellt werden (Tabelle 19). Die Bruchzähigkeit steigt kaum im Vergleich zum Reinharz. Dagegen sinkt die Glasübergangstemperatur zwar im Vergleich zum Reinharz, dieser Effekt ist aber deutlich geringer als beim kurzen Härtungszyklus.

Tabelle 19: PolyTHF® als Modifizier für DGEBA/DMDC bei unterschiedlichen Härtingszyklen.

Harzsystem DGEBA	Härtingszyklus	T _G (max. tanδ) [°C]	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±
DMDC [91]	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h	171	0,59	n.b.
DMDC [91]	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h	105	0,72	n.b.
PolyTHF® 250 10w% [91]				
DMDC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h	111	0,65	n.b.
PolyTHF® 650 10w% [91]				
DMDC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h	124	0,67	n.b.
PolyTHF® 1000 10w% [91]				
DMDC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, 200°C 1 h	179	0,64	0,03
DMDC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, 200°C 1 h	137	0,67	0,07
PolyTHF® 650 10w%				

Die Erklärung für den kaum vorhandenen Effekt der Zähmodifizierung zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 60. Während das Harzsystem DGEBA/DMDC/PolyTHF® 650, das 24 h bei 50°C gehärtet wurde, eine sichtbare Phasenseparation aufweist, ist im Gegensatz dazu die Probe nach der Standardhärtung homogen. Der Härtingszyklus spielt folglich eine ausschlaggebende Rolle bei der Phasenseparation. PolyTHF® 650 wurde zudem in verschiedenen Gewichtsanteilen (5, 10, 15 und 20 w%) eingesetzt. Vor dem Standardhärtungszyklus (90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, 200°C 1 h) wurde zusätzlich ein Härtungsschritt von 24 h bei Raumtemperatur durchgeführt. Dies sollte einen langsamen Viskositätsanstieg ermöglichen und somit dem System die Möglichkeit zur Phasenseparation geben. Jedoch haben alle Proben ein durchsichtiges Erscheinungsbild, was ein Hinweis auf eine homogene Mischung ist (Abbildung 61). Zudem zeigten die REM-Aufnahmen von Harzsystemen mit 5, 10 und 20% PolyTHF® 650 keine Phasenseparation. Lediglich das REM-Bild der Probe mit 15% PolyTHF® 650 zeigte stellenweise die Bildung einer zweiten Phase.

DMDC / PolyTHF® 650 (10 w%)
50°C 24 h



DMDC / PolyTHF® 650 (10 w%)
90°C 30 min, 150°C 30 min,
160°C 3 h, 200°C 1 h

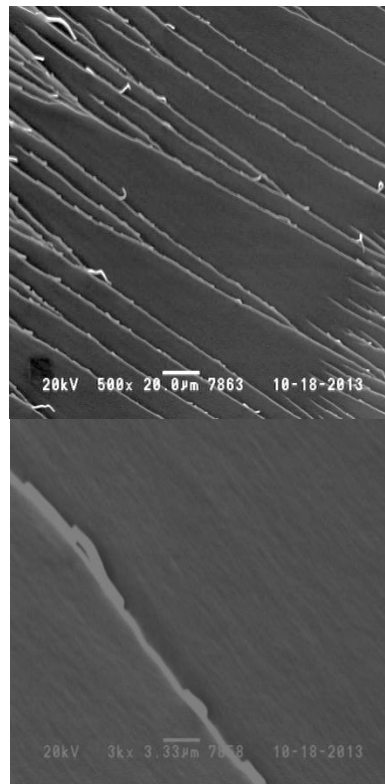
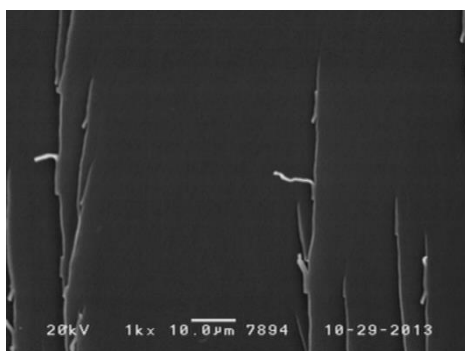
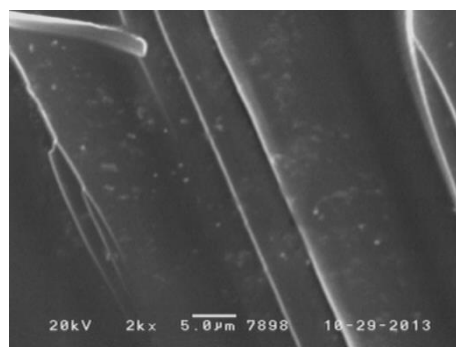


Abbildung 60: REM-Aufnahmen von Proben des Systems DGEBA/DMDC/PolyTHF®650 (10 w%),
bei denen unterschiedliche Härtungszyklen angewendet wurden.

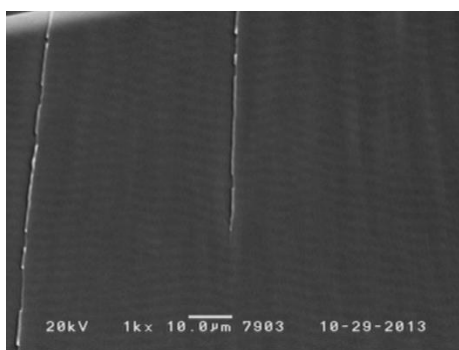
20 w% PolyTHF® 650



15 w% PolyTHF® 650



5 w% PolyTHF® 650



Fotoaufnahme ausgehärteten Harzprobe



Abbildung 61: REM-Aufnahmen von Proben des Systems DGEBA/DMDC/PolyTHF® 650 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen des Modifiers und eine Fotoaufnahme ausgehärteten Harzprobe DGEBA/DMDC/PolyTHF® 650 (repräsentativ für alle getesteten Anteile).

Die Separation der Phasen bei Proben, die je 10 w% PolyTHF® 650 bzw. PolyTHF® 1000 enthielten, wurde am Harzsystem DGEBA/IPDA näher untersucht. Es wurden unterschiedliche Härtingszyklen getestet (Abbildung 63). Die Temperaturerhöhung wurde dabei mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durchgeführt. Bei allen Systemen konnte eine Phasenseparation beobachtet werden, jedoch nur bis zum Nachtemperungsschritt bei 200°C (Abbildung 62). Diese Beobachtungen zeigen deutlich, dass eine bereits ausgebildete Phasenseparation sowohl mit schnellen als auch mit langsamen Temperaturanstiegen nicht aufrechterhalten werden kann, wenn eine bestimmte Temperatur erreicht bzw. überschritten wird. Die Problematik der reversiblen Phasenseparation ist darauf zurückzuführen, dass das Harzsystem schließlich oberhalb seiner Glasübergangstemperatur gehärtet wird. Die Matrix ist oberhalb der Glasübergangstemperatur aber relativ weich und die Netzwerksegmente sind erheblich beweglicher, so dass die Löslichkeit des Modifiers unter diesen Bedingungen hoch genug ist, um eine homogene Mischung zu erhalten, die auch homogen aushärtet. Folglich eignen sich PolyTHF® 650 und PolyTHF® 1000 nicht als Modifier für das Epoxidharz bei den genannten Härtingsbedingungen.

Eine Möglichkeit, die Phasenseparation hervorzurufen ohne das Härtingsprogramm zu ändern, besteht in der Vergrößerung der Kettenlänge des Modifiers. Moleküle mit größerer Kettenlänge lösen sich schlechter in der Matrix als kürzerkettige Moleküle und bilden leichter eine separate Phase. Um dies zu überprüfen wurde PolyTHF® 2000 (10 w%) als Modifier für DGEBA/IPDA eingesetzt, wobei eine Phasenseparation erfolgreich erzeugt wurde (Abbildung 64). Die Phasenseparation war sowohl vor als auch nach dem Nachtemperungsschritt zu beobachten. Die Epoxidharzplatten waren zudem nicht mehr transparent, sondern trüb.

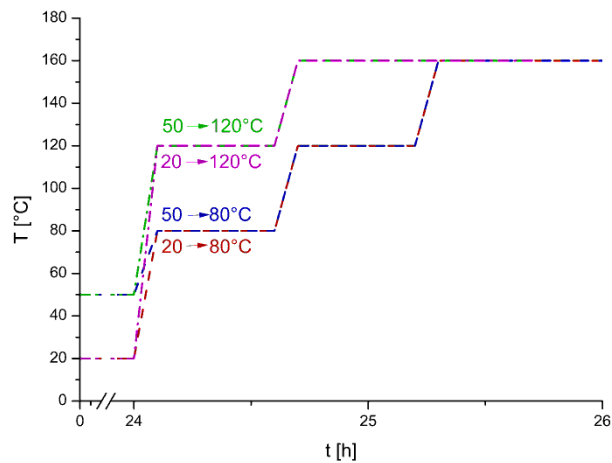


Abbildung 63: Härtingsprogramme für DGEBA/IPDA mit jeweils 10 w% PolyTHF® 650 und PolyTHF® 1000.

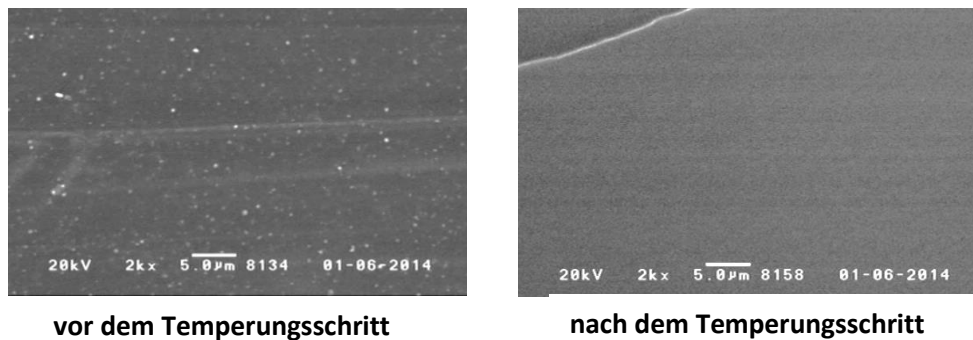


Abbildung 62: REM-Aufnahmen stellvertretend für alle DGEBA/IPDA/PolyTHF® 650 und DGEBA/IPDA/PolyTHF® 1000-Harzsysteme (10 w% PolyTHF); jeweils vor und nach dem Temperungsschritt.

Um die Annahmen über die Auswirkung der Phasenseparation auf die Eigenschaften der resultierenden Epoxidharze zu prüfen wurden deren Glasübergangstemperaturen und die Bruchzähigkeit der Harzsysteme bestimmt. Erwartungsgemäß steigert PolyTHF® 2000 als einziger PolyTHF-Modifizier die Bruchzähigkeit um knapp 30%. Die Glasübergangstemperatur bleibt auf dem Ausgangsniveau. PolyTHF® 650 und PolyTHF® 1000 lösen sich in der Matrix und senken die T_G um 30 Kelvin (Tabelle 20). Folglich wirkt PolyTHF® 2000 als Zähmodifizier auch bei hohen Härtungstemperaturen und weist zudem kaum Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur auf.

Tabelle 20: Eigenschaften von DGEBA/IPDA mit PolyTHF® als Modifizier.

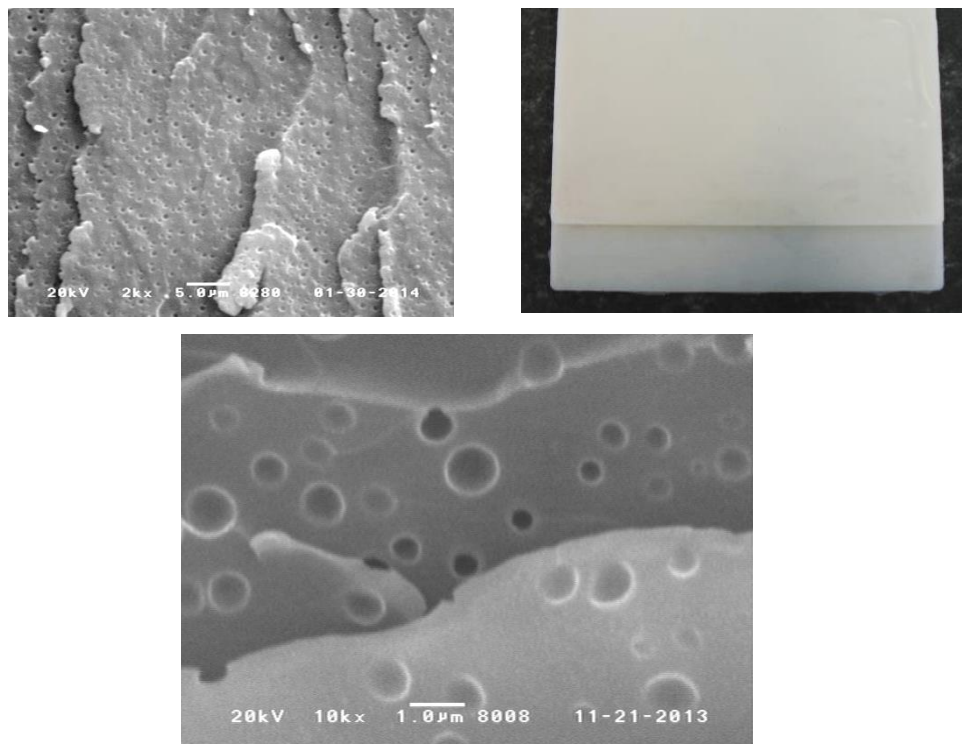


Abbildung 64: REM- und Fotoaufnahmen von gehärteten und getemperten Proben des Systems DGEBA/IPDA/PolyTHF® 2000.

DGEBA/IPDA-Harzsystem mit und ohne Modifizier	Phasenseparation nach Standardhärtung (REM) (0,5 h 80°C, 0,5 h 120°, 1 h 160°C, 1 h 200°C)	T_G (DSC) [°C]	T_G (max. $\tan\delta$) [°C]	K_{Ic} [MPam ^{1/2}]	±
Reinharz	-	164	157	0,72	0,09
PolyTHF® 650 10 w%	nein	123	128	0,61	0,06
PolyTHF® 1000 10 w%	nein	125	132	0,60	0,12
PolyTHF® 2000 10 w%	ja	155	162	0,92	0,13

4.1.5.2 Vergleich von verschiedenen Zähmodifiern

Die Wirkung der Zähmodifizier kann auch von der Zusammensetzung der Harzsysteme abhängen. Um dies zu untersuchen, wurden zwei Harzsysteme miteinander verglichen. Zum einen wurde ein anionisch homopolymerisiertes DGEBA-Harzsystem mit EMIM Ac als Initiator verwendet. Zum anderen wurde eine aminische Härtung mit IPDA durchgeführt und dabei das Standardhärtungsprogramm mit anschließender Nachtemperung angewendet. Diese Referenzsysteme wurden mit unterschiedlichen Zähmodifiern versetzt und die resultierenden Harzprodukte getestet.

4.1.5.2.1 Verwendete Zähmodifizier

Im Kapitel 3.2.1.3.1 wurde die Wirkweise und die Einteilung der Zähmodifizier in Gruppen bereits ausführlich beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zähmodifizierende Wirkung von Vertretern der wichtigsten Gruppen miteinander verglichen. Folgende Modifizier wurden untersucht:

ALBIPOX® 1000

Bei ALBIPOX® 1000 handelt es sich um einen Nitril-Kautschuk, das als Masterbatch (40 w%) in DGEBA bei der Firma Evonik Hansa GmbH erhältlich ist. [147]

Nanostrength® M22

Nanostrength® M22 ist ein selbstorganisierendes Blockcopolymer mit hohem Molekulargewicht, bestehend aus einem mittleren Polybutylacrylat-Block, der von zwei Polymethylmethacrylat-Blöcken umgeben ist. Dabei handelt es sich um ein kommerzielles Produkt der Firma Arkema. [148]

Nanopox® F400

Nanopox® F400 besteht aus Nanosilika-Partikeln mit mittlerem Durchmesser von 20 nm und einer sehr engen Größenverteilung. Es handelt sich dabei um ein Masterbatch von DGEBA mit 40w% SiO₂ der Firma Evonik Hansa GmbH. [149]

ALBIDUR® EP 2240 A

ALBIDUR® EP 2240 A enthält Kern-Schale-Partikel mit einem elastomeren Silikonkern und einer reaktiven Schale. Die Partikel sind als Masterbatch von 40w% Kern-Schale-Partikel in DGEBA von der Firma Evonik Hansa GmbH erhältlich. [150]

Kombinationen

Des Weiteren wurden Kombinationen von Nanosilikapartikeln (Nanopox® F400) mit Blockcopolymeren (Nanostrength® M22) und Kern-Schale-Partikeln (ALBIDUR® EP 2240 A) untersucht.

PolyTHF®

Polytetrahydrofuran mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 650, 1000 und 2000 g/mol wurde als PolyTHF® von der BASF SE erhalten und im Rahmen dieser Arbeit untersucht. [151]

Boltorn™

Bei Boltorn™-Produkten handelt es sich um dendrische Polyester/ether-Polyolblends der Firma Perstop. [152] Die Produkte unterscheiden sich in ihren Funktionalitäten und ihrem Anteil an

Hydroxygruppen (Hydroxylzahl). Die verwendeten Produkte mit den zugehörigen Eigenschaften sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Verwendete Boltorn™-Produkte.

Handelsname	Hydroxylzahl [mg KOH/g]	Säurezahl, [mg KOH/g]
Boltorn™ P501	690-750	Max. 3
Boltorn™ P1000	430-490	Max. 3
Boltorn™ U3000 (enthält mit bis zu 14 ungesättigten Fettsäureester-Endgruppen pro Molekül)	15	Max. 10

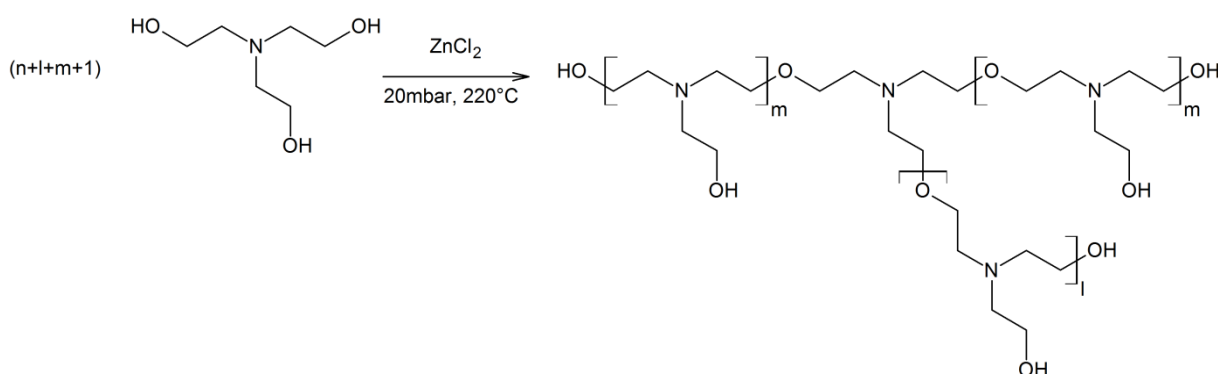
Genioperl® W35

GENIOPERL® W35 ist ein Polymermodifizier mit linearer, auf einem funktionellen Silicon basierender Struktur, der speziell für die Modifizierung der Schlagzähigkeit von duroplastischen Polymersystemen verwendet wird. GENIOPERL® W35 ist in Form von weißen Schuppen von der Firma Wacker erhältlich. [153]

Virantage® VW10700RFSP

Virantage® ist ein amorpher, auf einem Polyethersulfon (PESU) basierender Hochtemperatur-Thermoplast. Dieser wurde für Anwendungen in FVK, u. a. in Epoxidharzen, entwickelt, und ist in Form eines Mikropulvers von der Firma Solvay erhältlich. Der Hersteller bietet PESU mit unterschiedlichen Graden an Hydroxylfunktionalitäten und Partikelgrößen an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Virantage® VW10700RFSP verwendet, welches eine OH-Gruppen-Funktionalität von 159 Microäquivalent/g und eine mittlere Partikelgröße von 45 µm besitzt. [154]

PolyTEA



Schema 22: Synthese von PolyTEA.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Oligomer aus Triethanolamin mit Hilfe von $ZnCl_2$ als Katalysator bei $220^\circ C$ hergestellt, welches bereits in der Gruppe Döring erfolgreich synthetisiert und als Zähmodifizier getestet worden war (Schema 22). [91]

4.1.5.2.2 Thermische und mechanische Eigenschaften von zähmodifizierten Harzsystemen

Die Harzsysteme DGEBA/IPDA und DGEBA/EMIM Ac wurden mit den beschriebenen Modifiern versetzt und die Materialparameter bestimmt. Die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) sowie die K_{IC} -Werte sind für beide Systeme in Tabelle 22 aufgelistet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle erhaltenen Glasübergangstemperaturen T_G (max. $\tan\delta$) und zugehörige K_{IC} -Werte für beide untersuchten Harzsysteme grafisch aufgetragen (Abbildung 65 und Abbildung 66).

Tabelle 22: Eigenschaften vom Harzsystem DGEBA/IPDA mit und ohne Zähmodifizier.

DGEBA/IPDA-Harzsystem mit und ohne Modifizier (0,5 h 80°C, 0,5 h 120°, 1 h 160°C, 1 h 200°C)	Anteil [w%]	T _G (max. tanδ) [°C]	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±
Reinharz DGEBA / IPDA	-	164	0,72	0,09
Nanostrength® (Blockcopolymer)	5	161	0,96	0,13
Nanopox® (Nanosilika)	5	163	0,8	0,08
Nanostrength® +Nanopox®	5+5	157	1,15	0,03
Albidur® (Kern-Schale-Partikel)	5	162	0,93	0,03
Albidur® und Nanopox®	5+5	161	0,99	0,08
polyTHF® 650	10	128	0,61	0,07
polyTHF® 1000	10	132	0,6	0,12
polyTHF® 2000	10	162	0,92	0,13
Boltorn™ P501 (dendrisches Polymer)	10	136	1,39	0,06
Boltorn™ P1000	10	132	0,7	0,05
Boltorn™ U3000	10	153	0,79	0,10
PolyTEA	10	138	0,84	0,10
Genioperl® (funktionelles Silikonpolymer)	5	161	1,0	0,09
Virantage® (PESU)	10	164	0,59	0,06
Albipox® 1000 (Nitril-Kautschuk)	7,5	156	0,97	0,04

Tabelle 23: Eigenschaften vom Harzsystem DGEBA/EMIM Ac mit und ohne Zähmodifizier.

Homopolymerisiertes DGEBA-Harz mit und ohne Modifizier (30 min 110°C, 3 h 160°C)	Anteil [w%]	T _G (max. tanδ) [°C]	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±
Reinharz DGEBA / EMIM Ac	-	159	0,44	0,06
Nanostrength® (Blockcopolymer)	5	159	0,61	0,04
Nanopox® (Nanosilika)	5	157	0,57	0,03
Nanostrength® +Nanopox®	5+5	156	0,61	0,03
Albidur® (Kern-Schale-Partikel)	5	155	0,53	0,03
Albidur® und Nanopox®	5+5	152	0,51	0,04
polyTHF® 650 [91]	10	123	0,62	
polyTHF® 1000 [91]	10	146	0,54	
polyTHF® 2000	10	144	0,50	0,05
Boltorn™ P501 (dendrisches Polymer) [91]	10	110	0,72	
Boltorn™ P1000 10w% [91]	10	117	0,66	
Boltorn™ U3000 10w%	10	134	0,57	-
Makrophasenseparation				
PolyTEA [91]	10	135	0,64	
Genioperl® (funktionelles Silikonpolymer)	5	146	0,48	0,04
Virantage® (PESU)	10	154	0,52	0,04
Albipox® 1000 (Nitril-Kautschuk)	7,5	153	0,55	0,08

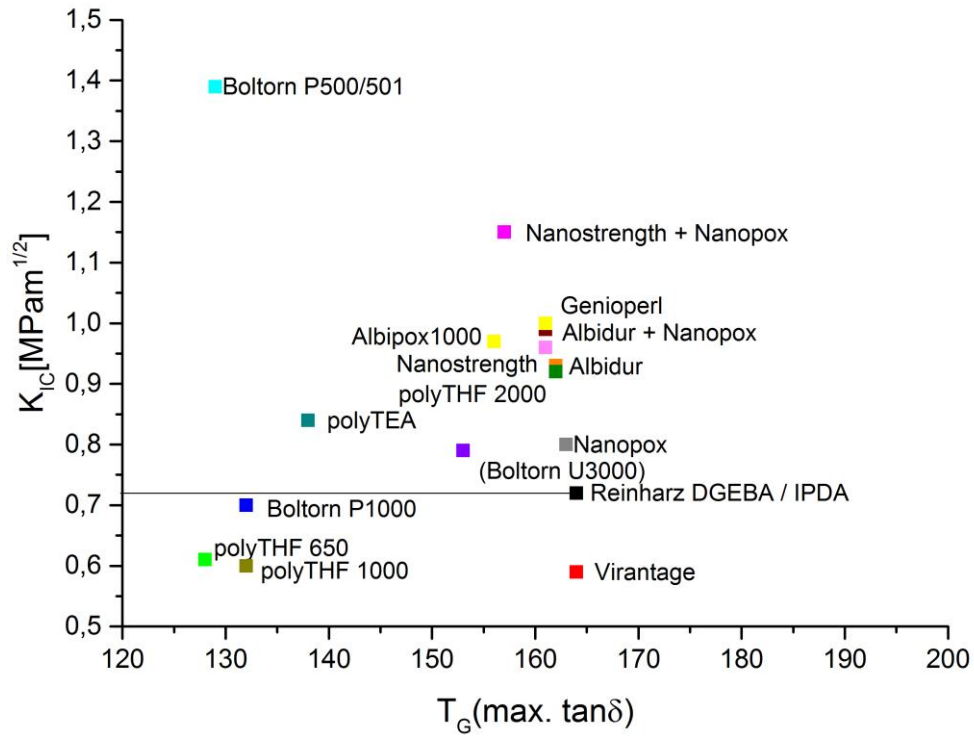


Abbildung 65: Bruchzähigkeiten und Glasübergangstemperaturen des DGEBA/IPDA-Harzsystem bei Anwendung unterschiedlicher Zähmodifizier.

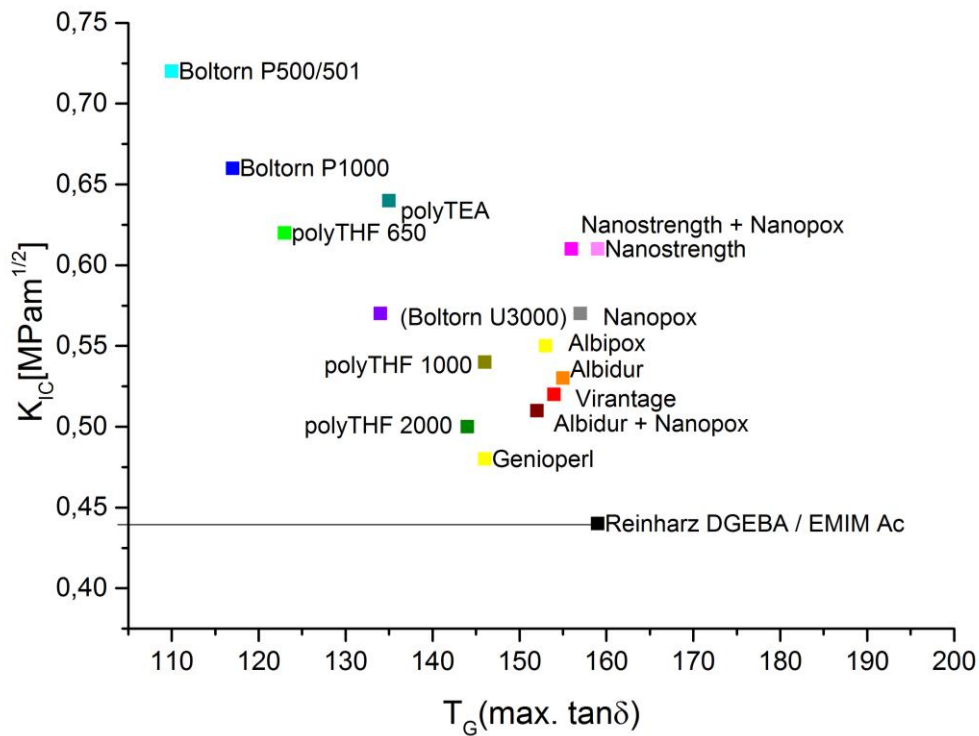


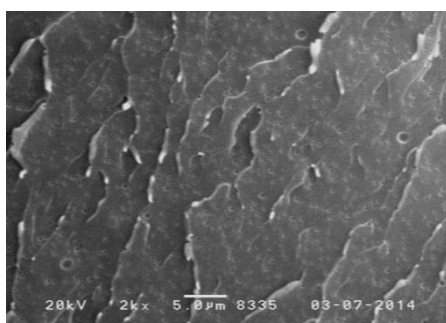
Abbildung 66: Bruchzähigkeiten und Glasübergangstemperaturen des homopolymerisierten DGEBA-Harzes bei Anwendung unterschiedlicher Zähmodifizier.

Die Messwerte zeigen, dass die Zähmodifizier in den einzelnen Harzsystemen unterschiedlich wirken. Sie unterscheiden sich nicht nur in der Quantität des Effekts. Manche Zähmodifizier wirken nur in einem der beiden untersuchten Harzsysteme, während sie im anderen keinen zähmodifizierenden Einfluss hervorrufen. Trotzdem sind aber allgemeine Effekte zu erkennen. So erniedrigen alle verwendeten Modifizier die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$). Vor allem beim homopolymerisierten System ist als Trend zu erkennen, dass eine starke Erhöhung der Bruchzähigkeit mit einer Verringerung von T_G (max. $\tan\delta$) verbunden ist.

Beim DGEBA/IPDA-Harzsystem wirkt PolyTHF[®] erst ab einer mittleren Molekularmasse von 2000 g/mol als Modifizier (Kapitel 4.1.5.1). Dagegen zeigten beim homopolymerisierten System alle getesteten PolyTHF[®]-Produkte trotz unterschiedlicher Molekularmassen eine zähmodifizierende Wirkung. Bemerkenswerterweise konnte dabei die höchste Bruchzähigkeit mit dem PolyTHF[®], das die geringste Molekularmasse hat (PolyTHF[®] 650), erreicht werden. Mit steigender Kettenlänge des PolyTHF[®] sinkt der positive Effekt auf die Bruchzähigkeit. Jedoch erniedrigt sich die Glasübergangstemperatur umso mehr, je kürzer die durchschnittliche Kettenlänge des PolyTHF[®] ist, was auf dem Weichmachereffekt beruht.

Das Boltorn[™]-Produkt mit der höchsten Hydroxylzahl (Boltorn[™] P501) zeigte den größten Effekt unter allen Modifiern. Beim homopolymerisierten Harzsystem bewirkte es eine Erhöhung der Bruchzähigkeit von 0,44 auf 0,72 MPam^{1/2}, beim aminisch gehärteten Harzsystem DGEBA/IPDA eine Erhöhung von 0,72 auf 1,39 MPam^{1/2}. Allerdings verursacht die Modifizierung mit Boltorn[™] P501 auch einen der stärksten negativen Effekte auf die Glasübergangstemperatur von allen untersuchten Modifiern. Die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von DGEBA/IPDA sinkt bei Zugabe von 10 w% dieses Modifiers von 164 auf 136°C. Die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von DGEBA/EMIM Ac erniedrigt sich von 159 auf 110°C. Boltorn[™] P1000, dessen Hydroxylzahl niedriger ist als die von Boltorn[™] P501, zeigte beim homopolymerisierten System noch eine sehr starke Auswirkung sowohl auf die Bruchzähigkeit als auch die Glasübergangstemperatur, die jedoch geringer ist als bei Boltorn[™] P501. Im Gegensatz dazu hat Boltorn[™] P1000 auf das DGEBA/IPDA-System keinen positiven Effekt. Boltorn[™] U3000 wurde zwar in beiden Systemen gemessen, zeigte aber in beiden Fällen eine Makroseparation, so dass ein Einsatz als Modifizier nicht realisiert werden konnte (Abbildung 67 und Abbildung 68).

a) DGEBA/IPDA/Boltorn™ P501



b) DGEBA/IPDA/Boltorn™ U3000

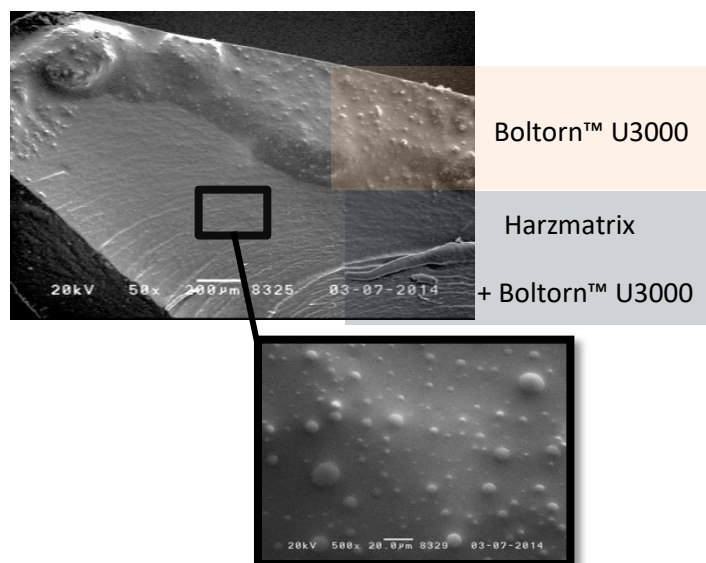


Abbildung 67: REM-Aufnahmen von DGEBA/IPDA mit a) gleichmäßiger Phasenseparation bei Anwendung von Boltorn™ P501 und b) Makrophasenseparation bei Zugabe von Boltorn™ U3000.

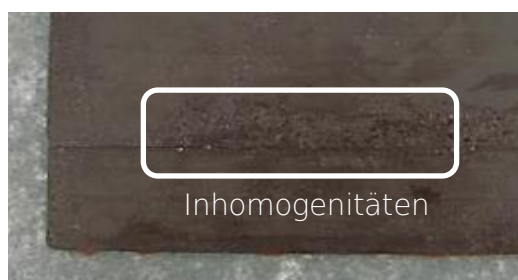


Abbildung 68: Fotoaufnahme von DGEBA/EMIM Ac mit Boltorn™ U3000.

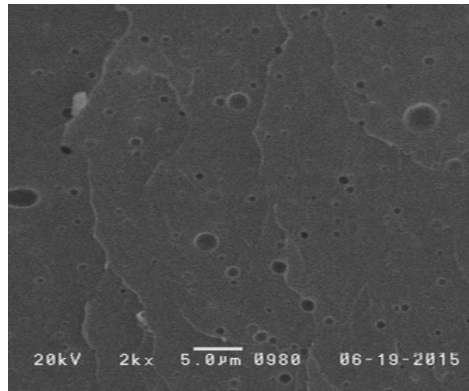
Im DGEBA/IPDA-System führte die Verwendung von selbstorganisierenden Blockcopolymeren (Nanostrength® M22) zu hervorragenden Ergebnissen, da die Bruchzähigkeit ohne Einfluss auf die Glasübergangstemperatur erhöht werden konnte. Ähnlich gute Eigenschaften wurden aber auch mit Kern-Schale-Partikeln (Albidur), PolyTHF® 2000, dem Nitril-Kautschuk (Albipox® 1000) und mit selbstorganisierenden linearen Silikonpolymeren (Genioperl®) erreicht. Im Rahmen der Messfehler liegen alle vier modifizierten Systeme auf dem gleichen Niveau. Beim Einsatz dieser Modifier wurde eine Verbesserung der Bruchzähigkeit um $0,2 \text{ MPam}^{1/2}$ erreicht, wobei die Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Reinharz nahezu unverändert blieb.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigten einige der untersuchten Modifier im homopolymerisierten DGEBA-Harz hinsichtlich ihrer Wirkung Unterschiede zum DGEBA/IPDA-System. Während die Blockcopolymeren (Nanostrength® M22) vergleichbar zum aminisch gehärteten System die Bruchzähigkeit um knapp $0,2 \text{ MPam}^{1/2}$ erhöhten, ohne die Glasübergangstemperatur abzusenken, steigern die Kern-Schale Partikel (Albidur®) die Bruchzähigkeit um nur $0,1 \text{ MPam}^{1/2}$. Auch in diesem Fall wird die Glasübergangstemperatur nicht beeinflusst. PolyTHF® 2000 und Genioperl® haben eine noch geringere zähmodifizierende Wirkung, wobei sie eine Absenkung der T_G (max. $\tan\delta$) um ca. 15°C verursachen.

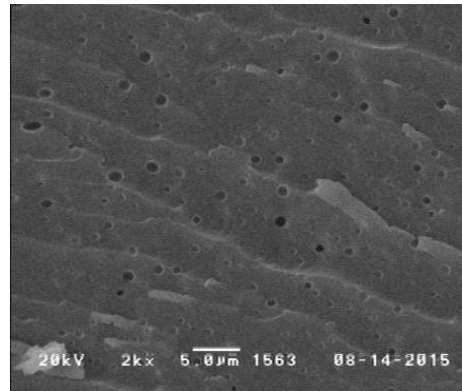
Einen großen Unterschied zwischen beiden Harzsystemen zeigte der auf einem Polysulfon basierende Modifizier PESU (Virantage®). Im homopolymerisierten System lieferte er eine mit dem System DGEBA/EMIM Ac/Albidur® vergleichbare solide Steigerung der Bruchzähigkeit bei gleichbleibender T_G . Im aminisch gehärteten System sank jedoch die Bruchzähigkeit um $0,1 \text{ MPam}^{1/2}$. Die REM-Aufnahmen liefern folgende anschauliche Erklärung (Abbildung 69): Zwar weist das homopolymerisierte System eine Phasenseparation auf, doch unterscheidet sich die Verteilung der Modifizierphase sehr von der im vergleichbaren Albidur-Harzsystem. Im Gegensatz dazu ist das System DGEBA/IPDA/Virantage® durchgehend inhomogen. Dadurch ist die Harzmatrix mit dem Modifizier nicht mehr kompatibel, so dass sie viele Sollbruchstellen besitzt, was auch die Bruchzähigkeit erklärt.

Anorganische Partikel werden vor allem in der Kombination mit polymeren Modifiern eingesetzt. Allein haben die Nanosilika-Partikel im aminisch gehärteten System kaum Einfluss auf die Eigenschaften. Im homopolymerisierten System wirken sie jedoch zähmodifizierend und erhöhen die Bruchzähigkeit von $0,44$ auf $0,57 \text{ MPam}^{1/2}$ ohne die T_G zu erniedrigen. Allerdings führt die Zugabe von Nanosilika-Partikel zum System DGEBA/EMIM Ac/Albidur® oder zu DGEBA/EMIM Ac/Nanostrength® nicht zur einen weiteren Verbesserung der Eigenschaften dieser bereits modifizierten Systeme. Es konnte auch kein Effekt beim System DGEBA/EMIM Ac/Albidur® beobachtet werden. Bemerkenswerte Ergebnisse wurden mit dem Harzsystem DGEBA/IPDA/Nanostrength®/Nanopox® erhalten. Nicht nur, dass die Kombination aus Nanosilika-Partikeln und Blockcopolymeren ein Epoxidharzmaterial mit einer höheren Bruchzähigkeit erzeugt als beim Einsatz der Einzelkomponenten, sondern dieses Harzsystem liefert die besten Eigenschaften von den getesteten Harzsystemen auf Basis von DGEBA/IPDA (ohne der Verwendung von T_G -Modifizier) und erreicht eine hohe Bruchzähigkeit von $1,15 \text{ MPam}^{1/2}$ und eine T_G (max. $\tan\delta$) von 157°C . Im homopolymerisierten Harzsystem haben sich analog dazu die Blockcopolymere als Modifizier am besten bewährt, sowohl mit als auch ohne Nanosilika als zusätzlichen Modifizier. Das beste homopolymerisierte System ist DGEBA/EMIM Ac/Nanostrength®, das eine T_G (max. $\tan\delta$) von 159°C und eine Bruchzähigkeit K_{IC} von $0,61 \text{ MPam}^{1/2}$ erreicht.

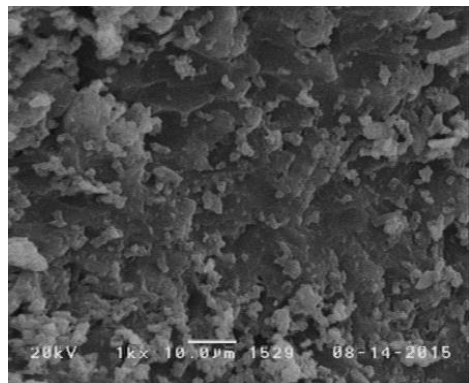
Insgesamt wurde festgestellt, dass die Zähmodifizier nicht die gleichen Effekte in unterschiedlichen Harzsystemen hervorrufen. Da das anionisch homopolymerisierte System eine ganz andere Härtungskinetik hat als das aminische System DGEBA/IPDA (Polyaddition), ergeben sich andere Viskositäts- und Energieverläufe während des Härtungsprozesses, welche die Wechselwirkung von Harzmatrix und Modifizier beeinflussen. Die Netzwerke, die durch anionische Polymerisation und durch Polyaddition hergestellt wurden, unterscheiden sich vor allem durch ihre unterschiedliche chemische Struktur (Kapitel 3.2.1.2). Daher muss für jedes Harzsystem überprüft werden, welcher Modifizier am besten geeignet ist. Jedoch gibt es durchaus Gemeinsamkeiten. So konnte bei beiden Systemen mit Boltorn™ 501 die größte Bruchzähigkeitserhöhung erreicht werden, die mit einer starken Erniedrigung der Glasübergangstemperatur einherging. Die Blockcopolymere (bzw. deren Kombinationen mit Nanosilika-Partikeln) haben sich als optimale Zähmodifizier für beide Systeme erwiesen.



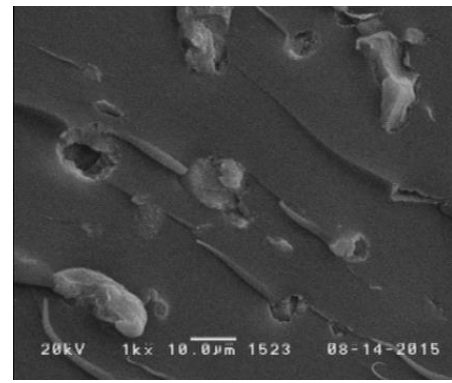
a) DGEBA/IPDA/Albidur



b) DGEBA/EMIM Ac/Albidur



c) DGEBA/IPDA/Virantage®



d) DGEBA/EMIM Ac/Virantage®

Abbildung 69: REM-Aufnahmen des aminisch und mittels Homopolymerisation gehärteten Harzsystems mit Albidur® und Virantage® als Modifizier.

4.1.5.3 Glasübergangstemperatur- und Zähmodifizier

4.1.5.4 Chemische Anknüpfung von Modifiern

Der folgende Abschnitt behandelt Versuche zur Verknüpfung phosphorhaltiger Modifiern mit Zähmodifiern sowie mit der Epoxidharzmatrix. Die Idee dahinter war die Entwicklung eines Modifiers, der die mechanischen Eigenschaften verbessert, ohne auf die T_G negativ einzuwirken bzw. sie im besten Fall sogar erhöht. Durch die direkte Anbindung des Zähmodifiers an die Epoxidharzmatrix ist auch eine verbesserte Toughenerwirkung denkbar.

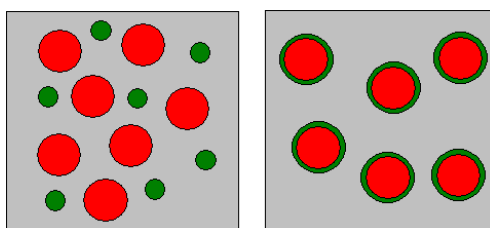
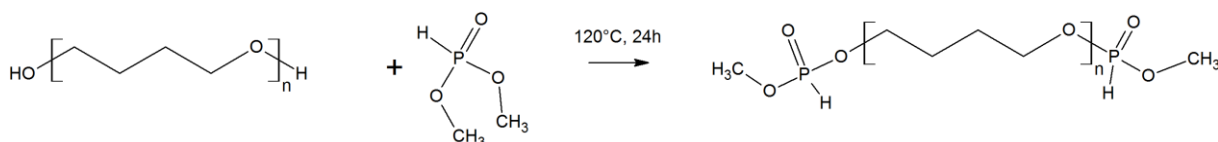


Abbildung 70: Schematische Darstellung von einer Epoxidmatrix mit zwei verschiedenen Modifiern (links) bzw. mit chemisch verknüpften Modifiern (rechts).

4.1.5.4.1 PolyTHF_DMP

Im Abschnitt 4.1.5.1 wurde bereits gezeigt, dass PolyTHF® 2000 hervorragende modifizierende Eigenschaften in den untersuchten Epoxidharzen hat. Deshalb wurde es für diese Versuche ausgewählt und mit DMP als phosphorhaltiger Komponente mittels Umesterung chemisch verknüpft. DMP wurde ausgesucht, da die Synthese das Abdestillieren von nicht umgesetztem Phosphit erfordert und DMP im Vergleich zu DEP oder DDPO den niedrigsten Siedepunkt hat.



Schema 23: Umesterung von PolyTHF® und DMP zu PolyTHF_DMP.

Es wurde PolyTHF® 2000 mit DMP bei 120°C 24 h umgeestert, so dass DMP-terminiertes Polytetrahydrofuran erhalten wurde (Schema 23). Das so erhaltene PolyTHF(DMP)₂ wurde in einer Konzentration von 10w% im Harzsystem DGEBA/IPDA eingesetzt. Der Phosphoranteil in ausgehärteten Harzproben betrug 0,3 w%. Die T_G - und K_{IC} -Werte des so modifizierten Harzes wurden mit den entsprechenden Referenzwerten von DGEBA/IPDA-Proben verglichen, welche mit PolyTHF® 2000 (10 w%) bzw. mit einer Mischung aus PolyTHF® 2000 (10 w%) und DMP (0,3 w%) modifiziert worden waren (Abbildung 71 und Tabelle 24).

Wie schon im Kapitel 4.1.5.1 erläutert wurde, führt die Modifizierung des Reinharzes mit PolyTHF® 2000 zu einer Verbesserung der Bruchzähigkeit von 0,72 auf 0,92 MPam^{1/2} und zu einer minimalen Absenkung der Glasübergangstemperatur T_G (max. tan δ) von 164 auf 162°C. Setzt man die chemisch verknüpften Modifier in Form von PolyTHF2000(DMP)₂ ein, so erhält man nahezu identische T_G -Werte wie mit PolyTHF®2000, jedoch ist der Effekt der Zähmodifizierung nicht mehr so ausgeprägt. Setzt man die einzelnen Modifier PolyTHF®2000 und DMP gemeinsam ein, so erhält man deutlich bessere Eigenschaften. Sowohl die thermischen als auch mechanischen Eigenschaften

übertreffen die des Reinharzes. So beträgt die Bruchzähigkeit von DGEBA/IPDA/PolyTHF[®]2000 (10 w%)/DMP(0,3 w% P) 0,85 MPam^{1/2} bei einer T_G (max. tanδ) von 170°C.

Somit kann das Potential der erhöhenden Wirkung von T_G (max. tanδ) beim gemeinsamen Einsatz der einzelnen Modifier besser ausgenutzt werden. Liegt DMP ungebunden vor, so kann es sich besser in der Matrix verteilen und zusätzliche Brücken bilden. Die Verteilung des Phosphits in DGEBA/IPDA/PolyTHF[®]2000/DMP wurde mit SEM-EDX untersucht und bestätigt, dass eine durchgehend homogene Verteilung vorliegt. Es bilden sich keine Agglomerate, und eine Anreicherung von DMP in einer der beiden Phasen wurde nicht festgestellt.

Zudem wurde ein DMP-terminiertes PolyTHF[®] mit einer kürzeren Kettenlänge hergestellt und getestet. Das PolyTHF650(DMP)₂ führte sowohl zur Verschlechterung der mechanischen als auch der thermischen Eigenschaften des DGEBA/IPDA-Harzes.

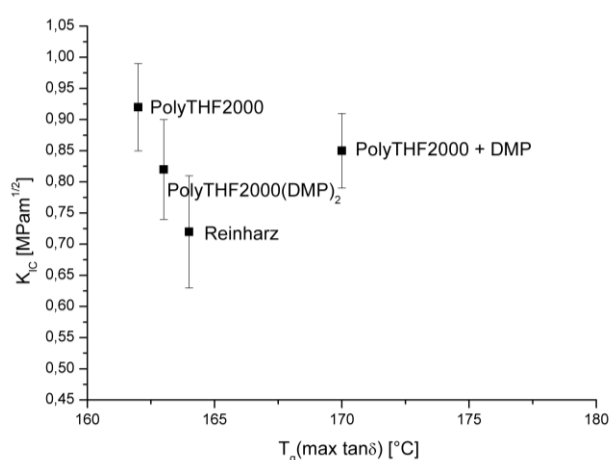


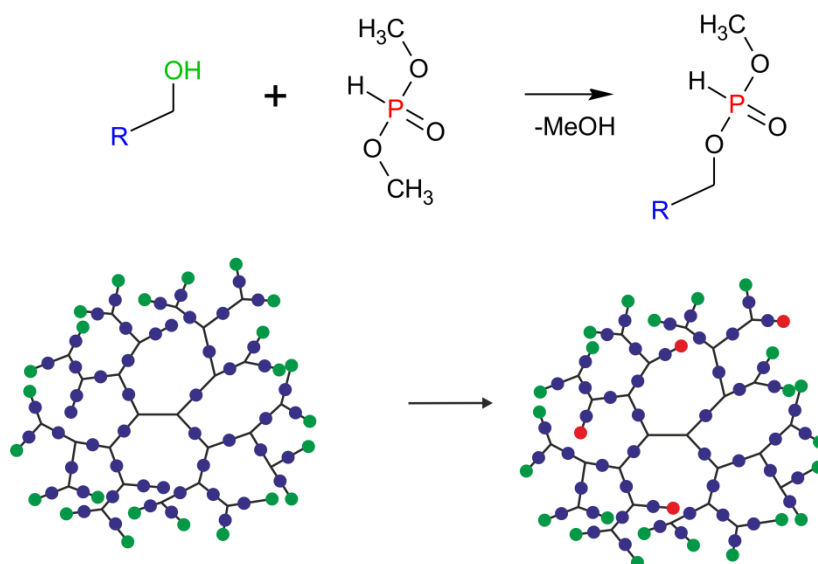
Abbildung 71: Eigenschaften des Harzsystems DGEBA/IPDA mit PolyTHF[®] 2000, PolyTHF[®] 2000 + DMP und PolyTHF2000(DMP)₂ als Modifier.

Tabelle 24: Eigenschaften des Harzsystems DGEBA/IPDA mit PolyTHF[®] 2000, PolyTHF[®] 2000 + DMP und PolyTHF2000(DMP)₂ als Modifier.

DGEBA/IPDA + Additiv	T _G (max. tanδ)	T _G (max. tanG'')	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±	G _{IC} [J/m ²]	±	E-Modul [MPa]	±
DGEBA/IPDA	164	157	0,72	0,09	190	31	2695	260
Reinharz								
PolyTHF [®] 2000 10w%	162	153	0,92	0,07	346	45	2430	50
PolyTHF [®] 2000 10w% + DMP 0,3 w% P	170	157	0,85	0,06	284	38	2580	95
PolyTHF2000(DMP) ₂ 10w% 0,3 w% P	163	144	0,82	0,08	222	27	3065	240

4.1.5.4.2 Phosphoryliertes Boltorn als Modifier für das DGEBA/IPDA-Harzsystem

Eine analoge Umesterung wie mit PolyTHF[®] wurde auch mit Boltorn[™] P1000 durchgeführt (Schema 24). [92] Die modifizierende Wirkung des so erhaltenen hyperverzweigten und DMP-terminierten Polymers wurde mit der Kombination aus den einzelnen Modifiern verglichen.



Schema 24: Umesterung von Boltorn[™] P1000 mit DMP.

Das System DGEBA/IPDA/Boltorn[™] P1000 (10 w%) zeigte im Vergleich zum Reinharz eine T_G -Absenkung, und eine zähmodifizierende Wirkung war nicht vorhanden, da es zu keiner Phasenseparation kam. Beim Einsatz von DMP, ob als einzelne Komponente oder als Boltorn[™] P1000_DMP mit je 10w% Anteil von Boltorn[™] 1000 und 0,3 w% P, wurden bessere mechanische Eigenschaften als beim Reinharz erzielt (Abbildung 72 und Tabelle 25). Die Glasübergangstemperatur war zwar geringer als beim Reinharz, jedoch wurde eine deutliche T_G -Erhöhung im Vergleich zu DGEBA/IPDA/Boltorn[™] 1000 erzielt. Auch in diesem wurde bei der gemeinsamen Verwendung der einzelnen Modifier Boltorn[™] P1000 und DMP bessere Werte erzielt als mit dem umgeestertem Boltorn[™] P1000_DMP. Das System DGEBA/IPDA/Boltorn[™] 1000 (10w%)/DMP(0,3 w%) besitzt eine deutlich verbesserte Bruchzähigkeit ($K_{IC}=0,95 \text{ MPam}^{1/2}$) bei einer Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von 149°C.

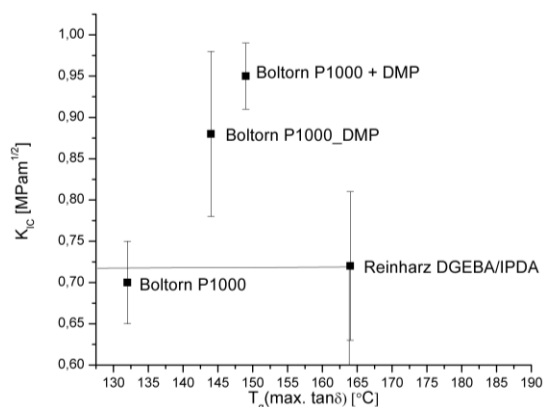


Abbildung 72: Eigenschaften des Harzsystems DGEBA/IPDA Boltorn[™] P1000, Boltorn[™] P1000 + DMP und Boltorn[™] P1000_DMP als Modifier.

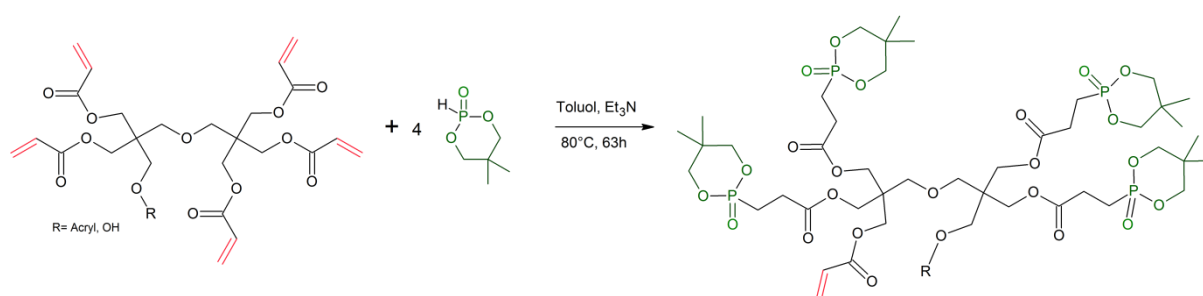
Tabelle 25: Eigenschaften des Harzsystems DGEBA/IPDA Boltorn™ P1000, Boltorn™ P1000 + DMP und Boltorn™ P1000_DMP als Modifier.

DGEBA/IPDA +Additiv	T _g (max. tanδ)	T _g (max. tanG'')	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±	G _{IC} [J/m ²]	±	E-Modul [MPa]	±
DGEBA/IPDA Reinharz	164	157	0,72	0,09	190	31	2695	260
10w% Boltorn™ P1000	132	131	0,7	0,05	132	131	0,7	0,05
10w% Boltorn™ P1000 DMP 0,3 w% P	149	137	0,95	0,04	149	137	0,95	0,04
BoltornP1000_DMP (gekoppelt; 10 w% und 0,3 w% P)	144	135	0,88	0,1	144	135	0,88	0,1

Die Ergebnisse zeigen also, dass beim Einsatz der umgesetzten Phosphite PolyTHF(DMP)₂ bzw. von Boltorn1000_DMP eine Verbesserung der K_{IC}-Werte im Vergleich zum Reinharz erreicht werden konnte, jedoch waren die Ergebnisse bei Verwendung der einzelnen Komponenten jeweils besser (Kombinationen von PolyTHF® 2000 bzw. von Boltorn™ P1000 und DMP).

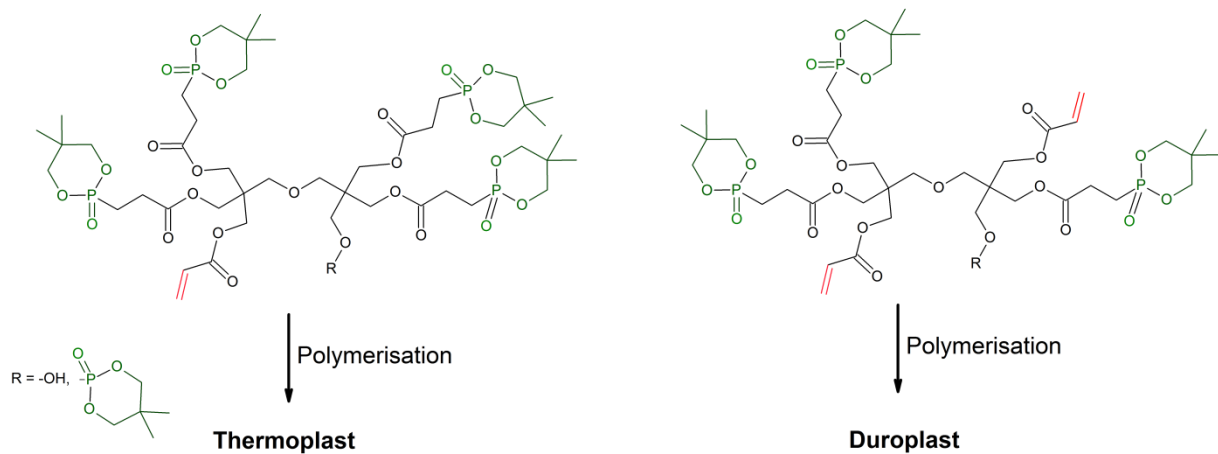
4.1.5.4.3 Modifizierende Wirkung von Acrylaten

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.3.1.2 beschrieben, können geeignete Acrylate als Zähmodifizier in Epoxidharzen fungieren. Aus diesem Grund wurden phosphorfunctionalisierte Acrylate hergestellt und hinsichtlich ihrer zähmodifizierenden Wirkung getestet. DPEHA wurde gemäß Schema 25 mit DEP bzw. DDPO mittels Phospha-Michael-Addition umgesetzt. [155-157] Beim im Rahmen dieser Arbeit verwendeten DPEHA handelt es sich um eine Mischung aus Dipentaerythritolpentaacrylat und -hexaacrylat, welche durchschnittlich 5,5 Acrylatfunktionen pro Molekül enthält.



Schema 25: Umsetzung von DPEHA mit DDPO im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 4.

Die Umsetzung von DPEHA erfolgte im stöchiometrischen Unterschuss bezüglich der Phosphorverbindungen, so dass die Phospha-Michael-Addition Addukte mit freien Acrylatgruppen ergab, deren durchschnittliche Acrylat-Funktionalität vom gewählten Verhältnis der Ausgangsstoffe bestimmt wird. Abhängig von der Anzahl der freien Acrylatgruppen können diese Addukte bei der Polymerisation vernetzen, verzweigen oder thermoplastische Polyacrylate ergeben (Schema 26).



Schema 26: Polymerisation von Monomeren mit einer und zwei Acrylatgruppen, die zu linearen und vernetzten Produkten führt.

Die Monomere DPEHA_DEP_{3,5}, DPEHA_DDPO_{3,5}, DPEHA_DDPO₄ und DPEHA_DDPO_{4,5} wurden erzeugt und radikalisch polymerisiert (Abbildung 73). [145, 158] Im Fall von DPEHA_DDPO_{4,5}, dessen Moleküle durchschnittlich eine freie Acrylatfunktionalität haben, war die Entstehung eines thermoplastischen, phosphorfunktionalisierten, im Harzsystem löslichen Polyacrylates zu erwarten gewesen. Jedoch erwies sich keines der so erhaltenen Polymere als löslich in DGEBA, auch nicht DPEHA_DDPO_{4,5}. Es war lediglich eine Quellung zu beobachten. Offenbar erfolgte auch in diesem Fall eine partielle Vernetzung. Es ist allerdings zu beachten, dass bei DPEHA_DDPO_{4,5} zwar durchschnittlich eine freie Acrylatfunktionalität nach der Phospha-Michael-Addition verbleibt, jedoch auch Addukte mit zwei oder mehr Acrylatgruppen sowie vollständig DDPO-funktionalisiertes DPEHA entstehen (Abbildung 74). Erstere können bei der Polymerisation vernetzen.

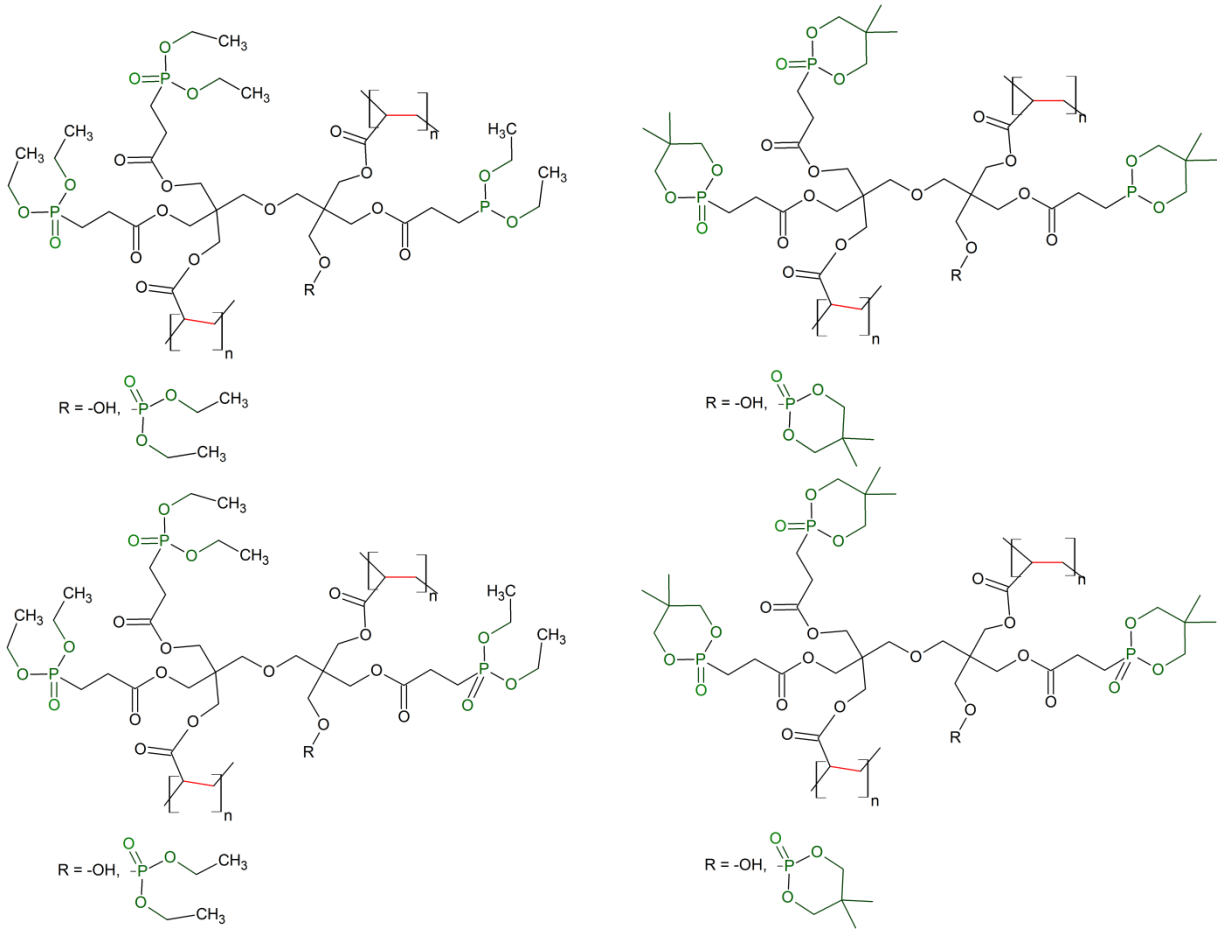


Abbildung 73: a) DPEHA_DEP_{3,5} mit 3,5 DEP-Funktionalitäten und 2 Acrylatgruppen b) DPEHA_DDPO₃.

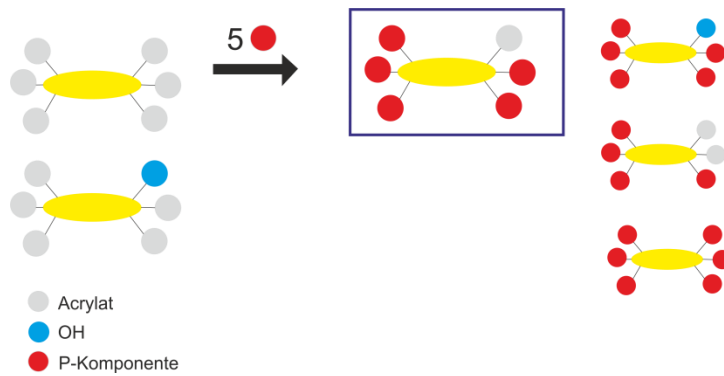


Abbildung 74: Schematische Darstellung der Addition von Phosphorverbindungen an DPEHA und den daraus resultierenden Polymere.

Aufgrund der Unlöslichkeit der Polymere werden die phosphonalfunktionalisierten Acrylate als Monomere in der Harzformulierung eingesetzt (Abbildung 75). Die radikalische Polymerisation der Acrylate sollte parallel zur Härtung des Epoxidharzes DGEBA/IPDA ablaufen. Wie die DSC-Kurve des Härtungsprozesses zeigt, findet die radikalische Polymerisation von DPEHA(DDPO)_{3.5} bereits ab 150°C statt. Die Härtungskurve von DGEBA/IPDA/ DPEHA(DDPO)_{3.5} (10 w%) zeigt eine Schulter des Hauptpeaks bei genau diesen Temperaturen (Abbildung 76).

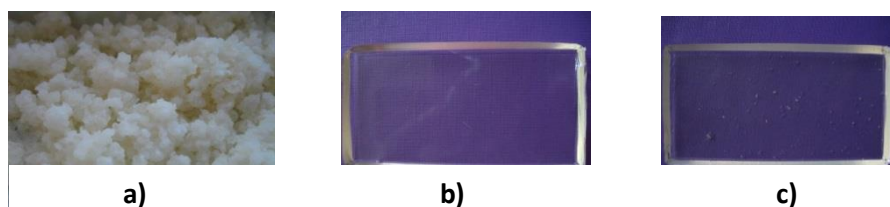


Abbildung 75: a) Polymer Poly(DPEHA_DEP3.5)

b) gehärtete Probe des Harzsystems DGEBA/IPDA/Monomer DPEHA_DEP3.5 (10 w%)

c) gehärtete Probe des Harzsystems DGEBA/IPDA/Monomer DPEHA_DDPO3.5 (10 w%).

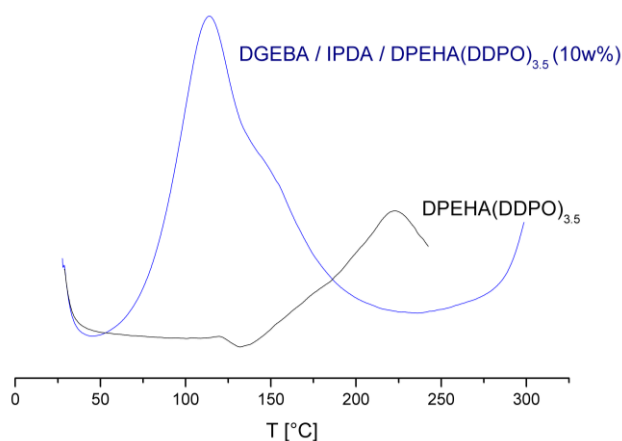


Abbildung 76: DSC-Kurve der Polymerisation von DPEHA(DDPO)_{3.5} und der Härtung des Harzsystems DGEBA/IPDA/DPEHA_DDPO_{3.5}.

Zur Simulation des Härtungsprozesses wurde das Monomer DPEHA(DDPO)_{4.5} mit und ohne Radikalstarter AIBN (3 w%) dem Temperaturprogramm analog des Härtungszyklus des Epoxidharzes (30 min 80°C, 30 min 120°C, 1 h 160°C) unterworfen. Das resultierende Polymer wurde mittels DSC analysiert (Abbildung 77). Sowohl das mittels *In-situ*-Polymerisation erzeugte als auch das unter Verwendung eines Initiators polymerisierte Polyacrylat zeigen bereits bei der ersten Aufheizung eine Glasübergangstemperatur. Das beweist, dass die Polymerisation stattfand, sowohl mit als auch ohne AIBN. Der Einsatz eines Radikalstarters ist somit nicht notwendig, da die Autopolymerisation bei den gegebenen Temperaturen bereits stattfindet. Allerdings ist bei beiden Polymeren ein Härtungspeak während der 1. Aufheizung zu erkennen. Dies deutet auf eine unvollständige Umsetzung der Acrylatgruppen während der Polymerisation hin. Während der zweiten Aufheizung steigt die T_G bei beiden Polymeren auf 57°C (ohne AIBN) bzw. auf 64°C (mit AIBN). Ob auch eine unvollständige Umsetzung der Acrylatgruppen während der *In-situ*-Polymerisation während der Härtung in der Epoxidmatrix auftritt, ist unwahrscheinlich, weil es sich bei der Epoxidharzhärtung um eine stark exotherme Reaktion handelt, so dass höhere Temperaturen erreicht werden, was die vollständige Polymerisation des Acrylats begünstigt.

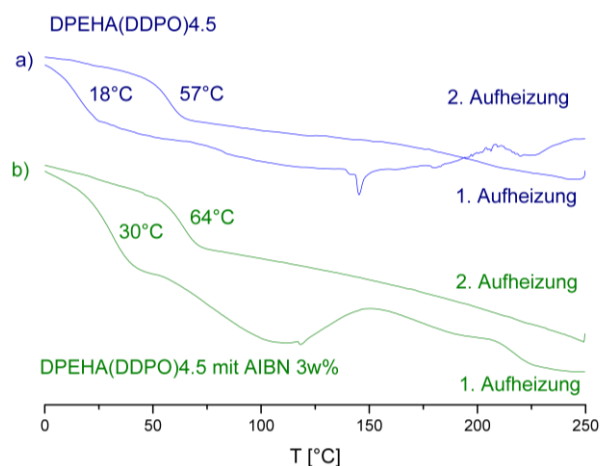


Abbildung 77: DSC-Kurven der 1. und 2. Aufheizung von DPEHA(DDPO)_{4.5} mit und ohne AIBN als Initiator.

Zur Überprüfung der Acrylatpolymerisation während der Härtung in der Epoxidharzreaktionsmischung wurden DPEHA_DEP_{3.5}, DPEHA_DDPO_{3.5}, DPEHA_DDPO₄ jeweils mit einem Anteil von 10 w% in DGEBA/IPDA polymerisiert. Wenn die Polymerisation des Acrylats stattgefunden hat, sind zwei Glasübergänge zu erwarten. Dies ist auch der Fall, wie Abbildung 78 zeigt. Es sind zwei Glasübergänge bei ca. 50°C und 140°C vorhanden, wobei der erste Übergang im Bereich der Acrylat-Polymere liegt. Die zweite Stufe ist dem Glasübergang des Epoxids zuzuordnen, welcher jedoch durch das phosphorhaltige Polyacrylat zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Die Zugabe von AIBN zeigt nur geringe Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur (Tabelle 26).

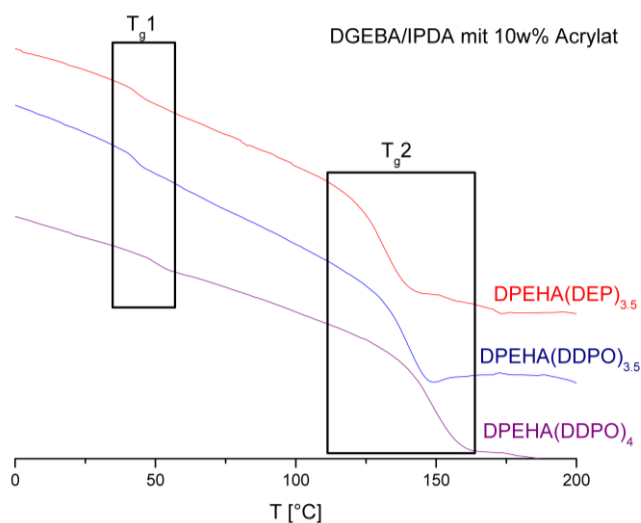
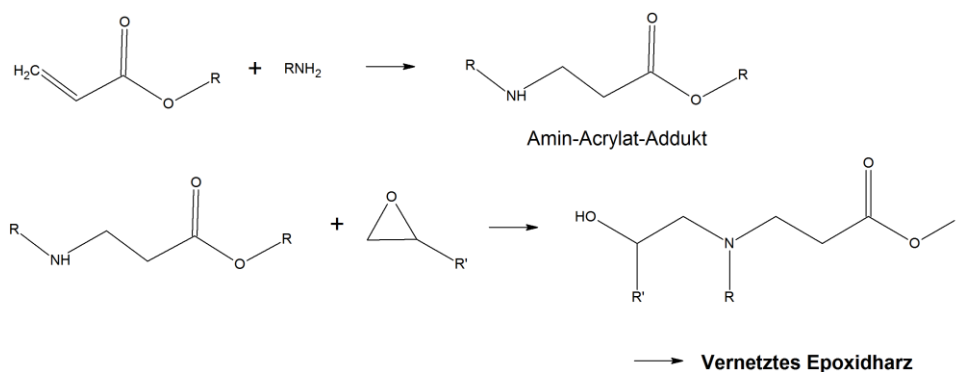


Abbildung 78: DSC-Kurven vom gehärteten Harzsystem DGEBA/IPDA mit je 10 w% DPEHA(DEP)_{3.5}, DPEHA(DDPO)_{3.5} und DPEHA(DDPO)₄.

Tabelle 26: Mittels DSC bestimmte Glasübergangstemperaturen für das Harzsystem DGEBA/IPDA/DPEHA(DDPO)_{4.5} (10 w%), mit und ohne AIBN.

DGEBA/IPDA DPEHA(DDPO) _{4.5} 10w%	T _G 1 (Acrylat)	T _G 2 (Epoxid) 1.Aufheizung/2.Aufheizung
ohne AIBN	40-60°C	138/149
mit AIBN 3w%	40-60°C	135/155
mit AIBN 8w%	40-60°C	133/147

Die Absenkung der Glasübergangstemperatur ist damit zu erklären, dass das in der Epoxidharzmischung enthaltene Amin IPDA mit Acrylatgruppen reagieren kann (Michael-Addition), was zur Bildung eines Amin-Acrylat-Addukts führt, welches nicht homopolymerisieren sondern nur noch mit der Matrix durch Addition reagieren kann (Schema 27). [159, 160] Somit konkurrieren die Autopolymerisation und die Michael-Addition während der Härtung miteinander. Dies führt dazu, dass durch diese Konkurrenzreaktion kein Polyacrylat mit einem hohen Molekulargewicht erzeugt werden kann. Zudem werden bei dieser Michael-Addition auch NH₂-Funktionen verbraucht, so dass eine geringere Netzwerkdichte im Epoxidharz resultiert.



Schema 27: Michael-Addition eines Amins an ein Acrylat mit anschließender Reaktion mit einer Epoxygruppe.

Die Kettenlänge der phosphorhaltigen Polyacrylate konnte mittels GPC nicht überprüft werden, da die Polymere aufgrund der Vernetzung nicht löslich sind. Die REM-Aufnahmen von DGEBA/IPDA/DPEHA(DDPO)_{4.0} (10 w%) und DGEBA/IPDA/DPEHA(DDPO)_{4.5} (10 w%) zeigen keine Phasenseparation. Das Polyacrylat, welches sich während der Härtung bildet, ist auf Grund der eben erwähnten Nebenreaktion (Michael-Addition mit dem aminischen Härter) relativ niedermolekular und in die Matrix eingebunden und kann daher keine zähmodifizierende Wirkung hervorrufen. Dies zeigen auch die mechanischen Messungen.

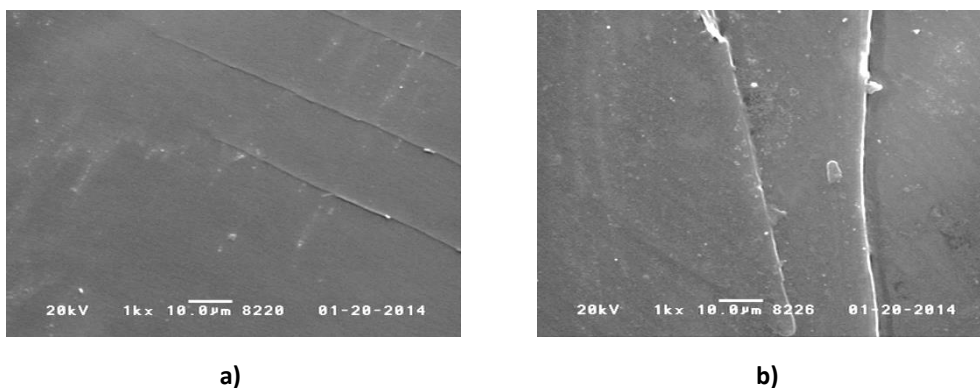


Abbildung 79: REM-Aufnahmen der Proben des Harzsystems DGEBA/IPDA mit 10 w%

a) DPEHA(DDPO)_{4,0} b) DPEHA(DDPO)_{4,5}.

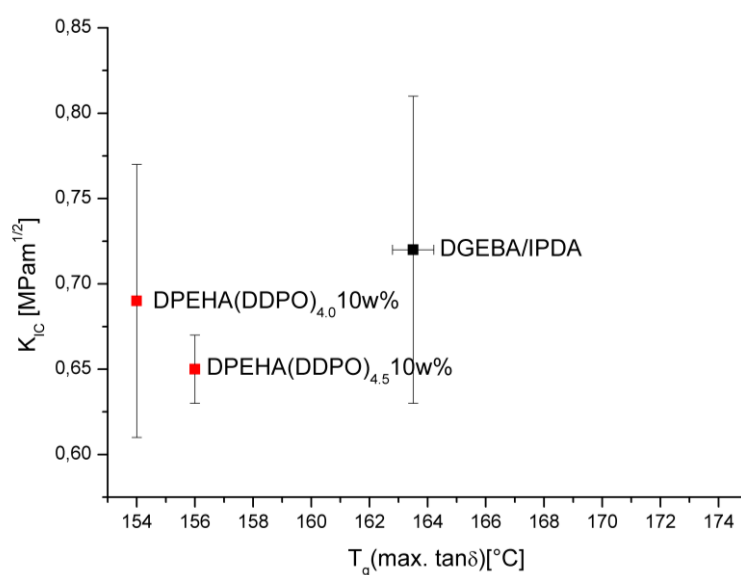


Abbildung 80: Mechanische und thermische Eigenschaften von gehärteten Proben des Harzsystems DGEBA/IPDA mit je 10 w% DPEHA(DDPO)_{4,0} und DPEHA(DDPO)_{4,5}.

Die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Acrylatmonomere eignen sich folglich nicht als Zähmodifizier. Die Verwendung von bereits polymerisierten Acrylaten ist nicht möglich, da teilvernetzte Polyacrylate entstehen, die quellen statt sich zu lösen. Der Einsatz von Monomeren führt zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, da keine ausreichende Homopolymerisation des Acrylats während der Härtung erreicht werden kann.

4.1.6 PolyTHF 2000 in der Kombination mit unterschiedlichen T_G -Modifiern

Die im Kapitel 4.1.4.3 beschriebenen Untersuchungen ergaben, dass Modifier mit einem Phosphoranteil von 0,1-0,5 w% P die besten Ergebnisse erzeugen. Zudem war festgestellt worden, dass PolyTHF® 2000 die Bruchzähigkeit erhöht ohne die T_G deutlich abzusenken. Des Weiteren war gefunden worden, dass DMP zwar die T_G erhöht, jedoch durch die Erhöhung der Netzwerkdicke das Harz spröder wird (Abnahme von K_{IC}).

Um ein optimiertes Material zu finden, wurde das Harzsystem DGEBA/IPDA mit DMP 0,3 w% P und unterschiedlichen Mengen an PolyTHF[®] 2000 modifiziert (3, 5, 10 und 15 w%). Der Einfluss der Konzentration an PolyTHF[®] 2000 auf die Glasübergangstemperaturen und K_{IC} -Werte ist in Abbildung 81 dargestellt (sowie die Referenzwerte des phosphorfreen, aber mit 10 w% PolyTHF[®] 2000 modifizierten Systems). Alle so modifizierten Systeme zeigen eine höhere Bruchzähigkeit als das Reinharz. Es wurde festgestellt, dass T_G (max. $\tan\delta$) mit steigendem PolyTHF[®]-Anteil zunimmt und bei 5 und 10w% PolyTHF[®] 2000 die T_G des Reinharzes übersteigt. Bei der Verwendung von 15 w% PolyTHF[®] 2000 nimmt die T_G jedoch wieder deutlich ab, wobei aber die höchste Bruchzähigkeit erreicht wurde. Das beste Ergebnis wurde mit DMP 0,3 w% P und 10 w% PolyTHF[®] 2000 erzielt, welches die höchste Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von 170°C bei einer Bruchzähigkeit von 0,85 MPam^{1/2} erreicht. Es ist bemerkenswert, dass die Kombination von PolyTHF[®] 2000 und DMP nicht zu gemittelten Eigenschaften aus DGEBA/IPDA/PolyTHF[®] und DGEBA/IPDA/DMP führt, sondern mit der Kombination deutlich bessere Eigenschaften erreicht werden können.

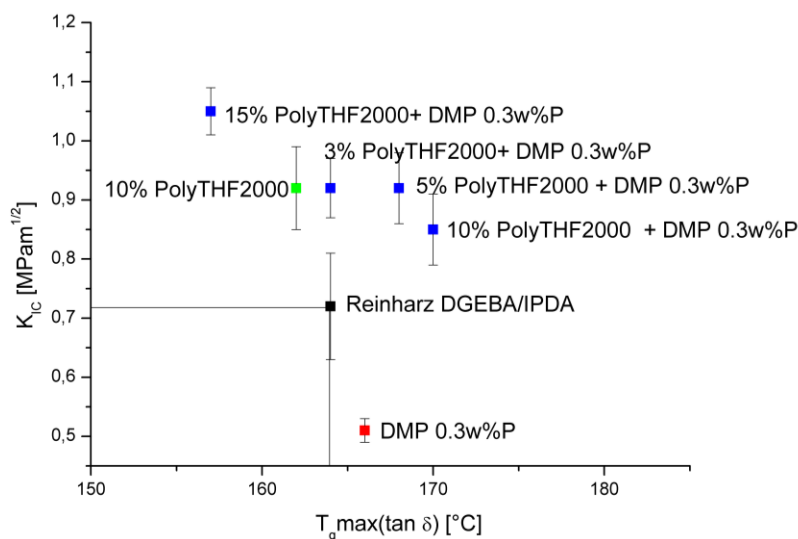


Abbildung 81: Mechanische und thermische Eigenschaften von Proben des Harzsystems DGEBA/IPDA mit unterschiedlichen Anteilen von PolyTHF[®] 2000 und DMP als Modifier.

Des Weiteren wurden Kombinationen von PolyTHF[®] 2000 und DEP sowie von PolyTHF[®] 2000 und DDPO als Modifier für DGEBA/IPDA getestet. Auch die Phosphite DEP (0,3 und 0,6 w% P) und DDPO (0,6 w% P) führten in Kombination mit PolyTHF[®] 2000 zu hervorragenden Eigenschaften, da sie sowohl die thermischen, als auch die mechanischen Eigenschaften deutlich erhöhten (Tabelle 27 und Abbildung 82). Am wirkungsvollsten hat sich die Kombination aus 10 w% PolyTHF[®] 2000 und 0,6 w% P erwiesen. Dieses System hat eine T_G von 180°C, die somit 16°C höher als die Glasübergangstemperatur des Reinharzes ist. Die Bruchzähigkeit beträgt 0,86 MPam^{1/2} und ist folglich um 0,14 MPam^{1/2} höher als der im Reinharz.

Demzufolge gelang es mit Kombinationen aus PolyTHF[®] 2000 und verschiedenen Phosphiten (DMP, DEP und DDPO) das Harzsystem DGEBA/IPDA derart zu modifizieren, dass sowohl eine Verbesserung der Bruchzähigkeit als auch der Glasübergangstemperatur resultiert.

Auch beim System DGEBA/DMDC wurde auf analoge Weise (Modifizierung mit einer Kombination von DMP 0,3 w% P und 10 w% PolyTHF® 2000) eine Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften erreicht (Tabelle 27).

Tabelle 27: Mechanische und thermische Eigenschaften von Proben der Harzsysteme DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC mit PolyTHF® 2000 als Zähmodifizier und DMP, DEP und DDPO als T_G-Modifizier.

DGEBA/Härter	Modifizier	Anteile	T _G (max. tanδ)	T _G (max. tanG'')	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	±
IPDA	Reinharz		164	157	0,72	0,09
IPDA	PolyTHF® 2000	10 w%	162	153	0,92	0,07
IPDA	DMP	0,3 w% P	166	146	0,51	0,02
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	10 w% 0,3 w% P	170	157	0,85	0,06
IPDA	PolyTHF® 2000 + DEP	10 w% 0,3 w% P	172	155	0,85	0,17
IPDA	PolyTHF® 2000 + DEP	10 w% 0,6 w% P	180	154	0,86	0,04
IPDA	PolyTHF® 2000 + DDPO	10 w% 0,6 w% P	173	159	0,77	0,08
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	5 w%	168	155	0,92	0,06
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	3 w%	164	157	0,92	0,05
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	0,3 w% P				
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	15 w% 0,3 w% P	157	151	1,05	0,04
IPDA	PolyTHF® 2000 + DDPO	10 w% 0,3 w% P	160	154	1,03	0,06
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	10 w% 0,6 w% P	163	155	0,93	0,07
IPDA	PolyTHF® 2000 + DDPO	10 w% 0,3 w% P	156	139	1,04	0,04
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	10 w% 0,6 w% P	167	140	0,93	0,08
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	10 w%	173	140	0,79	0,05
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	1 w% P				
IPDA	PolyTHF® 2000 + DMP	3 w% 0,3 w% P	162	143	0,82	
DMDC	Reinharz		179	170	0,64	0,03
DMDC	PolyTHF® 2000 + DMP	10 w% 0,3 w% P	181	165	0,77	0,04

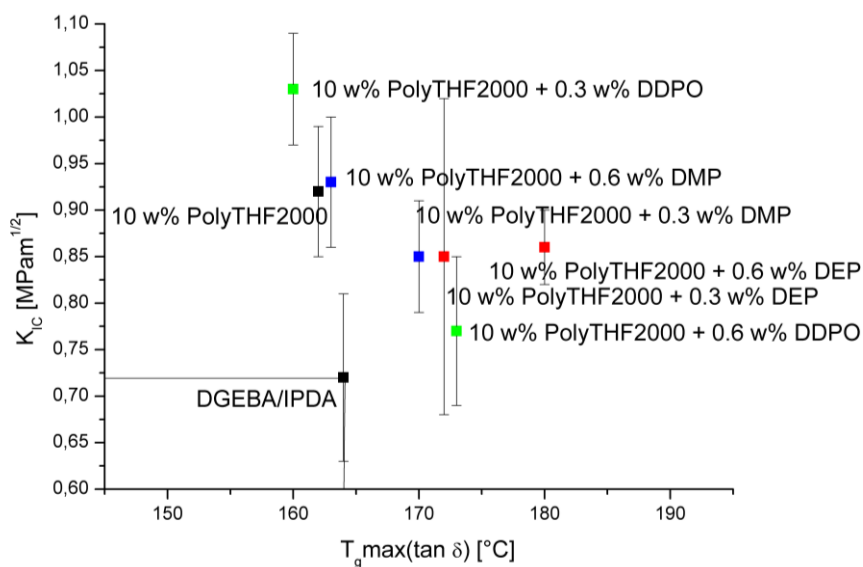


Abbildung 82: Mechanische und thermische Eigenschaften von Proben des Harzsystems DGEBA/IPDA

mit 10 w% PolyTHF® 2000 und DMP, DEP und DDPO als Modifizier (je 0,3 und 0,6 w%).

4.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Epoxidharzsysteme

In diesem Teil der Arbeit wurden die thermischen und bruchmechanischen Eigenschaften unterschiedlicher, auf DGEBA basierender Harzsysteme untersucht und durch Zugabe geeigneter Modifizier optimiert. Zunächst wurden Proben nicht modifizierter DGEBA-Harzsysteme erzeugt, wobei als Härter monocyclische aliphatische Amine (IPDA, 1,2-DACH und M-DACH), verbrückte cyclische Amine (DC und PACM20, DMDC, TMDC) sowie das aromatische Amin Lonzacure™ DETDA 80 verwendet wurden. Darüber hinaus wurden auch DGEBA-Proben durch anionische Homopolymerisation unter Einsatz des Initiators EMIM Ac gehärtet. Alle Epoxidharzsysteme wurden mit einem Temperaturprogramm gehärtet, das eine stufenweise Temperaturerhöhung sowie eine Nachtemperung bei 200°C beinhaltet. Zum Vergleich wurden auch Proben untersucht, bei denen keine Nachtemperung durchgeführt worden war. Von den gehärteten Proben wurde die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) sowie als Maß für die Bruchzähigkeit der Parameter K_{IC} bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die Nachtemperung die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) deutlich erhöht sowie die Bruchzähigkeit moderat verbessert. Mit nachgetemperten Proben des Harzsystems DGEBA/DETDA 80 konnte die höchste Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von 195°C bei einer Bruchzähigkeit von 0,65 MPam^{1/2} erreicht werden. Nachgetemperte Proben des Systems DGEBA/PACM20 zeigten die höchste Bruchzähigkeit aller unmodifizierten Harze, welche 0,76 MPam^{1/2} erreicht, bei einer Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) von 168°C. Für die Harzsysteme DGEBA/IPDA und DGEBA/DC wurden vergleichbar hohe Bruchzähigkeiten festgestellt. Für das Harzsystem DGEBA/EMIM Ac wurde im Vergleich zu den aminisch gehärteten Systemen eine sehr geringe Bruchzähigkeit von nur 0,44 MPam^{1/2} bei zudem vergleichsweise niedriger Glasübergangstemperatur von 159°C ermittelt.

Die Wirkung von phosphorhaltigen, als Nachvernetzer wirkenden Modifizier, auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften aminisch gehärteter Harzsysteme wurde detailliert untersucht. Zunächst wurden die Phosphite DEP und DDPO in allen oben genannten Systemen getestet. Die Phosphoranteile im Harzsystem betragen dabei 0,5 und 1 w%. Der größte Effekt auf die Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) wurde für Harzsysteme festgestellt, bei denen dieser Parameter ohne Zusatz eines Modifiers relativ niedrig war. Dies ist beim Harzsystem DGEBA/IPDA der Fall, welches eine im Vergleich zu den anderen getesteten Systemen relativ niedrige T_G (max. $\tan\delta$) von 163°C hat, die jedoch bei Verwendung von DEP (1 w% P) auf 192°C gesteigert werden kann. Dagegen hat DGEBA/1,2-DACH eine hohe T_G (max. $\tan\delta$) von 187°C, die jedoch mit keinem der beiden Modifizier erhöht werden konnte. Der Einsatz von Phosphiten bewirkte nicht nur eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$), sondern auch eine Erniedrigung der Bruchzähigkeit. Auf diese Weise wurden mit hohen Phosphoranteilen zwar hohe Werte von T_G (max. $\tan\delta$) erreicht, jedoch erwiesen sich geringe Modifiziermengen in der Gesamtbetrachtung der thermischen und mechanischen Eigenschaften als die bessere Wahl. Verallgemeinert wurde für die meisten Systeme das Optimum zwischen T_G (max. $\tan\delta$) und K_{IC} mit DEP bei einem Phosphorgehalt von 0,5 w% erreicht.

Für die Harzsysteme DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC wurde der Einfluss der phosphorhaltigen Modifizier DEP und DDPO auf die oben genannten Parameter in Abhängigkeit von ihrer Konzentration ausführlich untersucht. Es wurde festgestellt, dass Mengen von 0,1-0,25 w% P nicht nur die Glasübergangstemperatur, sondern auch die Bruchzähigkeit verbessern. Ein bemerkenswertes Beispiel ist das Harzsystem DGEBA/DMDC/DEP (0,1 w% P), bei dem im Vergleich zum Reinharz DGEBA/DMDC (T_G (max. $\tan\delta$) = 179°C und K_{IC} = 0,64 MPam^{1/2}) deutlich verbesserte Eigenschaften festgestellt wurden (T_G (max. $\tan\delta$) = 187°C und K_{IC} = 0,72 MPam^{1/2}). Somit konnten die vorgegebenen

Zielparameter (T_G (max. $\tan\delta$) > 190°C und $K_{IC} = 0,7 \text{ MPam}^{1/2}$) mit diesem Harzsystem fast erreicht werden. Das Harzsystem DGEBA/1,2-DACH erfüllte bereits ohne eine Modifizierung knapp die Vorgaben (T_G (max. $\tan\delta$) = 187°C, und $K_{IC} = 0,70 \text{ MPam}^{1/2}$). Mit dem Harzsystem DGEBA/DC/DEP (0.5 w%) wurden die Zielvorgaben erreicht (T_G (max. $\tan\delta$) = 193°C, und $K_{IC} = 0,76 \text{ MPam}^{1/2}$).

Außer DEP und DDPO wurde auch das Phosphoramidat DEP(Pip)DEP, welches mittels Atherton-Todd-Reaktion aus Diethylphosphit und Piperizin hergestellt wurde, hinsichtlich seiner modifizierenden Wirkung getestet. Auch mit diesem Phosphoramidat wurde eine Nachvernetzung des Epoxidnetzwerks und somit eine Erhöhung der T_G (max. $\tan\delta$) erzielt, wobei der Effekt jedoch geringer als bei Einsatz der Phosphite war.

In den Harzsystemen DGEBA/IPDA und DGEBA/EMIM Ac wurden folgende kommerziell verfügbare Zähmodifizier hinsichtlich ihrer modifizierenden Wirkung der Bruchzähigkeit und dessen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur untersucht: Nanopox® (Nanosilika-Partikel), Nanostrength® (Blockcopolymer), Nanostrength®+Nanopox®, Albidur® (Kern-Schale-Partikel), Albidur® und Nanopox®, PolyTHF® 650, PolyTHF® 1000, PolyTHF® 2000, (PolyTHF® mit unterschiedlichen Molmassen), Boltorn™ P501, Boltorn™ P1000, Boltorn™ U3000 (dendrische Polymere mit unterschiedlichen Hydroxylzahlen), Genioperl® (funktionelles Silikonpolymer), Virantage® (PESU), Albipox® 1000 (unreaktiver Kautschuk). Zusätzlich wurde ein Triethanolamin-Oligomer synthetisiert und getestet. Bei der Testung dieser Zähmodifizier wurde festgestellt, dass eine Verbesserung der Bruchzähigkeit in der Mehrzahl der Fälle mit einer erheblichen Erniedrigung der Glasübergangstemperatur verbunden ist. Die größte Erhöhung der Bruchzähigkeit wurde für beide Harzsysteme mit Boltorn™ P501 erreicht: Bei 10 w% Boltorn™ P501 im Harzsystem DGEBA/IPDA (T_G (max. $\tan\delta$) = 164°C und $K_{IC} = 0,72 \text{ MPam}^{1/2}$) wurde eine deutliche Verbesserung der Bruchzähigkeit erreicht (T_G (max. $\tan\delta$) = 136°C und $K_{IC} = 1.39 \text{ MPam}^{1/2}$). Analog dazu konnte das Harzsystem DGEBA/EMIM Ac (T_G (max. $\tan\delta$) = 159°C und $K_{IC} = 0,44 \text{ MPam}^{1/2}$) mit 10 w% Boltorn™ P501 in der Bruchzähigkeit erhöht werden (T_G (max. $\tan\delta$) = 110°C und $K_{IC} = 0,72 \text{ MPam}^{1/2}$). Folgende Modifizier verbesserten im Harzsystem DGEBA/IPDA die Bruchzähigkeit, ohne einen großen negativen Effekt auf die Glasübergangstemperatur zu verursachen: Genioperl®, Albidur®, Nanostrength®, PolyTHF® 2000, Albidur®+Nanopox® sowie Nanopox®+Nanostrength®. Von allen mit den kommerziellen Modifizier modifizierten Harzsystemen lieferte DGEBA/IPDA/Nanopox® (5 w%)/Nanostrength® (5 w%) die besten Ergebnisse bezüglich der thermischen und mechanischen Eigenschaften (T_G (max. $\tan\delta$) = 157°C und $K_{IC} = 1,15 \text{ MPam}^{1/2}$).

Das Harzsystem DGEBA/EMIM Ac zeigte eine erhöhte Bruchzähigkeit bei keiner oder nur geringer Absenkung der Glasübergangstemperatur bei Verwendung folgende Modifizier: Nanopox®, Nanostrength®, Albipox®, Albidur®, Virantage® sowie Nanopox®+Nanostrength®. Die besten Eigenschaften wurden für das System DGEBA/EMIM Ac/Nanostrength® (10w%) festgestellt (T_G (max. $\tan\delta$) = 159°C und $K_{IC} = 0,61 \text{ MPam}^{1/2}$).

Einige der getesteten Zähmodifizier zeigten sehr unterschiedliche Wirkungen in beiden Harzsystemen. Dies wurde u. a. für PolyTHF® festgestellt: Während im Harzsystem DGEBA/IPDA das PolyTHF® erst ab der Molmasse von 2000 g/mol eine Zähmodifizierung hervorruft und niedermolekulares PolyTHF® diesbezüglich wirkungslos ist, ist letzteres im Harzsystem DGEBA/EMIM Ac ein effektiver Zähmodifizier, wobei die Wirksamkeit mit steigender Molmasse abnimmt.

Ausgehend von den zuvor gewonnenen Erkenntnissen wurden Kombinationen aus phosphorhaltigen Modifiern (DMP, DEP und DDPO) und PolyTHF® 2000 in den Harzsystemen DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC getestet um sowohl eine Erhöhung der Glasübergangstemperaturen als auch eine Zähmodifizierung zu erreichen. Dieses Ziel wurde für alle Formulierungen hinsichtlich des K_{IC} -Werts und der Glasübergangstemperatur T_G (max. $\tan\delta$) erreicht. Ein Beispiel für ein diesbezüglich verbessertes System ist DGEBA/IPDA/PolyTHF®2000(10w%)/DEP(0,6w%) mit folgenden Eigenschaften: (T_G (max. $\tan\delta$) = 180°C und K_{IC} = 0,86 MPam^{1/2}).

Des Weiteren wurden auch phosphorhaltige T_G -Modifiern mit Zähmodifiern chemisch verknüpft um Substanzen zu erzeugen, welche sowohl die Glasübergangstemperaturen erhöhen wie auch zähmodifizierend wirken sollten. Die so erzeugten phosphorylierte Zähmodifiern können an die Epoxidharzmatrix durch Umesterung anbinden. Derartige kombinierte Modifiern wurden synthetisiert, indem PolyTHF® 2000 bzw. Boltorn™ 1000 mit DMP durch eine Umesterung zu PolyTHF2000(DMP)₂ bzw. Boltorn™ 1000_DMP verknüpft wurden. Die Modifiern-Kombinationen verbessern zwar die Bruchzähigkeit bezüglich des Reinharzes, können aber im Vergleich zu Harzsystemen, welche phosphorhaltige T_G -Modifiern und Zähmodifiern als Einzelkomponenten enthalten, nicht konkurrieren. Zudem wurde Dipentaerythritolpentaacrylat/hexaacrylat (DPEHA) mit DDPO und DEP entsprechend einer Michael-Addition umgesetzt, wobei unterstöchiometrische Mengen der Phosphorkomponenten angewendet wurden, so dass Addukte mit freien Acrylatgruppen erhalten wurden, welche zu polymeren Substanzen umgesetzt wurden. Auch dies diente dem Ziel Substanzen mit sowohl T_G -erhöhenden wie auch zähmodifizierenden Eigenschaften zu erhalten, doch führten diese Versuche zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.

Als Mechanismus der T_G -Erhöhung wurde die nachvernetzende Umesterung von Phosphiten mit der Epoxidharzmatrix identifiziert und detailliert untersucht. Hierfür wurden Addukte aus DGEBA und DMP sowie DGEBA und DOPO erzeugt und diese in das Harzsystem DGEBA/IPDA eingearbeitet (Harzsysteme DGEBA_DMP/IPDA bzw. DGEBA_DOPO/IPDA). Zum Vergleich wurden auch Harzproben mit gleichem Phosphorgehalt getestet, bei denen DMP und DGEBA vor der Harzformulierung nicht miteinander reagiert waren (DGEBA/IPDA/DMP-Harzsystem). Es wurde gezeigt, dass DGEBA_DMP/IPDA höhere Glasübergangstemperaturen bereits bei relativ geringen Härtungstemperaturen liefert als das analoge DGEBA/IPDA/DMP-Harzsystem. Nach vergleichsweise langen Härtungszeiten befinden sich beide Systeme jedoch auf einem Niveau. Mittels NMR- und IR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass der erste Schritt der Umesterung bereits bei 80°C stattfindet, der zweite Schritt benötigt jedoch eine hohe Temperatur bzw. eine längere Reaktionszeit. DGEBA_DOPO kann eine Umesterung nicht eingehen, weshalb die Glasübergangstemperatur des Systems DGEBA_DOPO/IPDA nach der Härtung vergleichsweise gering bleibt.

Die große Auswahl an Härtern und Modifiern bietet Systeme mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Für die Wahl des Härter sind nicht nur die Materialparameter des Reinharzes, sondern auch die Härtungskinetik, die Kosten und die toxikologischen Eigenschaften entscheidend. Da jedes Harzsystem auf die Modifiern anders reagiert, muss für das ausgewählte Harz und das dazugehörige Härtungsprogramm die Modifiernzusammensetzung optimiert werden. In dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten der Modifizierung untersucht. Die die Untersuchungen wurden vor allem an DGEBA/IPDA und DGEBA/DMDC durchgeführt. Das Harzsystem DGEBA/DC/DEP (0,5 w%) erfüllte am besten die Zielparameter. Die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten aus den erhaltenen Ergebnissen zeigen ein breites Feld von Harzsystemen auf, die je nach Anforderung optimiert werden können.

Die Untersuchungen zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften sich in einem höheren Maß beeinflussen lassen als die Glasübergangstemperatur. Mit diesen Erkenntnissen ist es zielführend ein Reinharz mit einer hohen T_G mit einem Zähmodifizier zu optimieren und gegebenenfalls die Glasübergangstemperatur in geringem Maße mit einem phosphorhaltigen Modifizier zu erhöhen.

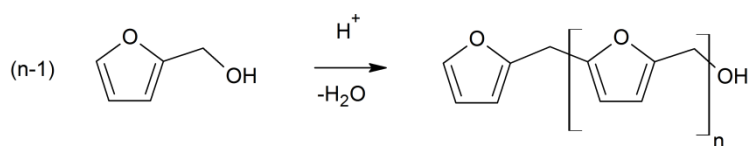
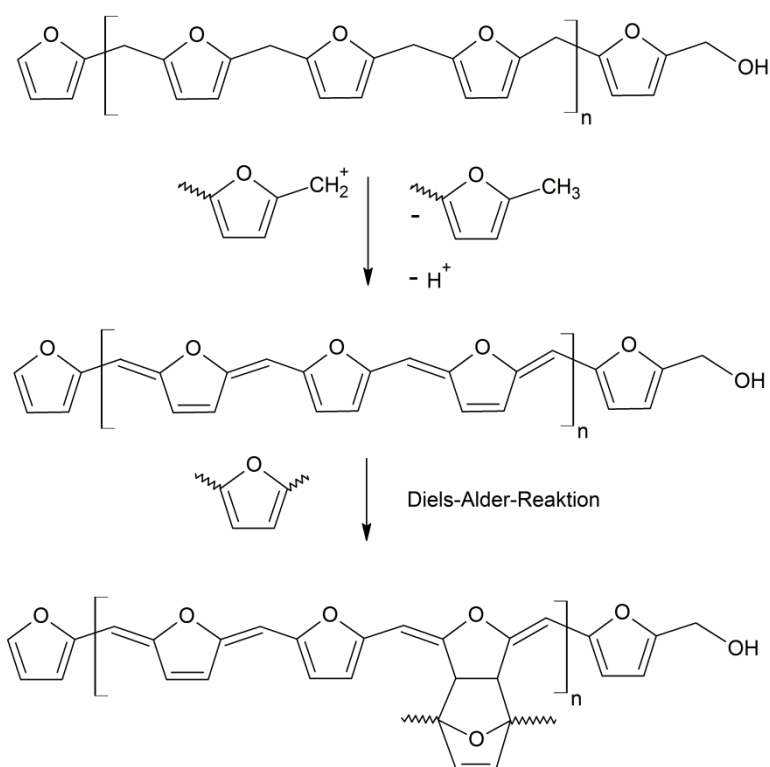
4.2 Furanharzsysteme für Composite

4.2.1 Ziele und Herausforderungen

Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Entwicklung eines Prepolymers, das auf biobasierten Polyfurfurylalkohol beruht und als polymere Matrix für NFK geeignet ist. Zwar bietet der Markt bereits Furanharzprodukte an, jedoch stellt die Giftigkeit ein Problem dar. Bei offenen Herstellverfahren für Verbundmaterialien für die Automobilindustrie (Kapitel 3.1.3) wie dem Handlaminieren oder dem Spray-Up-Verfahren werden die Arbeiter den Emissionen ausgesetzt. Oft beinhalten die Formulierungen einen hohen Anteil des giftigen Monomers Furfurylalkohol (FA) oder toxische Bestandteile wie Phenol oder Formaldehyd. Das Ziel bestand darin eine Formulierung zu entwickeln, deren Gehalt an freiem FA 1% nicht übersteigt. Die obere Grenze für den Formaldehydgehalt wurde bei 0,05 w% festgelegt. Die Formulierung darf zudem kein Phenol enthalten. Die Prozessparameter geben vor, dass die Formulierung bei 150-200°C ausgehärtet werden kann und dass ihre Viskosität 100 Pa*s (bei 20°C) aus Gründen der Verarbeitbarkeit nicht übersteigt.

4.2.2 Polymerisation mit Maleinsäureanhydrid als Katalysator

Prepolymere aus FA wurden durch Polykondensation in Gegenwart des Katalysators Maleinsäureanhydrid (MA) hergestellt. Bereits bekannt war, dass die Polykondensation unter diesen moderat sauren Bedingungen ein oligomeres Produkt mit vorwiegend linearer Struktur liefert, das in einem Folgeschritt zu einem duromeren Furanharz vernetzt werden kann (Schema 28). Die detaillierte Beschreibung der Oligomerisierung durch Polykondensation und der Vernetzung durch die Diels-Alder-Reaktion erfolgte bereits in Kapitel 3.2.2.2.

Oligomerisierung durch Polykondensation:**Vernetzung durch Diels-Alder-Reaktion:**

Schema 28: Vereinfachte Darstellung der Oligomerisierung und Vernetzung von FA während der Polymerisation.

FA wurde zu diesem Zweck mit einer 2 w%-Lösung von 50 w% MA in Wasser bei 110°C 30 min polymerisiert. [107, 161] MA reagiert dabei mit Wasser, wobei Maleinsäure entsteht, die als eigentlicher Katalysator agiert. Die Katalysatorlösung wurde bei 40°C hinzugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 30 min auf 110°C erhitzt. Das resultierende Produkt enthielt einen Restmonomer-Gehalt von 34 w% und hatte eine dynamische Viskosität von 0,03 Pa*s. Die Ermittlung des Restmonomer-Gehalts mittels NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie wird in Kapitel 4.2.4 näher erläutert. Da es sich bei der Polymerisation um eine Polykondensation handelt, kommt es bei der Reaktion zur Wasserbildung. Die Prozentangabe des Restmonomer-Gehalts bezieht sich auf den organischen Anteil und nicht auf die Prepolymer/Wasser-Gesamtmenge. Der Wasseranteil kann je nach Umsatz bis zu 10 w% betragen. Der Anteil an Restmonomer in der Gesamtmenge ist somit geringer, doch übersteigt er den Grenzwert von 1 w% bei Weitem. Für das Prepolymer wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) eine gewichtsmittlere Molmasse von 1080 g/mol ermittelt. Die Reaktionsparameter wie Temperatur, Reaktionszeit und Menge des Katalysators wurden mit dem Ziel den Restmonomer-Gehalt zu senken variiert. Die resultierenden Viskositäten und gewichtsmittleren Molmassen wurden ermittelt. Um den Monomerverbrauch zu steigern, wurde die

Reaktionszeit erhöht, was auch wie erwartet zu höheren Molmassen führte (Abbildung 83). Die Verdoppelung der Reaktionszeit bei 110°C von 30 auf 60 Minuten führte zu einer Erniedrigung des Monomergehalts von 34 auf 20 w%. Mit der Erhöhung der Reaktionszeit auf 90 min konnte der Monomergehalt weiter auf 5 w% reduziert werden. Der geforderte Grenzwert wurde jedoch nicht unterschritten. M_w stieg dabei auf 8500 g/mol, was zu einem sehr starkem Viskositätsanstieg führte. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 2 h hatte eine Vernetzung des Präpolymers zufolge, welches in organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich war. Mit der Verlängerung der Reaktionszeit ist es folglich nicht möglich ein Prepolymer mit einem Restmonomer-Gehalt unter 1 w% und geringer Viskosität zu erhalten, da die Molmassen zu stark ansteigen und sogar Vernetzungen auftreten. Die Vernetzungsreaktionen beginnen bereits vor dem vollständigen Umsatz des FA, so dass die Verlängerung der Reaktionszeit kein Lösungsansatz ist.

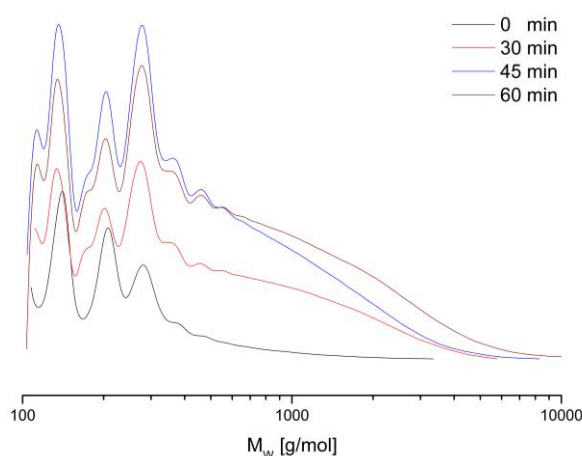


Abbildung 83: GPC-Kurven von FA-Prepolymeren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (2w% einer 50%igen MA-Lösung, 110°C).

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu höheren M_w -Werten führt, jedoch die Viskosität dabei schnell ansteigt und den Grenzwert übertrifft (Tabelle 28). Bei der Reaktionstemperatur von 130°C wurde ein Prepolymer mit einer akzeptablen Viskosität von 72 Pa*s erhalten. Der Restmonomer-Gehalt ist mit 6 w% deutlich geringer als bei 110°C, ist aber noch um das Sechsfache höher als der Zielwert. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150°C führt zum gewünschten Monomergehalt von 1 w%, die Viskosität ist jedoch mit 450 Pa*s viel zu hoch. Die gewichtsmittlere Molmasse beträgt dabei 4080 g/mol. Es ist folglich durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur und somit durch die Erhöhung des Umsatzes nicht möglich ein Prepolymer mit einem geringen FA-Gehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität zu erhalten.

Tabelle 28: Eigenschaften von FA-Prepolymeren, die bei unterschiedlichen Temperaturen erzeugt wurden (2 w% einer 50%-MA-Lösung, 30 min).

Probennummer	Reaktionstemperatur	Gewichtsmittlere Molmasse M_w [g/mol]	FA Anteil (NMR) [w%]	Viskosität [Pa*s]
KUFA3	110°C langsame Heizrate	1080	34	0,03
KUFA32	130°C	n.b.	6	72
KUFA31	150°C	4080	1	450

Es wurde bei den Untersuchungen festgestellt, dass die Heizrate, mit der die Reaktionsmischung bis zur Polymerisationstemperatur erwärmt wird, einen Einfluss auf die Produkteigenschaften hat. Bei diesen Versuchen erfolgte die Zugabe der Katalysatorlösung bei 40°C, und die Reaktionstemperatur betrug 110°C. Die Untersuchungen ergaben, dass eine Erwärmung der Reaktionsmischung von 40°C auf 110°C innerhalb von 30 min unerwarteter Weise zu geringeren Molmassen führt als eine Erwärmung innerhalb von 5 Minuten (Abbildung 84). Die Reaktionszeit bei 110°C betrug bei beiden Ansätzen 30 min. Falls nicht anders angegeben, wurde aus Reproduzierbarkeitsgründen eine schnelle Heizrate verwendet, da die langsame Heizrate in Abhängigkeit von der verwendeten Apparatur zu stark variierte.

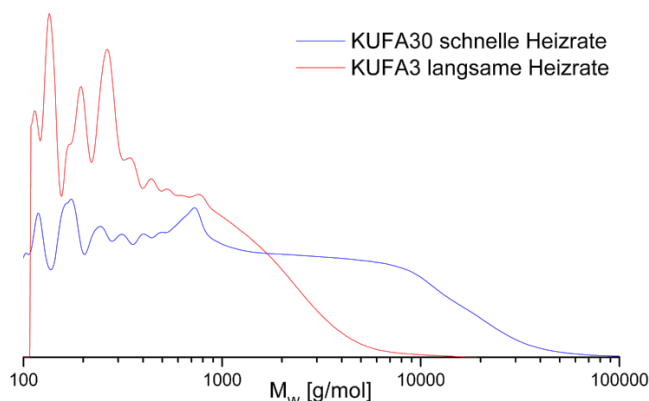


Abbildung 84: GPC-Kurven von FA-Prepolymeren, die mit unterschiedlichen Heizraten auf die Reaktionstemperatur erwärmt wurden (2w% von 50%-MA-Lösung, 110°C, 30 min).

Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der Produkteigenschaften von der Katalysatormenge untersucht (Tabelle 29). Dabei wurde die Menge der 50 w%-igen wässrigen MA-Lösung stufenweise von 2 w% auf 4 w% erhöht. Die Erhöhung der Katalysatormenge von 2 auf 3.6 w% zeigte bei einer langsamen Heizrate keinen deutlichen Effekt auf die Molmasse, den Restmonomer-Gehalt und die Viskosität. Jedoch führte eine weitere geringfügige Erhöhung der Katalysatormenge auf 4 w% zu einer Zunahme von M_w von 1080 auf 2470 g/mol und einer Abnahme des FA-Gehalts von 34 auf 3 w%. Die Viskosität von 135 Pa*s übersteigt aber knapp den Grenzwert.

Mit einer Erhöhung der Menge der MA-Lösung konnten bei einer schnellen Heizrate geringe Monomergehalte (unter der Nachweisgrenze oder 1,6 w%) erreicht werden. Die Viskosität der Proben war jedoch weit außerhalb des Grenzbereichs und erreichte 1020 bzw. 6620 Pa*s.

Tabelle 29: Eigenschaften von FA-Prepolymeren in Abhängigkeit von unterschiedlichen Katalysatormengen (30 min bei 110°C).

Probennummer	Reaktionstemperatur	Maleinsäureanhydrid (MA) w% von 50 w%-Lösung in Wasser	Mittleres Molekulargewicht M_w [g/mol]	FA-Anteil (NMR) [w%]	Viskosität [Pa*s]
KUFA3	110°C, langsame Heizrate	2	1080	34	0,03
KUFA6	110°C, langsame Heizrate	3	912	35	0,081
KUFA23	110°C, langsame Heizrate	3,2	1030	43	0,077
KUFA24	110°C, langsame Heizrate	3,6	1130	40	0,107
KUFA5	110°C, langsame Heizrate	4	2470	3	135
KUFA34	110°C, schnelle Heizrate	2.8	n.b.	1,6	1020
KUFA33	110°C, schnelle Heizrate	3.2	n.b.	0	6620

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und -dauer sowie der Katalysatormenge führt somit zu höheren Molmassen. Eine Reduktion des Monomergehalts wurde damit zwar erzielt, jedoch besitzen höhermolekulare Oligomere eine zu hohe Viskosität. Eine Abhängigkeit der Viskosität sowie des Monomergehalts von der gewichtsmittleren Molmasse ist am Beispiel von ausgewählten Prepolymeren in Abbildung 85 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass niedrige Werte für den FA-Gehalt und gleichzeitig eine geringe Viskosität bei Oligomeren mit der Molmasse von ca. 2500 g/mol zu erwarten ist (grün eingezeichneter Bereich). Jedoch konnte kein Prepolymer auf diesem Weg erzeugt werden, mit dem sowohl der Grenzwert für die Viskosität als auch der für den Restmonomer-Gehalt nicht überschritten werden. Eine Entfernung des Restmonomers ist somit im Anschluss an die Reaktion notwendig. [162]

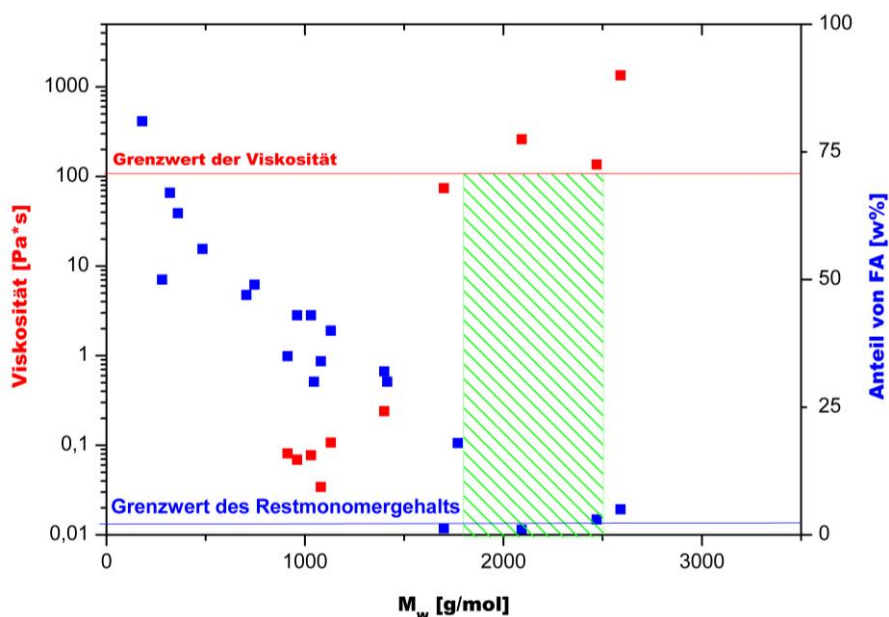


Abbildung 85: Abhängigkeit der Viskosität und des Restmonomer-Gehalts von der gewichtsmittleren Molmasse am Beispiel von ausgewählten Prepolymeren. Der grüne Bereich kennzeichnet Prepolymere mit geringer Viskosität und geringem Restmonomer-Gehalt.

Das Entfernen des Restmonomers durch Destillation ist aufgrund des hohen Siedepunkts (170°C) von FA problematisch, da der Polymerisationsgrad bei hohen Temperaturen rasant ansteigt. Die Destillation bei 110°C und 10 mbar führte zwar zu einem Produkt mit einem geringen FA-Gehalt, der unterhalb der Nachweisgrenze lag, doch schritt die Polymerisation des Prepolymers während der Destillation weiter fort, was zu höheren Molmassen führte (Abbildung 86). Neben dem Monomer wird durch die Destillation das entstehende Wasser entfernt. Das Oligomer liegt folglich in der Reaktionsmischung nicht mehr verdünnt vor, so dass Vernetzungsreaktionen unverweigerlich ablaufen. Dies führt dazu, dass die Viskosität exponentiell ansteigt und es kaum möglich ist sie unterhalb des Grenzwertes zu halten.

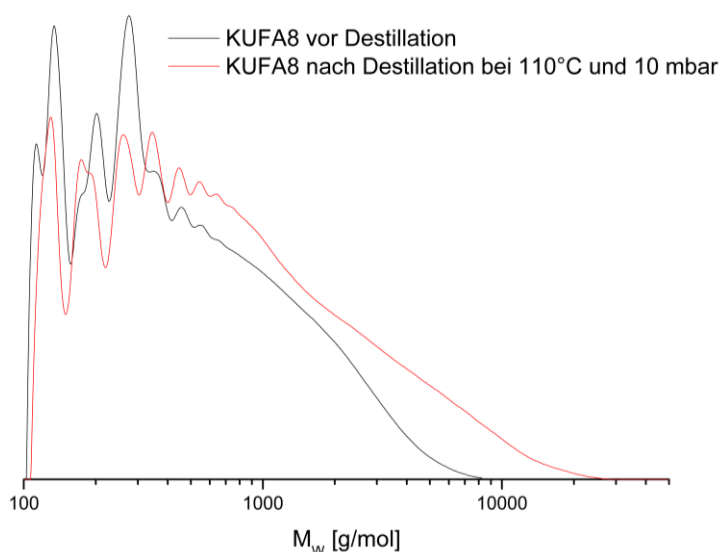


Abbildung 86: GPC-Kurven von einem FA-Prepolymer (2w% MA-Lösung, 110°C, 30 min) vor und nach der Destillation bei 10 mbar und 110°C.

Um die Verweildauer des Prepolymers bei hohen Temperaturen zu reduzieren, wurde die Destillation nach 10 min Reaktionszeit gestartet und gleichzeitig mit der Polymerisation durchgeführt, so dass ein mehrmaliges Aufheizen der Reaktionsmischung nicht notwendig war. Der Restmonomer-Gehalt des resultierenden Oligomers stieg jedoch entgegen aller Erwartungen an (Tabelle 30). Die Erhöhung der Reaktionszeit von 30 auf 1.5 h führte erwartungsgemäß zu einem geringeren FA-Gehalt. Die Reduktion des Drucks nach 30 min zum Entfernen der flüchtigen Komponenten hat nicht wie erwartet zu einem geringeren Restmonomer-Gehalt geführt. Dies kann damit erklärt werden, dass während der Destillation neben dem Monomer auch das Wasser entfernt wird. Das zugegebene MA reagiert in der warmen, wasserhaltigen Lösung zur Maleinsäure, welche der eigentliche Katalysator der Reaktion ist. Das Wasser ist somit ein notwendiger Reaktionspartner. Bei der FA-Polymerisation handelt es sich zwar um eine Polykondensationsreaktion, bei der stets Wasser gebildet wird, welches jedoch bei den Reaktionsbedingungen sofort entfernt wird, so dass die Katalysatoraktivität durch das Entfernen von Wasser reduziert wird. Bei einer Reaktionstemperatur von 130°C ist der FA-Gehalt mit oder ohne Unterdruck gleich. Die Ergebnisse zeigen somit, dass die Polymerisation und das Entfernen des Monomers in zwei nacheinander folgenden Schritten durchgeführt werden müssen.

Tabelle 30: FA-Anteils von FA-Prepolymeren mit und ohne Destillation.

Probennummer	Reaktionsbedingungen	FA Anteil (NMR) [w%]
KUFA38	30 min bei 110°C	18
KUFA40	40 min 110°C (reduzierter Druck nach 10 min)	34
KUFA37	1,5 h bei 110°C	5
KUFA41	1,5 h bei 110°C (reduzierter Druck nach 30 min)	10
KUFA32	30 min bei 130°C	6
KUFA42	40 min bei 130°C (reduzierter Druck nach 10 min)	6
KUFA43	30 min bei 110°C und 40 min bei 120°C bei reduziertem Druck	7

Um das Problem der Nachpolymerisation während der Destillation zu lösen, wurde die erhaltene Reaktionslösung mit Natriumhydroxid und Triethanolamin neutralisiert, bevor die Destillation begonnen wurde. Das resultierende Prepolymer war nach der Destillation in beiden Fällen teilweise unlöslich. Eine Vernetzung fand somit trotz der Neutralisation statt. Die löslichen Bestandteile wiesen eine hohe gewichtsmittlere Molmasse und eine hohe Viskosität auf (Tabelle 31).

Tabelle 31: Eigenschaften von löslichen Bestandteilen von Prepolymeren vor und nach der Destillation, die mit NaOH und Triethanolamin vor der Destillation neutralisiert wurden.

Probennummer	Reaktionsbedingungen	Mittleres Molekulargewicht M_w [g/mol]	FA Anteil (NMR) [w%]	Viskosität [Pa*s]
KUFA23	Polymerisation bei 110°C 30 min	1030	43	0,007
KUFA23D*	Neutralisation mit NaOH-Lösung Destillation	3840	5	52
KUFA 45	Polymerisation bei 110°C 30 min	1300		
KUFA 45D*	Neutralisation mit Triethanolamin Destillation	5060	0,2	826

*D = nach Destillation

Die bisherigen Versuche ergaben, dass die Änderung der Reaktionsparameter der MA-katalysierten Polymerisation von FA zu Produkten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften führt (Tabelle 33). Es konnten zwar Oligomere hergestellt werden, die einen vergleichsweise geringen Monomergehalt bei gleichzeitig geringer Viskosität haben, jedoch wurden bei keinem der Prepolymere die Zielparameter erreicht. Die Vernetzungsreaktionen finden bereits in einem frühen Polymerisationsstadium statt, was die Herstellung von linearen niedermolekularen Polymerketten mit geringem Monomergehalt erschwert.

4.2.3 Polymerisation mit Itaconsäureanhydrid als Katalysator

Itaconsäureanhydrid (IA) ist eine biobasierte Plattformchemikalie und zählt damit wie FA zu den nachwachsenden Rohstoffen. Bei der Polykondensation von FA ist die Reaktivität von IA deutlich geringer als die von MA aufgrund der geringeren Acidität der korrespondierenden Säure. Der pK_s -Wert der ersten Protolysestufe von MA beträgt 1,9, der entsprechende pK_s -Wert von IA ist mit 3,84

deutlich höher (Die pK_s -Werte der zweiten Protolysestufe von MA und IA betragen 6,5 und 5,55, sind aber für die Katalyse von untergeordneter Bedeutung).

IA wurde als Katalysator für die Polymerisation von FA getestet. Ein Umsatz von FA wurde bei Verwendung von 2 w% einer 50 w%-Katalysatorlösung von IA in Wasser bei 110°C nach 30 min nicht festgestellt. Mit dem gleichen Anteil von MA beträgt der Umsatz von FA bei gleicher Reaktionsdauer bereits über 70 %.

Zur Umsatzerhöhung wurden die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit und die Katalysatormenge variiert (Tabelle 32). In allen Fällen, auch bei hohen Temperaturen und Reaktionszeiten, war der Restmonomer-Gehalt im Prepolymer sehr hoch. Die Polymerisation lieferte beispielsweise nach 5 h bei 170°C mit 4 w% der IA-Katalysatorlösung ein Prepolymer mit einem FA-Gehalt von 30 w%. Eine weitere Erhöhung des Umsatzes, noch höhere Temperaturen, Reaktionszeiten bzw. Katalysatormengen führen zu einem vernetzten unlöslichen Polymer. Prepolymere, deren Herstellung mit IA katalysiert wurde, sind somit vergleichbar mit Prepolymeren, bei denen MA als Katalysator dient, sobald sie einen ähnlichen Polymerisationsgrad erreicht haben, d. h. es besteht ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Viskosität, dem Restmonomer-Gehalt und der Molmasse.

Tabelle 32: Eigenschaften von FA-Prepolymeren bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit IA als Katalysator.

Probennummer	Katalysatormenge 50w% IA-Lösung in Wasser [w%]	T [°C]	t [h]	Mittleres Molekulargewicht M_w [g/mol]	FA-Anteil (NMR) [w%]
KUFA7	2 (+2 nach 2,5 h)	40°C/110°C	7		70
KUFA9	4	40°C/140°C	3,5	484	56
KUFA13	4	40°C/140°C	0,5	180	81
KUFA14	6	40°C/140°C	1,5	360	63
KUFA16	2	40°C/140°C	0,5	232	90
KUFA35	4	170°C	3	1020	47
KUFA36	8	180°C	6		nicht löslich
KUFA39	4	170°C	5	1045	30

Die geringere Katalyseaktivität von IA konnte jedoch ausgenutzt werden, um das Problem der Vernetzung während der Destillation zu lösen. Dies gelang in folgender Weise: FA wurde mit 4 w% der IA-Katalysatorlösung 3 h bei 170°C polymerisiert, wonach ein Prepolymer mit einem Restmonomer-Gehalt von 47 w% erhalten wurde. Nach Entfernen des Restmonomers mittels Destillation wurde ein Produkt mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 2000 g/mol erhalten. Wie bereits erwähnt worden ist (Kapitel 4.2.2), beträgt die optimale Molmasse der Oligomere ca. 2500 g/mol. Dies wurde hiermit bestätigt, denn das Prepolymer hat einen Restmonomer-Gehalt von 0,96 w% und eine Viskosität von 80 Pa*s und erfüllt somit die Vorgaben. Ein grafischer Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Monomergehalt von FA-Prepolymeren, die auf diese Weise mit geringen Änderungen der Reaktionsparameter erhalten wurden, ist in der Abbildung 87 dargestellt.

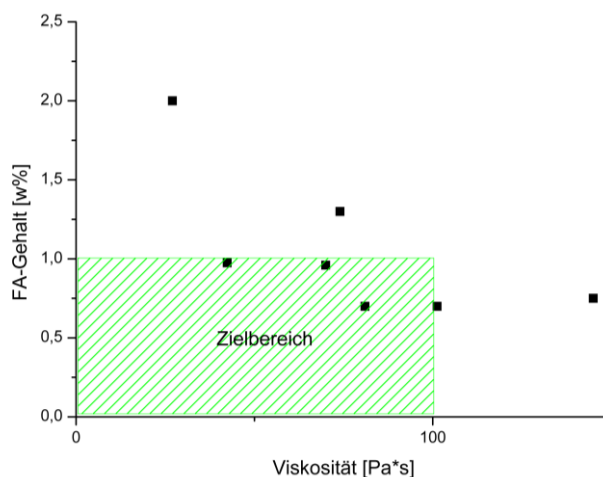


Abbildung 87: Abhängigkeit der Viskosität vom Restmonomer-Gehalt am Beispiel von FA-Prepolymeren, die mit IA als Katalysator und anschließend abdestillieren des Restmonomeren hergestellt wurden.

Um die bereits geringe Viskosität weiter abzusenken wurde zum erhaltenen Polymer 10-50 w% Wasser hinzugegeben (Abbildung 88). Die so erhaltenen Mischungen wurden 5 Minuten bei 5000 U/min gerührt. Die mit 10, 20 und 30% Wasser verdünnten Proben ergaben homogene Mischungen. Eine Ausnahme war die mit 50 w% verdünnte Probe, bei der es zu einer Phasenseparation kam. Die Viskosität konnte durch Zugabe von 30 w% Wasser von 80 Pa*s auf 25 Pa*s gesenkt werden.

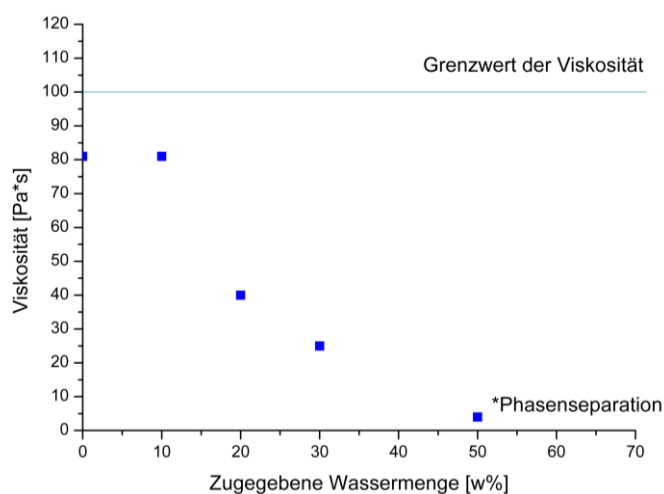


Abbildung 88: Viskositäten des verdünnten Prepolymers KUF53 in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich IA zur Synthese von Oligomeren mit niedriger Viskosität und geringem Monomergehalt eignet. Das Entfernen des Monomers mittels Destillation wird durch die nur moderate Aktivität des Katalysators IA ermöglicht und führt zu Prepolymeren mit den gewünschten Zielparametern. Falls erforderlich kann die Viskosität durch Zugabe von Wasser weiter gesenkt werden.

Eine Übersicht über die Eigenschaften von FA-Prepolymeren, die mit MA bzw. mit IA erhalten wurden, zeigt die nachfolgende Tabelle 33.

Tabelle 33: Übersicht von den Synthesen und den Eigenschaften der resultierenden Prepolymere.

Probennummer	Katalysator	w% der Katalysator-Lsg. (50w% in Wasser)	Temperatur	Heizrate (von 40°C auf Reaktionstemperatur) l = 30 min, s = 5 min	Zeit	Aufarbeitung	Mittleres Molekulargewicht M _w [g/mol]	Viskosität [Pa*s]	FA-Anteil [w%]
KUFA3	MA	2	40°C/ 110°C	l	30 min	keine	1080	0,03	34
KUFA4	MA	2	90°C/ 110°C	l	1 h/ 30 min	keine	1400	0,2	32
KUFA5	MA	4	40°C/110°C	l	30 min	keine	2470	135,8	3
KUFA6	MA	3	40°C/110°C	l	30 min	keine	912	0,08	35
KUFA8	MA	2	40°C/110°C	l	30 min	keine	746	a)	49
KUFA15	MA	2	40°C/140°C	l	30 min	keine	1970	6,0	24
KUFA17	MA	1	40°C/110°C	l	30 min	keine	320	a)	67
KUFA18	MA	1	40°C/140°C	l	30 min	keine	1415	a)	30
KUFA19	MA	2	40°C/140°C	l	30 min	keine	960	0,07	43
KUFA21	MA	2	40°C/110°C	l	30 min	keine	280	a)	50
KUFA23	MA	3,2	40°C/110°C	l	30 min	keine	1030	0,08	43
KUFA24	MA	3,6	40°C/110°C	l	30 min	keine	1130	0,10	40
KUFA28	MA	2	40°C/140°C	l	1,5 h	keine	11633	a)	0
KUFA29	MA	2	40°C/140°C	l	30 min	keine	a)	a)	15
KUFA31	MA	2	150°C	s	30 min	keine	268910	450	1
KUFA32	MA	2	130°C	s	30 min	keine	a)	72	6
KUFA33	MA	3,2	110°C	s	30 min	keine	a)	6621	0
KUFA34	MA	2,8	110°C	s	30 min	keine	a)	1020	2
KUFA32	MA	2	130°C	s	30 min	keine	2510	72	6
KUFA37	MA	2	110°C	s	1,5 h	keine	8530	a)	5
KUFA38	MA	2	110°C	s	30 min	keine	1770	a)	18
KUFA40	MA	2	110°C	s	40 min	reduzierter Druck	a)	a)	34
KUFA41	MA	2	110°C	s	1,5 h	reduzierter Druck	a)	a)	10
KUFA42	MA	2	130°C	s	40 min	reduzierter Druck	a)	a)	6
KUFA43	MA	2	110°C	s	1,2 h	reduzierter Druck nach 30 min /120°C	a)	a)	7
KUFA45	MA	2	110°C	s	30 min		1300		
KUFA45ND	MA	2	110°C	s	30 min	Neutralisation mit Triethanolamin und Destillation	5060	826	0,2
KUFA23ND	MA	3,2	110°C	s	30 min	Neutralisation mit NaOH- Lösung und Destillation	3837	52	5

Ergebnisse und Diskussion

KUFA9	IA	4	40°C/140°C	l	3,5 h	keine	484	a)	56
KUFA13	IA	4	40°C/140°C	l	30 min	keine	180	a)	81
KUFA14	IA	6	40°C/140°C	l	1,5 h	keine	360	a)	63
KUFA16	IA	2	40°C/140°C	l	30 min	keine	232	a)	90
KUFA35	IA	4	170°C	s	3 h	keine	a)	a)	47
KUFA7	IA	2(+2 nach 2,5 h)	110°C	s	7 h	keine	a)	a)	70
KUFA35	IA	4	170°C	s	3 h	keine	1020	a)	47
KUFA36	IA	8	180°C	s	6 h	keine	a)	a)	Unlös- lich
KUFA39	IA	4	170°C	s	5 h	keine	1045	a)	30
KUFA44	IA	4	140°C	s	3,5 h	keine	920	a)	
KUFA44D	IA	4	140°C	s	3,5 h	Destillation b)	1700	74,0	1,3
KUFA46D	IA	4	140°C	s	3,5 h	Destillation b)	2600	709,7	1,3
KUFA47D	IA	4	140°C	s	2 h	Destillation b)	1300	201,7	1,2
KUFA48D	IA	4	140°C	s	2 h	Destillation b)	1100	101,2	0,7
KUFA49	IA					Destillation b)	a)	27,0	2,0
KUFA51	IA	4	140°C	s	2 h	Destillation b)	a)	42,4	1,0
KUFA52.2	IA	4	140°C	s	2 h	Destillation b)	a)	145,0	0,8
KUFA53.1	IA	4	140°C	s	2 h	Destillation b)	a)	51,0	3,0
KUFA53.2	IA					Destillation b)	a)	70,0	1,0
KUFA54	IA	4	140°C	s	2 h	Destillation b)	a)	81,0	0,7

a) nicht bestimmt

b) Die Destillationsparameter sind von der verwendeten Apparatur abhängig. Die besten Ergebnisse wurden mit der kleinstmöglichen Destillationsapparatur bei folgenden Bedingungen erhalten: 1,5 h bei 120°C und 20 mbar; 1 h bei 80°C, 30 min bei 120°C und 30 min bei 130°C (jeweils bei 1 mbar).

4.2.4 Bestimmung des Restmonomer-Gehalts

4.2.4.1 Bestimmung des Restmonomer-Gehalts mittels NMR

Die Bestimmung des Restmonomer-Gehalts erfolgte mit zwei unterschiedlichen Methoden. Zum einen wurde die FA-Konzentration mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker NanoBay 300 (7,05 T, Rheinstetten) ermittelt. Zum anderen wurde der FA-Gehalt mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt, wofür ein Gaschromatograph des Typs Trace GC eingesetzt wurde.

Zur ^{13}C -NMR-spektroskopischen Bestimmung der FA-Konzentration wurde das Prepolymer in CDCl_3 gelöst und Chrom(III)-Acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) als Relaxationsreagenz verwendet. Die quantitativen ^{13}C -Spektren wurden mit 4000 Scans, einer Relaxationsverzögerung von 10 s und einer Aufnahmezeit von 1,8 s aufgenommen. Die Abbildung 89 zeigt ein ^{13}C -NMR-Spektrum eines FA-Prepolymers, welches mit IA als Katalysator hergestellt worden war. Wie erwartet zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum, dass sowohl Methylenverbrückungen (27.4 ppm) als auch Etherbrücken (63.9 ppm) im Prepolymer vorhanden sind. [163-166] Das Verhältnis der beiden war mit 3:1 bei allen Reaktionsbedingungen näherungsweise konstant.

Die Signale bei 105-112 ppm, die zu den C3- und C4-Atomen des Rings gehören, wurden auf 200 % skaliert. Die Signale bei 154.1 und 142.5 wurden dem quartären und tertiären Kohlenstoffatom des

Furanrings des FA zugeordnet (Abbildung 90). Wenn die beiden Signale die gleiche Intensität aufweisen, kann das Spektrum quantitativ ausgewertet werden und der FA-Gehalt bestimmt werden.

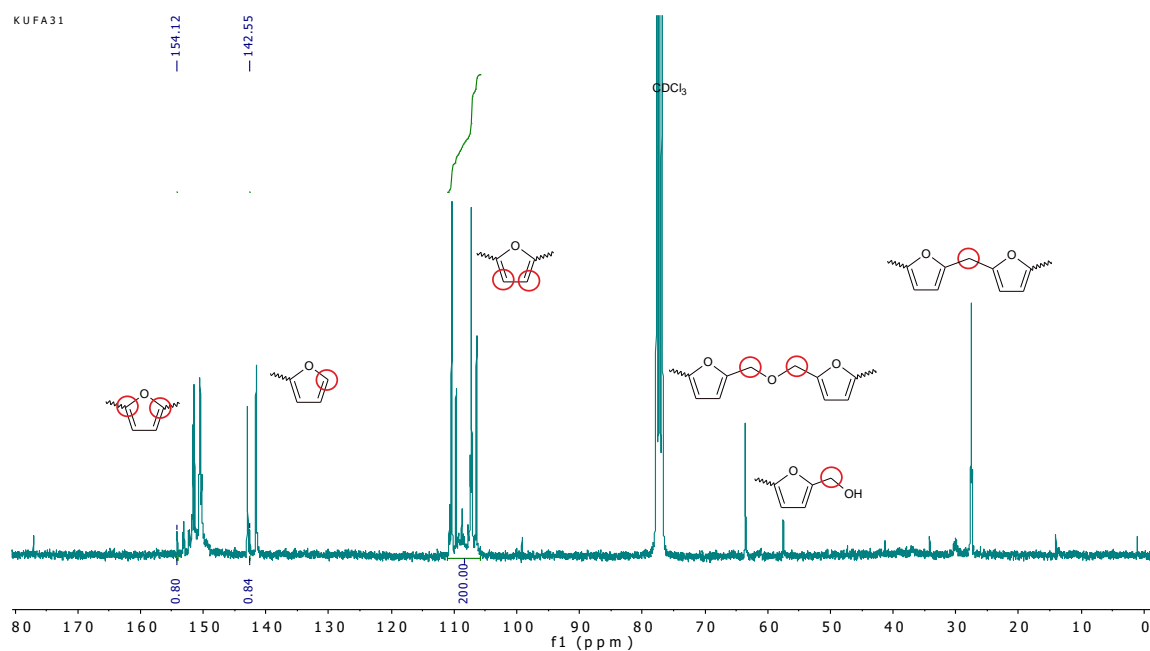


Abbildung 89: Quantitatives ^{13}C -NMR-Spektrum des FA-Prepolymers KUFA31.

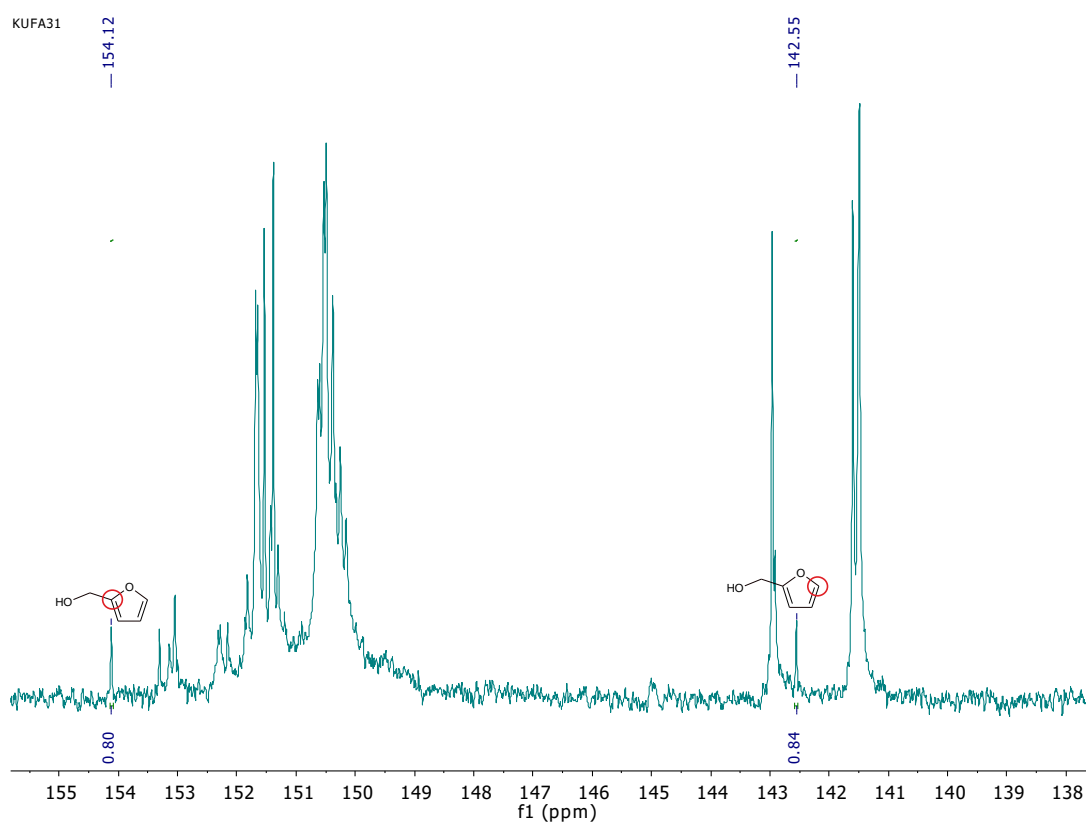


Abbildung 90: Signale des FA im FA-Prepolymer, die zur Ermittlung des Restmonomer-Gehalts verwendet wurden.

Zur Validierung der Methode wurde eine Prepolymer-Probe mit noch vorhandenem Restmonomer mit zusätzlichem FA in unterschiedlichen Mengen dotiert. Die lineare Anpassung ergab einen Korrelationskoeffizienten von 0,992 (Abbildung 91). Die Methode eignet sich somit gut für die Bestimmung des Restmonomer-Gehalts von Furanharz-Prepolymeren.

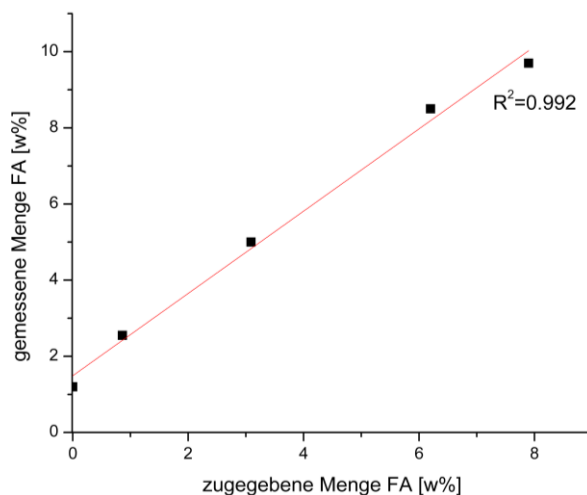


Abbildung 91: Ergebnisse der Ermittlung des FA-Gehalts mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie von FA-dotierten Proben des Prepolymers KUFA31.

4.2.4.2 Bestimmung des Restmonomer-Gehalts mittels Gaschromatographie (GC)

Als zweite Methode zur FA-Bestimmung wurde die Gaschromatografie verwendet, wobei die Methode von *Oliva-Teles et al.* zur FA-Bestimmung angewendet wurde. [167] Es wurde ein Gaschromatograph des Typs Trace GC verwendet, der mit einem FID Detektor und einem AS2000 Autosampler ausgerüstet war. Als Säule wurde DB-WAX GC Column der Firma Agilent J&W (30 m, 0,53 mm, 1,00 μm , 7 inch cage) eingesetzt. Als Trägergas diente Helium. Die Säule wurde von 80°C auf 200°C mit einer Heizrate von 20 K/min erwärmt.

Die Kalibrierung erfolgte auf Basis einer Stammlösung von FA in Methanol (10.000 mg/l). Aus dieser Stammlösung wurden Standardlösungen mit 5 verschiedenen Konzentrationen zwischen 25-1000 mg/l mit Hilfe einer Verdünnungsreihe hergestellt. Die Retentionszeit von FA betrug 8,717 min. Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden betrug 0,9999 (Abbildung 92).

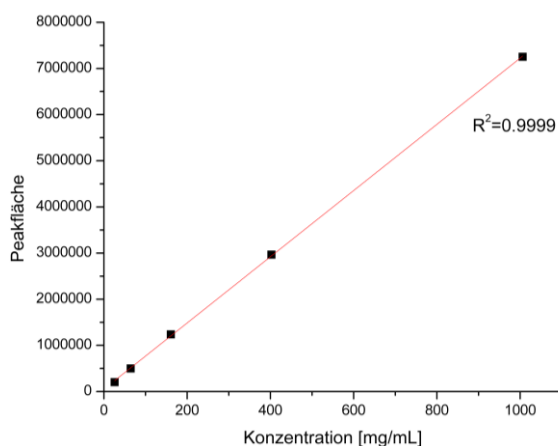


Abbildung 92: Kalibriergerade zur Ermittlung des FA-Gehalts mittels GC.

Zur Bestimmung des Restmonomer-Gehalts wurde jeweils 1 g der Prepolymerprobe in 50 ml Methanol 30 min gerührt. Vor der Messung wurden die unlöslichen Anteile durch Filtration abgetrennt. Dann wurde das Gaschromatogramm der Lösung aufgenommen und aus diesem wurde der Gehalt an FA in der Probe errechnet.

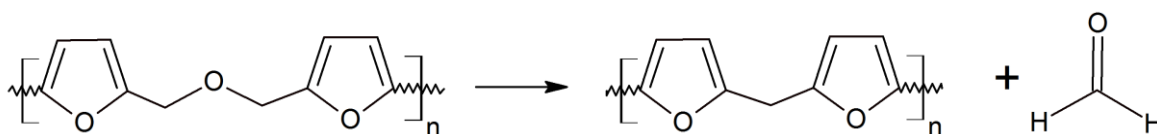
Die Ergebnisse der GC und der NMR-Spektroskopie unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Tabelle 34). Somit eignen sich beide Methoden zur Bestimmung des Restmonomer-Gehalts. Zwar erfordert eine Einzelmessung mittels GC weniger zeitlichen Aufwand als eine quantitative ^{13}C -NMR-Messung. Allerdings können mittels GC nur wasserfreie Proben gemessen werden, da die verwendete Säule wasserempfindlich ist. Dies ist ein großer Nachteil, da es sich bei den Prepolymeren um Polykondensationsprodukte handelt. Es können nur Produkte getestet werden, die während der Aufreinigung vom Wasser befreit wurden. Zudem erfordert die GC eine Kalibration, die vor jeder Messreihe durchgeführt werden muss. Somit ist auch die Anzahl der Messungen für die Auswahl der passenden Messmethode entscheidend, da sie beide quantitative Ergebnisse liefern.

Tabelle 34: Vergleich der mittels NMR-Spektroskopie und GC erhaltenen Restmonomer-Gehalte in FA-Prepolymer-Proben.

Probennummer	FA-Anteil mittels NMR-Spektroskopie [%]	FA-Anteil mittels GC [%]
KUFA44	1,3	1,24
KUFA51	0,98	1,00
KUFA52	0,75	0,65

4.2.5 Bestimmung des Formaldehydgehalts

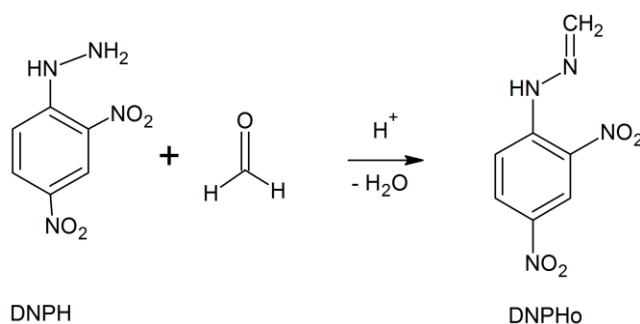
Formaldehyd (FAL) unterliegt aufgrund seiner Giftigkeit sehr strengen Grenzwerten. Der Anteil des FAL im Prepolymer darf 0,05 w% nicht übersteigen. Oft werden Furan/Formaldehydharz-Kombinationen als Matrix für Faserverbundwerkstoffe verwendet. [168, 169] Bei der Herstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Prepolymere erfolgte jedoch keine Zugabe von Formaldehyd. Trotzdem musste der Gehalt an Formaldehyd aus folgendem Grund überprüft werden: Die Etherverbrückung, die in den ^{13}C -NMR-Spektren der Prepolymere nachgewiesen wurde (Kapitel 4.2.4.1), kann sich unter Eliminierung von FAL eine Methylenbrücke ausbilden (Schema 29). [104] Die Synthese des Prepolymers mit IA als Katalysator findet zwar bei vergleichsweise hohen Temperaturen statt, so dass unterschiedliche Umlagerungsreaktionen stattfinden können. Jedoch handelt es sich bei Formaldehyd um eine flüchtige Substanz, so dass nach dem Destillationschritt kein Formaldehyd im Prepolymer erwartet wird.



Schema 29: Mögliche Bildung von Formaldehyd aus einem FA-Prepolymer.

Die Bestimmung des FAL erfolgt meist photometrisch. Zuvor wird er mit Substanzen wie z.B. Acetylaceton durch eine Aldolreaktion umgesetzt, um eine ausreichende UV-Aktivität zu erzeugen. [170] In dieser Arbeit wurde die FAL-Bestimmung mittels HPLC und UV-Detektion durchgeführt, was eine vorherige Derivatisierung erforderte. [171] Die HPLC-Analyse erfolgte mit einem HPLC-Gerät des Typs Agilent 1100, das mit einem Detektor für variable Wellenlängen ausgestattet ist. Die Detektion erfolgte bei 360 nm. Die chromatografische Separation fand auf einer Säule ET Nucleosil C18 (250x4.6mm; 5 µm Partikelgröße) statt. Die isocratische Elution (Elution bei konstanter Lösungsmittelzusammensetzung) erfolgte mit einer 50:50 (v:v)- Mischung aus Acetonitril und Wasser.

Für die Detektion ist eine UV-Aktivität notwendig, die mit einer chemischen Derivatisierung des FAL mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) erreicht werden kann (Schema 30). Im sauren Medium entsteht das entsprechende Hydrazid (DNPHo), welches bei 360 nm detektiert werden kann.



Schema 30: Derivatisierung von Formaldehyd mit DNPH.

Die Bildung von DNPHo ist pH-empfindlich, so dass die Derivatisierung in geeigneten Pufferlösungen stattfindet. Zudem ist die Verbindung nicht stabil, so dass Proben direkt nach ihrer Herstellung vermessen werden müssen, da es sonst zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt. Für die Kalibrierung der Messmethode wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von 1000 mg/l aus einer 37 w%-gen wässrigen FAL-Lösung hergestellt und aus dieser mit einer Verdünnungsreihe Lösungen mit FAL-Konzentrationen von 7-220 mg/l erhalten. Die ausgewählten Konzentrationen decken den Bereich um den Grenzwert des Formaldehyds bezogen auf die Harzmenge ab.

Die erhaltenen HPLC-Chromatogramme für die Standardlösungen sind in Abbildung 93 dargestellt. Um einen Fehler basierend auf der Überlagerung von Peaks zu vermeiden, wurde nur die zweite Hälfte des DNPHo-Peaks integriert (vom Peakmaximum zur Basislinie). Der Korrelationskoeffizient der Kalibrierung betrug 0,99988 (Abbildung 94).

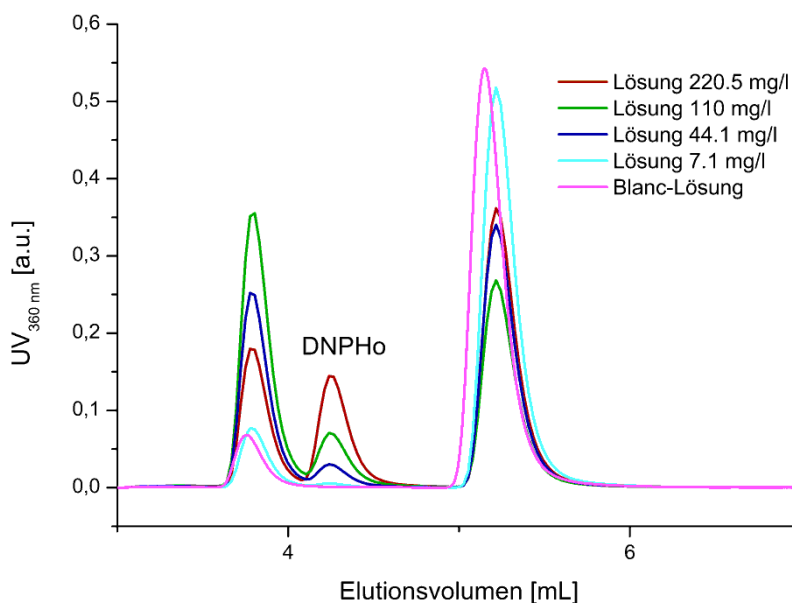


Abbildung 93: HPLC-Chromatogramme zur Kalibrierung der FAL-Bestimmung.

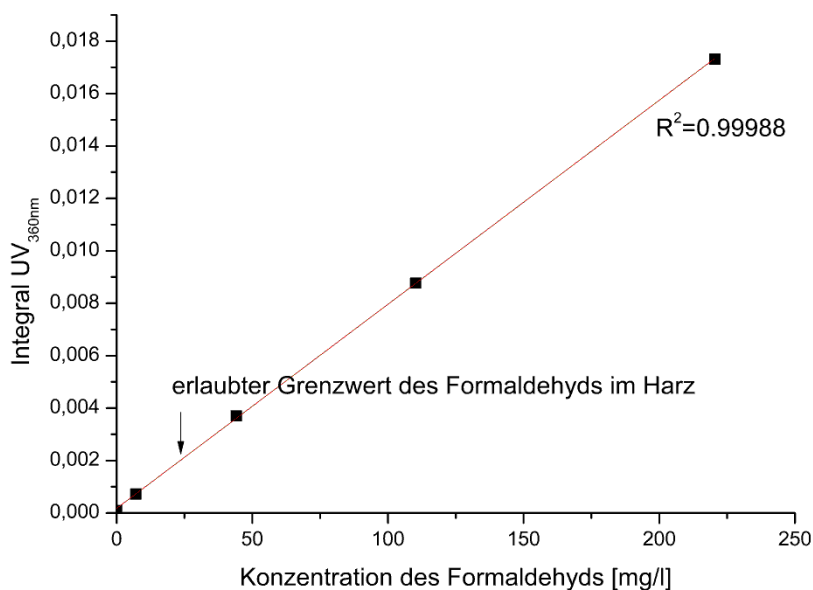


Abbildung 94: Kalibriergerade zur FAL-Bestimmung mittels HPLC.

Die FAL-Bestimmung in den Prepolymerproben wurde in folgender Weise durchgeführt: Zunächst wurden definierte Mengen der Harzproben in einer Pufferlösung mit einem pH-Wert von 5.0 mehrere Stunden gerührt, um das freie FAL zu extrahieren. Die Probenlösung wurde anschließend nach Zugabe einer DNHP-Lösung zum Zweck der Derivatisierung 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde nach einer Aufkonzentrierung der Probe in einer Kartusche (Kapitel 5.3.5) gemessen.

In den untersuchten Prepolymeren wurde kein FAL detektiert. Der Formaldehydgehalt befindet sich unterhalb der Nachweisgrenze und liegt somit höchstens bei 0,01 w% bezogen auf das Prepolymer. Zur Überprüfung, dass der gesamte freie Formaldehyd aus der viskosen Reaktionsmischung extrahiert wurde, wurde das Polymer mit Formaldehyd dotiert. Die Reaktionslösung wurde in Diethylether aufgelöst, um eine homogene Verteilung in der Probe zu erreichen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde die Extraktion analog der Probenaufarbeitung durchgeführt. Die

dotierte Probe weist einen DNPHo-Peak im Chromatogramm auf, der bei Prepolymerproben nicht vorhanden war (Abbildung 95). Die Integration der Chromatogramme ergab, dass die gesamte Menge an FAL detektiert wurde, die in der Probe vorab gelöst wurde. Bei der Extraktion kann folglich das freie FAL komplett aus dem Harz gelöst werden und die Messergebnisse sind durch Probenaufarbeitung nicht verfälscht. Die untersuchten Prepolymerproben enthalten somit kein freies FAL oberhalb der Nachweisgrenze.

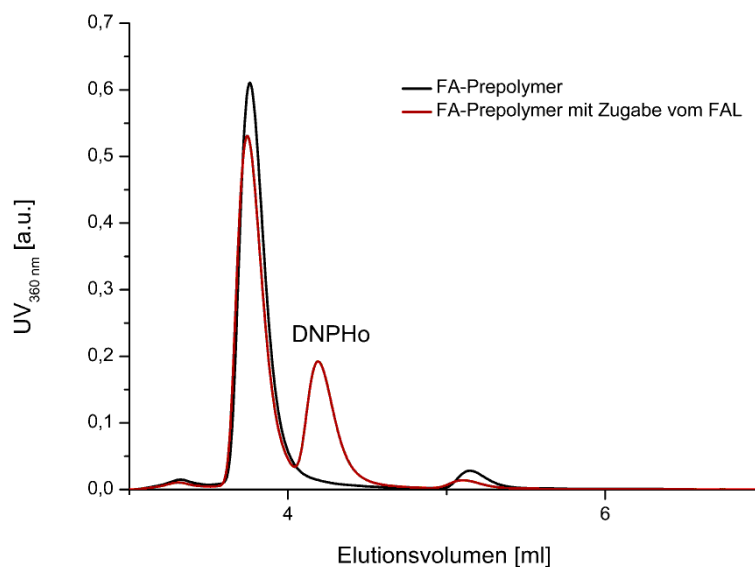


Abbildung 95: HPLC-Chromatogramme von Proben des FA-Prepolymers mit und ohne Zugabe von Formaldehyd.

4.2.6 Vergleich mit den kommerziellen Furanharzsystemen

Furanharz-Preformulierungen mit niedrigem Monomergehalt und geringer Viskosität können auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen FA-Prepolymere mit zwei in Patenten beschriebenen Furanharzen bzw. mit den dazugehörigen Marktprodukten verglichen.

Formulierungen von TransFuran Chemicals (Biorez)

Ein Patent der Firma TransFuran Chemicals beschreibt ein System, das aus Di-, Tri- und/oder polysubstituierten Furanverbindungen besteht. [172] Solche Furanderivate sind weniger giftig als FA. Beispielsweise enthält eine Formulierung von TransFuran Chemicals 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF), 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd, 5-Hydroxymethyl-2-furfurylamin, 5-Methyl-2-furfurylalkohol sowie 5-Hydroxymethyl- α -(methyl)furfurylalkohol. Diese Verbindungen werden in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol oder Dioxan gelöst. Die Komponenten der Formulierung werden durch Hydroxymethylierung von FA mit Formaldehyd erhalten. Die Konzentration an Furanverbindungen wird mit 10-80 w% angegeben. Die Systeme können mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln verdünnt werden um die Viskosität weiter herabzusetzen. Gemäß diesem Patent können folgende Katalysatoren in diesen Systemen verwendet werden: Metallsalze, Ammoniumsalze, organische Säuren und Säureanhydride, anorganische Säuren oder Mischungen dieser Stoffe. Zwei unterschiedliche Formulierungen von TransFuran Chemicals wurden getestet: BioRez™ 080101 und BioRez™ 120816. Die Formulierungen besitzen eine ähnliche Zusammensetzung, haben jedoch unterschiedliche Härtungstemperaturen (Tabelle 35). [173, 174]

Tabelle 35: Eigenschaften der getesteten Formulierungen der Firma TransFuran Chemicals.

Formulierung	Maximum des exothermen Peaks der DSC-Messung	Wasseranteil	Viskosität
BioRez™ 120816	160°C	7,9 %	2,3 Pa*s
BioRez™ 080101	135°C	21,3 %	0,33 Pa*s

Die Analyse der Produkte ergab, dass es sich bei der Hauptkomponente um BHMF handelt (Abbildung 96). Zusätzlich wurden in den NMR-Spektren der BioRez™-Formulierungen NMR-Signale von Polymerstrukturen gefunden. Die Hauptkomponente ist jedoch das Monomer. Ein Vorteil von BHMF ist seine geringe Toxizität. Allerdings ist BHMF ein Feststoff, was die Verwendung von Lösungsmitteln notwendig macht, um eine niederviskose Formulierung herzustellen. Der Wassergehalt in den Formulierungen ist vergleichsweise hoch. Der Hersteller empfiehlt nach Bedarf eine zusätzliche Verdünnung des Produkts mit Wasser, Ethanol, Methanol oder Aceton. Der hohe Wassergehalt und eventuell erforderliches zusätzliches Lösungsmittel bedingen jedoch bei der Verarbeitung einen Trocknungsschritt vor der Aushärtung der Naturfaserkomposite. Die mit Harz getränkten Fasern müssen demgemäß im Ofen getrocknet werden um ein Prepreg zu erhalten, das erst anschließend gepresst und ausgehärtet werden kann.

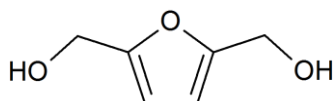


Abbildung 96: Struktur von Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF).

Formulierung von Sekisui Chemical Co. Ltd.

Ein anderes Harzsystem, das die vorgegebenen Zielparameter erfüllt, wurde von Sekisui Chemicals Co. Ltd. patentiert. In diesem Patent wird ein Furanharz mit einem geringen FA-Gehalt aber zugleich mit einem geringen Wasseranteil beschrieben. [175] Letzteres ist vorteilhaft, weil ein zu hoher Wassergehalt zu einem negativen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften führt und einem hohen Schrumpf beim Härtingsprozess verursacht. Somit zeigt dieses Patent einen Lösungsansatz für dieses Problem auf. Die Harzformulierung wird durch Polykondensation aus FA und FAL unter Verwendung eines Säurekatalysators hergestellt. Nach der Polykondensation wird das Harz neutralisiert und das Wasser durch Destillation entfernt, bis ein Wassergehalt unter 0,5 w% erreicht ist. Anschließend wird eine Mischung aus Wasser, 3-Furancarbonsäure, 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan, 2,5-Furandicarbonsäure und Hydroxymethylfurfural als Reaktivverdünner zugegeben.

Eine als Patentbeispiel aufgeführte Formulierung besteht aus 100 Teilen Furanharz, welche mit 4 Teilen Wasser und 20 Teilen 3-Furancarbonsäure verdünnt wurden. Die nach der Verdünnung erhaltene Formulierung hat einen FA-Gehalt von < 1 w%, einen Wassergehalt von < 10 w% und eine Viskosität von 500-3000 mPa*s. Das Harz kann anschließend mit *p*-Toluolsulfonsäure bei 80°C für 3 h ausgehärtet werden.

FA-Prepolymer

Die Formulierung, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, entspricht allen vorgegebenen Parametern und hat zusätzlich einen geringen Wasseranteil (Kapitel 5.3.2). Durch den nur moderat aktiven Katalysator Itaconsäureanhydrid (IA) ist es möglich den Polymerisationsgrad genau zu kontrollieren und somit eine gezielte Oligomerisierung zu erreichen. Das Entfernen des Restmonomers ist durch Destillation ohne Neutralisation möglich, da die Vernetzungsreaktionen nur zu einem geringen Anteil stattfinden. Auf diese Weise konnte mit dem Katalysator IA ein FA-Prepolymer mit folgenden Eigenschaften erzeugt werden: FA-Gehalt von 0,96 w%, Viskosität von 80 Pa*s. Die analytische Untersuchung dieses Prepolymers ergab, dass es weder freies Formaldehyd noch Phenol enthält. Die Tabelle 36 zeigt die Vor- und Nachteile dieses Furanharzsystems im Vergleich zu Furanharzsystemen, die in den oben beschriebenen Patenten aufgeführt sind.

Tabelle 36: Vergleich der entwickelten FA-Formulierungen mit patentierten Formulierungen.

Formulierung	Typ	Vorteile	Nachteile
TransFuran Chemicals	Furanderivate in Lösung	- FA Anteil < 1 % - Viskosität < 3 Pa*s	- hoher Wasseranteil - Trocknungsschritt notwendig
Sekisui Chemical Co	Furanharz mit Reaktivverdünnern	- FA Anteil < 1 % - Viskosität < 3 Pa*s - Wasseranteil <10%	- Mehrstufige Herstellung - Formaldehyd
FA-Prepolymer	Furanoligomer	- FA Anteil < 1% - geringer Wasseranteil - einfache Herstellung - keine weiteren Furanderivate notwendig	- Viskosität < 100 Pa*s (im Zielbereich, jedoch an der oberen Grenze)

Die durch die IA-katalysierte Polykondensation mit destillativer Restmonomer- und Wasserentfernung erzeugten FA-Prepolymere haben ähnliche Eigenschaften wie kommerzielle bzw. in Patenten beschriebene Systeme. Die Viskosität ist zwar vergleichsweise hoch, befindet sich jedoch im Zielbereich. Nach Bedarf kann die Viskosität durch Wasserzugabe reduziert werden (Kapitel 4.2.3). Auf der andern Seite ist der geringe Wassergehalt der FA-Prepolymere ein großer Vorteil, da keine Trocknung der mit dem Harz behandelten Fasern notwendig ist.

4.2.7 Härtung

Die Produkte BioRez™ 080101 und BioRez™ 120816 der Firma TransFuran Chemicals wurden als Benchmark verwendet und im Vergleich zu den in dieser Arbeit entwickelten FA-Prepolymeren getestet. Zunächst wurde das Härungsverhalten der Harzsysteme untersucht.

Die DSC-Kurve eines FA-Prepolymers, das mit 5 w% IA als Katalysator hergestellt, jedoch nicht destillativ aufgereinigt worden war und somit einem hohen FA- und Wassergehalt hat, zeigt Abbildung 97. Die Härtingkurve überlagert sich mit Verdampfungskurven des Wasser und des FA, so dass keine genaue Auswertung möglich ist. Aus diesem Grund musste das Wasser für die DSC- und Viskositätsmessungen aus allen getesteten Formulierungen durch Trocknen entfernt werden. Das aufgearbeitete FA-Prepolymer enthält kein Wasser und bedarf keiner zusätzlichen Aufarbeitung. Der Wasseranteil in den BioRez™-Formulierungen ist jedoch sehr hoch. Aus diesem Grund wurden die BioRez™-Produkte 2 Tage bei 60°C im Vakuumofen getrocknet, was zu einer Erhöhung der Viskosität führte. Auch für die nachfolgende Herstellung der Composite musste das Wasser entfernt werden, um eine homogene Furanharzmatrix zu erhalten.

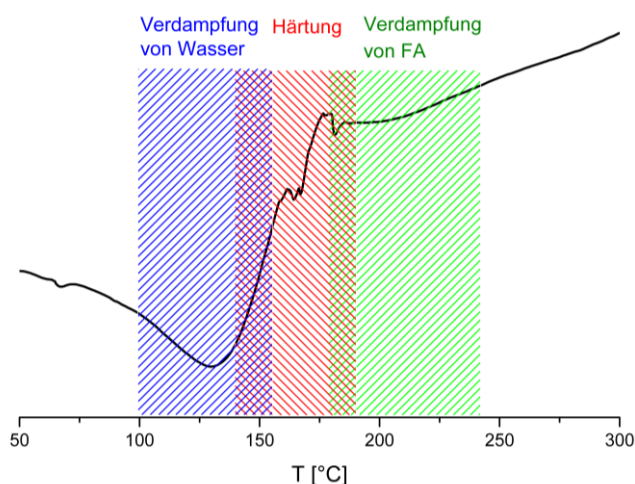


Abbildung 97: DSC-Kurve der Härtung eines FA-Prepolymers mit einem hohen Wasser- und FA-Anteil.

Die Untersuchungen zum Härtungsprozess wurden mit getrockneten BioRez™-Proben und mit destillativ aufgearbeiteten FA-Prepolymeren durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bestimmt, die mit der Reaktivität der Formulierungen korreliert. Diese Abhängigkeit wurde für FA-Prepolymere ermittelt, denen folgender unterschiedlich aktive Härtungskatalysatoren zugesetzt worden waren: IA, MA und *p*-Toluolsulfonsäure. Die Katalysatoren wurden in einem Anteil von 5 w% zusätzlich zu den Prepolymeren zugegeben, die bereits IA aus der Polykondensationsreaktion enthalten. *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid konnte aufgrund der Unlöslichkeit im Prepolymer nicht getestet werden. Die Verwendung von *p*-Toluolsäure als Katalysator ist zwar möglich, die Aushärtung findet aufgrund der hohen Aktivität dieser starken Säure aber bereits bei 80°C statt. [176-178] Für eine Härtung bei niedrigen Temperaturen wird ein Zweikomponentensystem mit *p*-Toluolsulfonsäure angewendet, um eine Vernetzung während der Lagerung zu vermeiden. Für diese Arbeit ist dies jedoch keine Option, da eine Aushärtung bei hohen Temperaturen von 150-200°C gewünscht ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Härtungskurven) wurde für ausgewählte, im Rahmen der Arbeit erzeugten FA-Prepolymere sowie für die beiden BioRez™-Produkte bestimmt (Abbildung 98).

Obwohl die Anfangswerte der Viskositäten der BioRez™-Proben auf Grund der Trocknung erhöht sind, kann der Härungsverlauf auf diese Weise ermittelt werden. Abhängig vom Katalysator wurden mit den FA-Prepolymeren unterschiedliche Härungstemperaturen erreicht. Wenn MA als Katalysator verwendet wird, härten die Prepolymere im selben Temperaturbereich wie die BioRez™-Marktprodukte (Tabelle 37). Bei Einsatz von IA wurde das vorgegebene Ziel erreicht ein Harzsystem zu entwickeln, welches zwischen 150-200°C ausgehärtet werden kann.

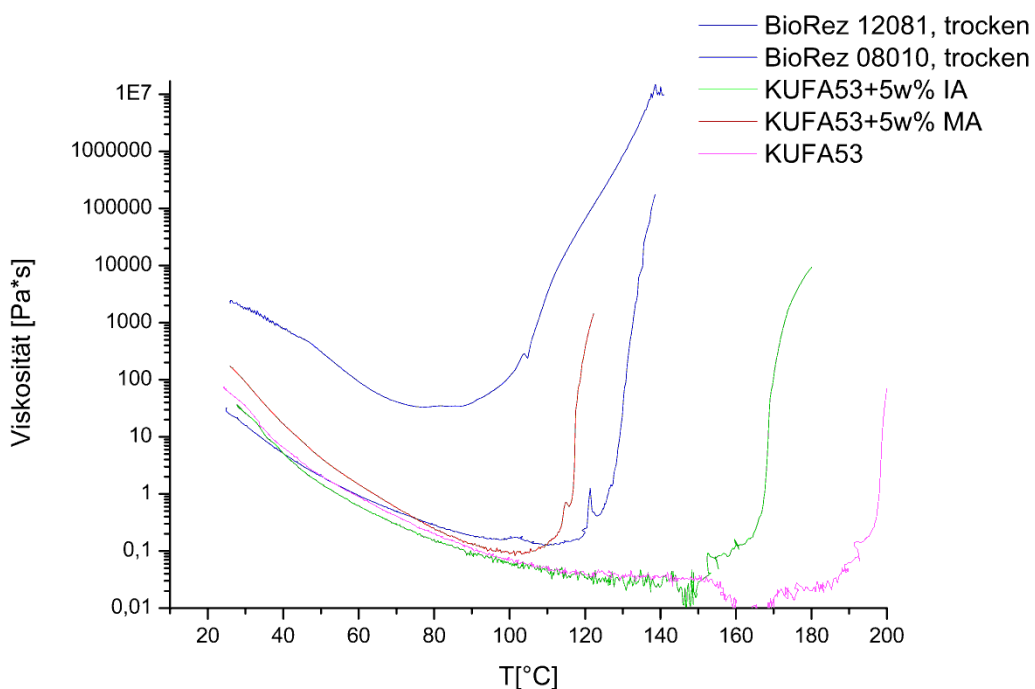


Abbildung 98: Die Temperaturabhängigkeiten der Viskosität (Härtungskurven) von ausgewählten Furanharzsystemen.

Tabelle 37: Onset-Temperaturen des Viskositätsanstiegs von unterschiedlichen Furanharzsystemen.

Formulierung	Start des Viskositätsanstiegs
BioRez™ 080101	100°C
KUFA53 +5 w% MA	110°C
BioRez™ 120816	130°C
KUFA53 +5 w% IA	160°C
KUFA53 ohne Katalysator	190°C

4.2.8 Modifizierung der mechanischen Eigenschaften des Reinharzes

Um die Materialeigenschaften der ausgehärteten Harzsysteme untereinander zu vergleichen, wurden die BioRez™-Produkte und die selbst erzeugten FA-Prepolymere unter identischen Bedingungen ausgehärtet. Der Härtungsprozess wurde wie folgt durchgeführt: Die Harze wurden in einer Teflonform, die sich in einem Vakuumsack befand und vor dem Härten entlüftet wurde, mit Hilfe einer beheizbaren Presse 15 min auf 150°C erwärmt, wobei ein Druck von 4 bar angewendet wurde. Die Anwendung von Druck ist notwendig, weil die während des Härtungsvorgangs stattfindende Polykondensationsreaktion Wasser freisetzt, welches ansonsten zur Blasenbildung führen würde. Jedoch darf der Wasseranteil in den ungehärteten Harzsystemen nicht zu hoch sein, weil dies zu Problemen bei der Herstellung von homogenen Probekörpern führt. Die BioRez™-Proben mussten aus diesem Grund vor der Härtung getrocknet werden. Die FA-Prepolymere wurden mit den jeweiligen Zusatzkomponenten mit einem Speedmixer DAC 400.1 VAC-P vermischt (5 Minuten bei 2000 U/min und 10 mbar). Die FA-Prepolymere konnten anschließend ohne Trocknung gehärtet werden und ergaben homogene Probekörper (Abbildung 99).

Mit den so erhaltenen Probekörpern wurden Zugdehnungsuntersuchungen durchgeführt. Diese fanden an einer Zugprüfmaschine (Zwick, Zwick Roell) mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2.5 mm/min und mit einer Vorkraft von 5N statt. Das Spannungs-Dehnungsverhalten von Proben, die durch Härtung ausgewählter Furanharzformulierungen hergestellt worden waren, ist in Tabelle 38 aufgeführt. Es wurden gehärtete Proben aus FA-Prepolymeren, denen unterschiedliche Mengen der Härtungskatalysatoren MA bzw. IA zugesetzt worden waren, hergestellt und getestet.

Zudem wurden die Härtungszeiten variiert. Zusätzlich wurde der Einfluss von Modifiern auf das Zugdehnungsverhalten untersucht. Hierzu wurde den Prepolymeren vor dem Härtungsprozess folgende Modifier zugemischt: PolyTHF® mit unterschiedlichen Molekularmassen, Boltorn™ mit unterschiedlichen Hydroxylzahlen, PEG 2000, PPG 2000, PE/PEG-Blockcopolymer sowie Nanostrength®. Die Wirkung solcher Zähmodifizier wurde bereits in Kapiteln 3.2.1.3.1 und 4.1.5 erläutert. Zum Vergleich wurden Zugdehnungsversuche mit Proben der gehärteten BioRez™-Harze durchgeführt.



Abbildung 99: Probekörper für Zug-Dehnungsuntersuchungen, die durch Härtung von FA-Prepolymeren erhalten wurden.

Tabelle 38: Spannungs- und Dehnungsverhalten der gehärteten Proben von ausgewählten Furanharzformulierungen.

Probennummer	Beschreibung (Härtungszeit 15 min bei 150°C, falls nicht anders angegeben)	Spannung σ_M [MPa]	±	Dehnung ϵ_M [%]	±	E-Modul	±
HKUFA23	FA-Prepolymer +3 w% MA 15 min bei 150°C	37	16	3	1	1350	112
HKUFA31	FA-Prepolymer +5 w% MA	35	7	3	1	1380	76
HDKUFA24	FA-Prepolymer +7 w% MA	28	11	4	3	1000	64
HKUFA32	FA-Prepolymer +5 w% MA 10 min bei 150°C	43	4	5	1	1240	101
HKUFA31	FA-Prepolymer +5 w% MA 15 min bei 150°C	35	7	3	1	1380	76
HKUFA33	FA-Prepolymer +5 w% MA 20 min bei 150°C	38	3	3	0	1280	87
HKUFA31	FA-Prepolymer +5 w% MA 15 min bei 150°C	35	7	3	1	1380	76
HKUFA29	BioRez™ 120816 (getrocknet)	32	21	3	2	1180	130
HKUFA30	BioRez™ 080101 (getrocknet)	32	10	3	1	1250	52
HKUFA31	FA-Prepolymer +5 w% MA 15 min bei 150°C	35	7	3	1	1380	76
HKUFA48	FA-Prepolymer +5 w% MA+5 w% THF650	25	7	13	5	550	185
HKUFA35	FA-Prepolymer +5 w% MA + 5 w% PTHF1000	31	7	9	2	750	30
HKUFA36	FA-Prepolymer +5 w% MA + 5 w% PTHF2000	35	7	9	1	840	146
HKUFA40	FA-Prepolymer +5 w% MA + 3 w% PTHF1000	26	8	4	3	980	109
HKUFA34	FA-Prepolymer +5 w% MA + 10 w% PTHF1000	3	2	22	1	15	13
HKUFA41	FA-Prepolymer +5 w% MA +3 w% PTHF2000	36	6	5	3	1090	125
HKUFA31	FA-Prepolymer +5 w% MA 15 min bei 150°C	35	7	3	1	1380	76
HKUFA45	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 5 w% Boltorn™ P501	39	9	8	1	870	142
HKUFA46	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 5 w% Boltorn™ P1000	30	1	6	3	870	176
HKUFA47	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 5 w% Boltorn™ U3000	51	0	6	0	1130	24
HKUFA31	FA-Prepolymer +5 w% MA 15 min bei 150°C	35	7	3	1	1380	76
HKUFA56	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 5 w% PPG 2000	13	4	1	0	960	43
HKUFA57	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 5 w% PEG 2000	18	3	3	1	770	240
HKUFA58	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 10 w% PPG 2000	25	9	4	1	660	260

Ergebnisse und Diskussion

HKUFA59	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 10 w% PPG 2000	22	5	4	0	450	404
HKUFA60	FA-Prepolymer +5 w% MA+ 1 w% PEG 2000	13	13	28	3 0	250	360
HKUFA37	FA-Prepolymer +5 w% MA + 5 w% PE/PEG-Block 1400	45	4	7	1	1090	13
HKUFA39	FA-Prepolymer +5 w% MA+5%Nanostrength®	23	8	4	2	860	134

Proben des FA-Prepolymers, die nach Zugabe von 5 w% des Katalysators MA gehärtet wurden, erreichen eine Bruchspannung von 35 MPa und eine Bruchdehnung von nur 3%. Derartige Reinharzproben sind somit sehr spröde und kaum dehnbar. Eine Absenkung der Katalysatormenge auf 3 w% steigert die Bruchspannung geringfügig auf 37 MPa. Eine Erhöhung der Katalysatormenge bewirkt den gegenteiligen Effekt (28 MPa). Allerdings übertreffen die aus den unterschiedlichen Katalysatormengen resultierenden Effekte nicht den Fehlerbereich der Messungen, so dass nur ein Trend zu erkennen ist.

Um den Einfluss der Härtingszeit zu ermitteln, wurde diese von 10 min bis 20 min variiert. Es wurde festgestellt, dass das Harz nach 10 min noch nicht vollständig ausgehärtet ist, was eine Dehnung von 5% zeigt. Ab einer Härtingszeit von 15 min ist keine weitere Veränderung der Zug-Dehnungseigenschaften festzustellen.

Die Abbildung 100 zeigt die nahezu identischen Zugdehnungskurven der besten Proben der jeweiligen Harze. Zwar zeigt die für BioRez™ 120816 erhaltene Kurve geringfügig bessere Zug-Dehnungseigenschaften, doch erzielen in der statistischen Auswertung der Messungen (Tabelle 38) alle drei Systeme eine Bruchspannung von 32-35 MPa und eine Bruchdehnung von 3 %. Demzufolge sind wichtige mechanische Eigenschaften von Reinharzproben, die nach der Härtung des FA-Prepolymers erhalten wurden, vergleichbar mit denen, die nach Härtung der Marktprodukte BioRez™ 120816 und BioRez™ 080101 erreicht wurden.

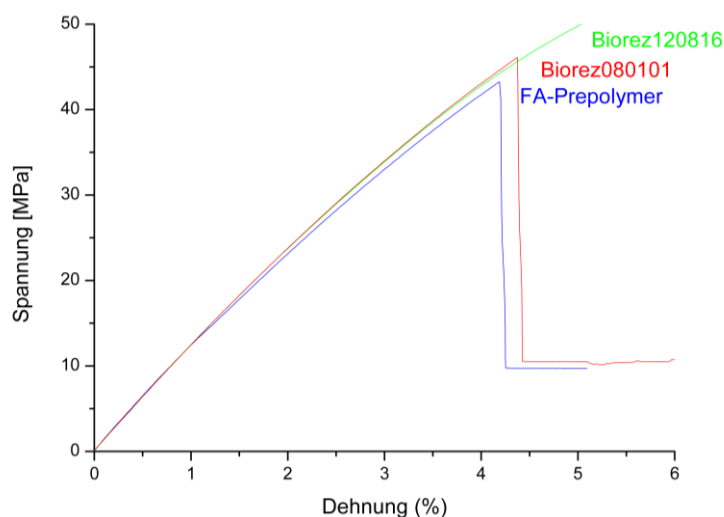


Abbildung 100: Zugdehnungskurven von ausgehärteten Proben des FA-Prepolymers und BioRez™-Produkten.

Um die Bruchzähigkeit des Harzes zu verbessern, wurde PolyTHF[®] mit Molmassen von 650 bis 2000 hinsichtlich der zähmodifizierenden Wirkung untersucht. Das beste Ergebnis wurde mit einem Reinharz erreicht, welches 5 w% PolyTHF[®] 2000 enthielt und mit dem Katalysator MA (5 w%) gehärtet wurde. Bei Zug-Dehnungsversuchen wurde festgestellt, dass Probekörper, die 5 w% PolyTHF[®] 2000 enthielten, statt 3% bis zu 9% gedehnt werden können. In der REM-Aufnahme dieses Harzsystems ist eine deutliche Phasenseparation des PolyTHF[®] zu erkennen (Abbildung 101; die nicht modifizierte Vergleichsprobe zeigt keine Phasenseparation). Die Phasenseparation führt dazu, dass die Rissbildung durch die weiche Phase des PolyTHF[®] 2000 gestoppt wird, wie die REM-Aufnahme einer Bruchkante in Abbildung 102 eindeutig zeigt. Falls PolyTHF[®] 2000 in zu hohen Mengen (> 5 w%) oder ein PolyTHF[®] mit einer geringen Kettenlänge zugegeben wird, dominiert jedoch der Weichmachereffekt (Tabelle 38). Beispielsweise bewirkt die Zugabe von 3 w% PolyTHF[®] 1000 eine Absenkung des E-Moduls von 1380 auf 980 MPa. Steigert man die Menge auf 5 w%, sinkt der E-Modul weiter auf 750 MPa. Eine Zugabe von 10 w% PolyTHF[®] 1000 führt zu einem Modul von 15 MPa und einer Dehnung von 22%. Mit dem Modifier PolyTHF[®] 650 (5 w%) kann zwar eine Bruchdehnung von 13 % erreicht werden, allerdings sinkt die Bruchspannung auf 25 MPa und der Modul von 1380 auf 550 MPa. Bei Verwendung des kurzkettingen PolyTHFs[®] zeigten die REM-Aufnahmen keine Phasenseparation. Die Untersuchungen führten somit zu der Erkenntnis, dass eine Verbesserung wichtiger mechanische Eigenschaften mit relativ geringen Mengen an langkettigen PolyTHF[®]-Modifiern erreicht wird.

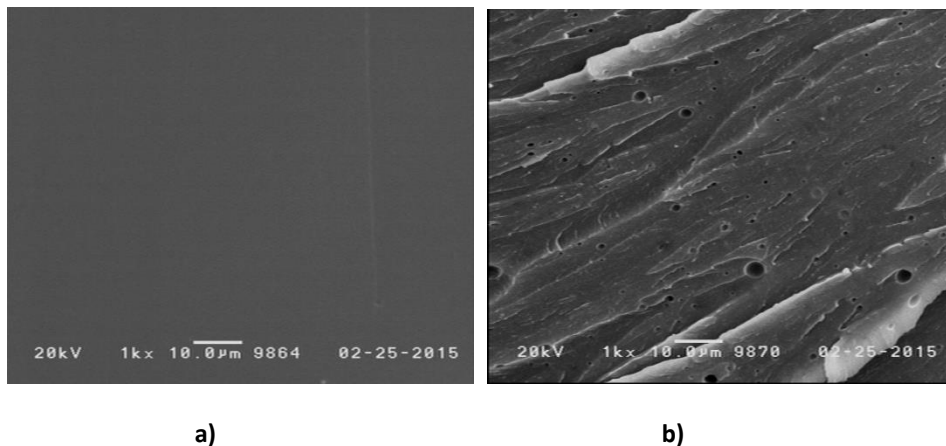


Abbildung 101: REM-Aufnahmen von a) Reinharz des FA-Harzsystems und b) Phasenseparation von FA-Harzsystem, welches mit PolyTHF[®] 2000 (5 w%) modifiziert wurde.

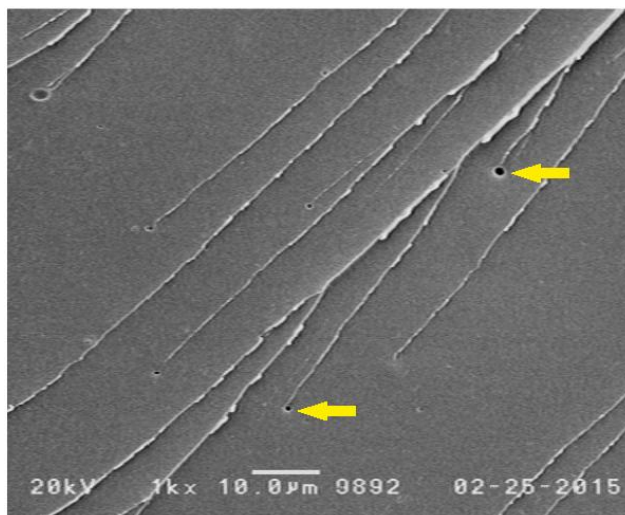


Abbildung 102: REM Aufnahme einer Rissunterbrechung an PolyTHF-Phasen im FA-Harzsystem mit 3 w% PolyTHF®2000.

Des Weiteren wurde die modifizierende Wirkung folgender hydroxyfunktionalisierter dendrischer Polyester untersucht: Boltorn™ P501, Boltorn™ P1000, Boltorn™ U3000, wobei die beste Bruchspannung mit Boltorn™ U3000 erreicht wurde. Bei einem Anteil von 5 w% Boltorn™ U3000 zeigte die FA-Prepolymer-Harzprobe eine Bruchspannung von 50 MPa bei einer Bruchdehnung von 6 %.

Zudem wurde auch ein PE/PEG-Blockcopolymer (Polyethylen-block-polyethylenglukol), das eine molare Masse von 1400 g/mol hatte, in das Prepolymer eingearbeitet. Dieser Modifier erhöhte die Bruchspannung des mit 5 w% MA gehärteten Harzes auf 47 MPa und die Bruchdehnung auf 7 %. Schließlich wurde die modifizierende Wirkung von PPG (Polypropylenglukol) und PEG (Polyethylenglukol) getestet. Es wurde jedoch festgestellt, dass diese Modifier sowohl die Bruchspannung als auch den E-Modul deutlich erniedrigen.

Die Abbildung 103 zeigt Zugdehnungsdiagramme von gehärteten Furanharzproben, welche die unterschiedlichen Zähmodifier enthielten. Es wurde jeweils die beste Messung der jeweiligen Messreihe aus vier Proben aufgetragen. Die gemittelten Ergebnisse befinden sich in Tabelle 38. Wie bereits erläutert wurde, erhöhen Boltorn™ U3000, PE/PEG-Blockcopolymer, Boltorn™ P501 und PolyTHF® 2000 die Bruchdehnung bei gleichbleibender oder verbesserter Bruchspannung.

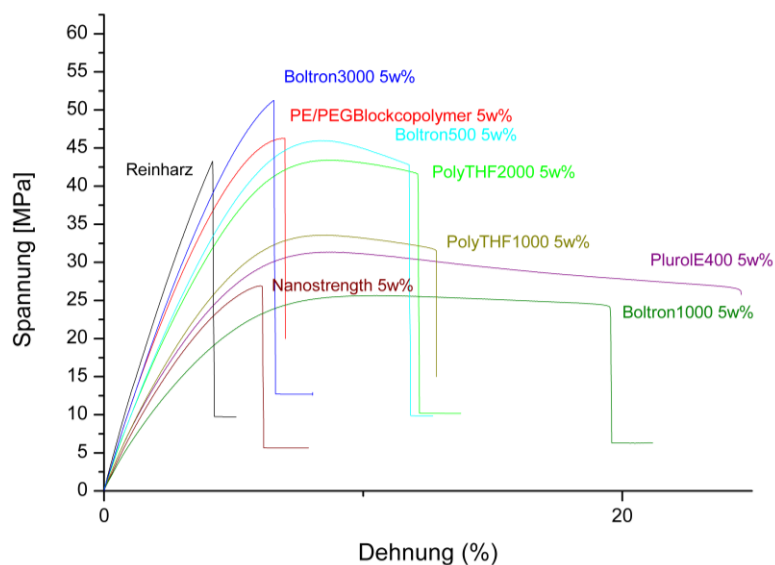


Abbildung 103: Zugdehnungsdiagramme der Proben von gehärteten FA-Prepolymeren, die unterschiedliche Modifizier enthalten.

4.2.9 Herstellung und Untersuchung von flachfaserverstärkten Furanharzproben

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erläutert wurde, finden Furanharze bereits kommerzielle Anwendung als polymere Matrix in Faserverbundwerkstoffen. Oft werden Furanharze mit Flachfasern kombiniert, u.a. um Faserverbundmaterialien zu erhalten, bei denen sowohl das Harz als auch die Verstärkungsmaterialien auf nachwachsenden Rohstoffen basieren. [179]

Auch in dieser Arbeit wurden Flachfasern als Verstärkungsmaterial verwendet, und zwar getrocknete unidirektionale Flaxfasergelege mit einem Flächengewicht von 300 g/m^2 . Es wurden flachfaserverstärkten Furanharzproben aus den synthetisierten FA-Prepolymeren und den BioRezTM-Produkten erzeugt (die FA-Prepolymere waren gemäß Kapitel 4.2.3 durch IA-katalysierte Polykondensation von FA synthetisiert worden und hatten eine Viskosität von $80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ sowie eine gewichtsmittlere Molmasse von 2000 g/mol). Die Furanharzformulierungen wurden manuell auf die Fasern aufgetragen. Der Volumenanteil des Harzes wurde auf 50% berechnet. Dabei wurden 4 bzw. 10 Schichten Fasern abwechselnd mit dem Harz aufgetragen, so dass Faser/Harz-Prepregs ($10 \times 10 \text{ cm}$) erhalten wurden. Bei den FA-Prepolymeren wurde MA (5 w%) als Härtungskatalysator verwendet, welcher zuvor mit Hilfe eines Speedmixers mit dem FA-Prepolymer vermischt wurde. Mit dem Produkt BioRezTM 120816 und BioRezTM 080101 getränkte Fasern wurden vor der Härtung bei 60°C und 50 mbar getrocknet, um das Wasser zu entziehen. Die somit erhaltenen Prepregs wurden in einer vorgeformten Folie in einer Metallform 20 Minuten bei 150°C unter Druck ($4\text{-}5 \text{ bar}$) ausgehärtet. Durch das Austreten des überschüssigen Harzes während des Pressvorgangs ergab sich ein Faser/Harz-Gewichtsverhältnis von 2:1.



Abbildung 104: Fotoaufnahmen der hergestellten NFK aus FA-Prepolymeren und Flax-Fasern.

Die auf diesem Weg erhaltenen flachfaserverstärkten Furanharzproben wurden zurechtgesägt, um Testkörper mit der Geometrie $80 \times 10 \times 1,7 \text{ mm}^3$ (4 Schichten) und $80 \times 10 \times 2,5 \text{ mm}^3$ (10 Schichten) zu erhalten (Abbildung 104). Die mechanischen Eigenschaften der Probekörper wurden in einem Dreipunktbiegeversuch gemäß ISO 14125 getestet. [180] Die Ergebnisse der Dreipunktbiegeversuche sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Biegemodul und Biegespannung von flachfaserverstärkten Furanharzproben, die 15 min bei 150°C und 5 bar gehärtet wurden.

Proben-nummer	Beschreibung	Anzahl der Faser-schichten	Bedingungen vor dem Härten	Biegemodul E_f [GPa]	Biegespannung σ_{fm} [MPa]
KUC3	FA-Prepolymer +5 w% MA	4	-	38 ± 5	287 ± 14
KUC5	BioRez™ 080101	4	12 h bei 60°C 20 mbar	38 ± 9	321 ± 49
KUC6	BioRez™ 120816	4	12 h bei 60°C 20 mbar	43 ± 6	386 ± 12
KUC8	FA-Prepolymer +5 w% MA + 20w% Wasser	4	12 h bei 60°C 20 mbar	43 ± 4	232 ± 26
KUC11	FA-Prepolymer +5 w% MA	10	-	36 ± 7	333 ± 31
KUC13	BioRez™ 120816	10	12 h bei 60°C 20 mbar	37 ± 5	391 ± 33
KUC14	FA-Prepolymer +5 w% MA	10	12 h bei 60°C 20 mbar	34 ± 5	353 ± 18
KUC15	FA-Prepolymer +5 w% MA + 20w% Aceton	10	12 h bei 60°C 20 mbar	40 ± 6	338 ± 34
KUC12	FA-Prepolymer +5 w% MA + 5w% PTHF® 2000	10	12 h bei 60°C 20 mbar	34 ± 7	286 ± 34
KUC17	FA-Prepolymer +5 w% MA + PE/PEG Block 5w%	10	12 h bei 60°C 20 mbar	29 ± 2	257 ± 21
KUC18	FA-Prepolymer +5 w% MA + Boltorn™ U3000 5w%	10	12 h bei 60°C 20 mbar	20 ± 2	259 ± 20

Ausgehärtete flachsfaserverstärkte Proben, die mit dem unmodifizierten FA-Prepolymer bei Verwendung von vier Faserschichten hergestellt worden waren, erreichten ein Biegemodul von 38 GPa und eine Biegespannung von 287 MPa. Die Referenzwerte unmodifizierter Vergleichsproben aus BioRez™ 080101 liegen mit einem Biegemodul von 38 GPa und einer leicht höheren Biegespannung von 321 MPa im ähnlichen Bereich. Hingegen erreichten entsprechende Proben aus BioRez™ 120816 etwas höhere Werte mit $E_f = 43$ GPa und $\sigma_{fm} = 386$ MPa. Es wurden auch Proben aus dem mit 20 w% Wasser verdünntem FA-Prepolymer hergestellt. Das Wasser wurde zugegeben, um eine bessere Verteilung des Harzes auf den Fasern und somit eine bessere Wechselwirkung zu ermöglichen. Wie bei den BioRez™-Proben wurde das Wasser vor dem Härten im Vakuumofen wieder entfernt. Die so erzeugten Proben hatten einen geringfügig erhöhten Modul, doch wurde eine verminderte Biegespannung festgestellt.

Des Weiteren wurden Proben, die 10 Faserschichten enthielten, mit den FA-Prepolymeren sowie mit BioRez™ 120816 hergestellt und die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Materialien untersucht. Entsprechende Proben mit den FA-Prepolymeren wurden mit und ohne Trocknen der getränkten Fasern bei 60°C bei reduziertem Druck erzeugt und getestet. Es wurde für alle unmodifizierten Proben ein im Rahmen der Messfehlertoleranz gleicher Biegemodul festgestellt. Allerdings ergaben die mit BioRez™ 120816 erzeugten Proben eine um etwa ein Sechstel höhere Biegespannung (ca. 390 MPa) als entsprechende mit den FA-Prepolymeren hergestellte Proben (durch das Trocknen der mit den FA-Prepolymeren getränkten Fasern konnte die Biegespannung geringfügig von 333 auf 353 MPa angehoben werden, wobei der Unterschied aber kaum die Messwertschwankungen übertrifft). Wenn die FA-Prepolymere mit Aceton (20 w%) verdünnt wurden, um eine bessere Benetzung der Fasern zu erhalten, hatte dies keine negative Veränderung der mechanischen Eigenschaften zur Folge. Die FA-Prepolymere können folglich mit Aceton verdünnt werden, um eine noch geringere Viskosität und somit leichtere Verarbeitung zu erreichen, ohne dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Bei Untersuchungen zur Wirkung von Boltorn™ U3000, PE/PEG-Blockcopolymer sowie PolyTHF®2000 in Furanreinharzen war festgestellt worden, dass diese Modifier eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hervorgerufen (Kapitel 5.4.2). Deshalb wurde analog dazu getestet, ob diese Modifier auch in den mit FA-Prepolymeren erzeugten Faserverbundmaterialien einen entsprechenden positiven Einfluss haben. Die Modifier wurden mit einem Anteil von 5 w% zugegeben, weil diese Konzentration sich bei den Reinharzproben als optimal herausstellte. Allerdings wurde festgestellt, dass eine Übertragung der Ergebnisse des Reinharzes auf die Faserverbundmaterialien nicht möglich ist: Die Verwendung dieser Modifier führte zu einer Erniedrigung der Biegespannung und im Fall von Boltorn™ U3000 und PE/PEG-Blockcopolymer auch zu einer Absenkung des Biegemoduls (Tabelle 39).

Um diese Ergebnisse zu erklären wurden REM-Aufnahmen von Proben mit und ohne PolyTHF sowie von Vergleichsproben auf Basis von BioRez™ 120816 erzeugt (Abbildung 105-Abbildung 107). Die REM-Aufnahme des unmodifizierten FA-Prepolymer-Verbundmaterials unterscheidet sich kaum von der BioRez™-Vergleichsprobe: Man erkennt den Verlauf der Fasern, die vom Furanharz umhüllt sind und der optische Eindruck der Wechselwirkung zwischen den Fasern und dem Harz ist gut, da keine Lücken erkennbar sind. Somit ergeben die Fasern und die Harzmatrix ein gleichmäßiges Bild. Die REM-Aufnahme des Verbundmaterials aus Flachs und dem FA-Prepolymer/PolyTHF®2000 zeigt ebenfalls einen homogenen Probekörper. Eine Phasenseparation innerhalb der Matrix, wie sie bei der mit PolyTHF®2000 modifizierten aus dem FA-Prepolymer hergestellten Reinharzprobe

beobachtet worden war, ist nicht erkennbar. Diese ist jedoch für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften notwendig und deren Fehlen erklärt, warum die mechanischen Eigenschaften nicht verbessert sondern sogar etwas verschlechtert werden. Somit lieferten die REM-Aufnahmen Aufschluss darüber, warum diese Modifier bei den hergestellten flachfaserverstärkten Furanharz-Verbundmaterialien keine positive Wirkung hervorrufen. Dies zeigt, dass sich mit den Reinharzproben erhaltene Ergebnisse nicht vollständig auf die entsprechenden Verbundmaterialien übertragen lassen. Ein Grund hierfür besteht darin, dass die Struktur der Fasern und die Faseroberfläche auf unterschiedliche Weise auf die Faserverbund-Werkstoffe einwirken (Kapitel 3.1). Die Wechselwirkung der Fasern mit der Matrix ist sehr komplex, so dass eine Optimierung der Reinharzformulierung auf die jeweilige Anwendung und Faserart notwendig ist. Der Grund der fehlenden Phasenseparation wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Zwar gelang es nicht, dass bei den Reinharzen erfolgreich angewendete Prinzip der Zähmodifizierung auf die flachfaserverstärkten Verbundmaterialien zu übertragen, doch verfügen bereits die unmodifizierten Verbundmaterialien über mechanische Eigenschaften, die an die Referenzwerte von Flachfaserverbunden, die aus den kommerziellen BioRezTM-Produkten erzeugt wurden, heranreichen.

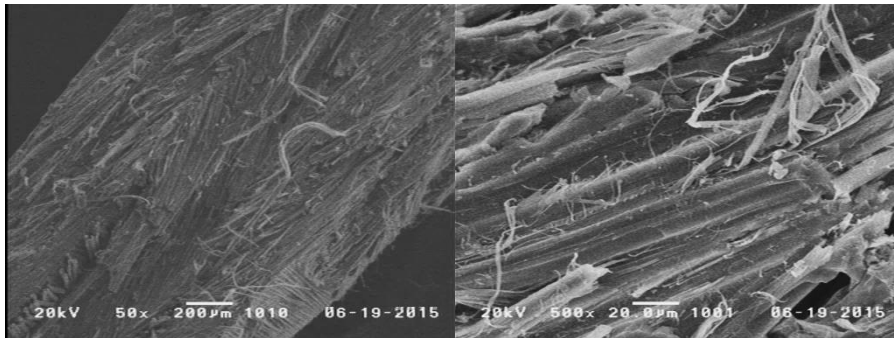


Abbildung 105: REM-Aufnahmen einer Bruchkante eines flachfaserverstärkten Verbundmaterials auf Basis des unmodifizierten FA-Prepolymers.

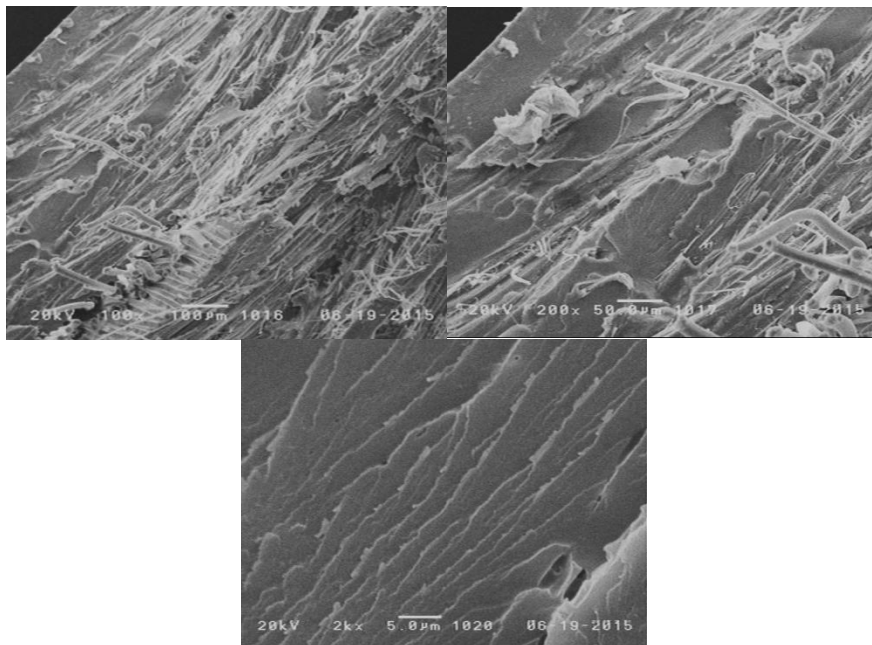


Abbildung 106: REM-Aufnahmen einer Bruchkante eines flachfaserverstärkten Verbundmaterials auf Basis des mit 5 w% PolyTHF® 2000 modifizierten FA-Prepolymers.

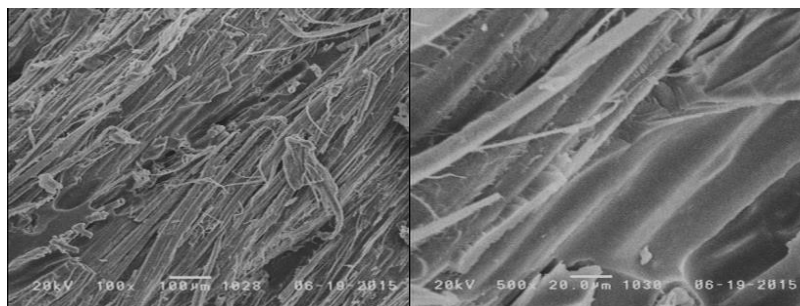


Abbildung 107: REM-Aufnahmen einer Bruchkante eines flachfaserverstärkten Verbundmaterials auf Basis von BioRez™ 120816.

4.2.10 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Furanharzsysteme

Das Ziel dieses Teils der Arbeit bestand darin ein Furanharz-System zu entwickeln, dessen Viskosität 100 Pa*s nicht übersteigt, das aus toxikologischen Gründen maximal 1 w% FA bzw. 0,05 w% freien Formaldehyd enthält, das frei von Phenol ist, bei Temperaturen von 150°C-200°C gehärtet werden kann und nach der Härtung ein Material ergibt, dessen mechanische Eigenschaften an die Referenzwerte am Markt verfügbarer Furanharzprodukte heranreichen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde Furfurylalkohol (FA) zunächst unter Verwendung des Katalysators Maleinsäureanhydrid (MA) mittels Polykondensation oligomerisiert, wobei der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen und MA-Mengen untersucht wurde. Dabei wurde die Abhängigkeit der Viskosität vom Restmonomer-Gehalt untersucht und gezeigt, dass das Oligomer bzw. Prepolymer eine optimale Molmasse im Bereich von 2000-2500 g/mol aufweisen muss. Jedoch konnte ein Prepolymer, welches alle vorgegebenen Parameter erreicht, mit MA als Katalysator nicht erhalten werden. Das Entfernen des Monomers durch Destillation konnte aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators nicht durchgeführt werden, da Vernetzungsreaktionen bereits im frühen Stadium der Polymerisation stattfinden.

Als Alternative zu MA wurde biobasiertes Itaconsäureanhydrid (IA) als Katalysator für die Oligomerisierung von Furfurylalkohol getestet. Es wurde gezeigt, dass IA im Vergleich zu MA ein weniger aktiver Katalysator für die Polykondensation von FA ist. Der Grund dafür ist die geringere Acidität der korrespondierenden Säure (d. h. von deren erster Protolysestufe). Diese geringere Aktivität wurde ausgenutzt, um das Restmonomer aus dem Oligomergemisch durch Destillation zu entfernen. Auf diese Weise wurde ein FA-Prepolymer mit folgenden Eigenschaften erhalten: FA-Gehalt 0,96 w%, Viskosität 80 Pa*s. Bei der Analyse dieses Prepolymers wurden kein Formaldehyd und kein freies Phenol nachgewiesen. Derartige mittels IA-katalysierter Polykondensation und destillativer Restmonomer-Entfernung erhaltene Prepolymere wurden bei den folgenden Untersuchungen eingesetzt.

Der Restmonomer-Gehalt der Prepolymere wurde mittels NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie ermittelt. Es wurde gezeigt, dass beide Methoden quantitative, reproduzierbare und nahezu identische Ergebnisse liefern. Der Formaldehydgehalt wurde nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin mittels HPLC ermittelt. Es wurde kein Formaldehyd in den FA-Prepolymerproben gefunden.

Für die Härtung der mittels IA-katalysierter Polykondensation und destillativer Restmonomer-Entfernung erhaltenen Prepolymere wurden MA und IA als zusätzliche Katalysatoren verwendet. Es wurde gezeigt, dass die hergestellten FA-Prepolymere mit dem zusätzlichen Katalysator MA ein ähnliches Härtungsverhalten wie die Marktprodukte BioRez™ 080101 und BioRez™ 120816 aufweisen. Wenn IA als Härtungskatalysator verwendet wurde, erfolgte der Härtung der FA-Prepolymere im gewünschten Temperaturbereich von 150-200°C. Die mechanischen Eigenschaften der nach dem Härtungsprozess erhaltenen Proben wurden mit Zugdehnungsversuchen untersucht und es wurde gezeigt, dass das mechanische Verhalten der gehärteten FA-Prepolymere und BioRez™-Produkte ähnlich ist. Für die getesteten Reinharzsysteme wurden eine Bruchspannung von 35 MPa sowie eine Bruchdehnung von 3% festgestellt (die entsprechenden Referenzwerte für gehärtete BioRez™ 120816- und BioRez™ 080101-Reinharzproben betragen 32 MPa und 3%). Zudem wurde untersucht, welchen Einfluss verschiedene Modifier auf die mechanischen Eigenschaften

ausüben (diesbezüglich getestet wurden: PolyTHF[®] mit unterschiedlichen Molekularmassen, Boltorn[™] mit unterschiedlichen Hydroxylzahlen, PEG 2000, PPG 2000, PE/PEG-Blockcopolymer und Nanostrength[®]). Durch Zugabe der Modifier Boltorn[™] U3000, PE/PEG-Blockcopolymer und PolyTHF[®] 2000 zum FA-Prepolymer wurde eine Verbesserung wichtiger mechanischer Eigenschaften erreicht. Die höchste Bruchspannung von 50 MPa wurde mit 5 w% Boltorn[™] U3000 erreicht, die Bruchdehnung betrug dabei 6 %.

Außer gehärteten Reinharzproben wurden auch flachsfaserverstärkte Verbundmaterialien mit den FA-Prepolymeren sowie den BioRez[™]-Produkten hergestellt und deren mechanischen Eigenschaften im Dreipunktbiegeversuch getestet. Das aus Flachfasern und dem FA-Prepolymeren erhaltene Verbundmaterial zeigte ähnliche mechanische Eigenschaften (Biegemodul $E_f = 34\text{GPa}$, Biegespannung $\sigma_{fm} = 353\text{MPa}$) wie entsprechende flachsfaserverstärkte Proben, die aus BioRez[™] 120816 erhalten wurden (Biegemodul $E_f = 37\text{GPa}$, Biegespannung $\sigma_{fm} = 391\text{MPa}$). Jedoch bewirkten Modifier, die im Reinharz gute Ergebnisse lieferten, bei den Flachsfaserverbunden keine Verbesserung von deren mechanischen Eigenschaften.

Insgesamt konnte ein Furanharzsystem hergestellt werden, das alle vorgegebenen Parameter erreicht. Sowohl die niedrige Viskosität als auch das Härungsverhalten ermöglichen eine gute Verarbeitung. Die mittels IA-katalysierter Polykondensation und destillativer Restmonomer-Entfernung hergestellten Prepolymere enthalten keine bzw. nur unbedenklich geringe Mengen der giftigen Substanzen Formaldehyd und Phenol. Alle vorgegebenen Grenzwerte einschließlich dem des maximal zulässigen Restmonomer-Gehalts konnten eingehalten werden. Die Preformulierungen enthalten zudem einen sehr geringen Wasseranteil. Die FA-Prepolymere liefern flachsfaserverstärkte Verbundmaterialien mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften wie die am Markt verfügbaren BioRez[™]-Produkte, wobei sie im Gegensatz zu BioRez[™] aus oligomere FA-Kondensaten bestehen. Vorteilhaft ist auch, dass alle Komponenten des in dieser Arbeit entwickelten Furanharzsystems aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.

5 Experimenteller Teil

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden falls nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung in der handelsüblichen Reinheit aus kommerziellen Quellen (VWR, Sigma Aldrich, Alfa aesar, Merck, Acros) bezogen und eingesetzt. Tabelle 40 zeigt eine Liste der zur Verfügung gestellten Chemikalien mit Angabe der Bezugsquelle.

Tabelle 40: Zur Verfügung gestellte Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller
DGEBA (Baxxores ER2200)	BASF SE
PolyTHF [®] 250	BASF SE
PolyTHF [®] 650	BASF SE
PolyTHF [®] 1000	BASF SE
PolyTHF [®] 2000	BASF SE
TMDC	BASF SE
M-DACH	BASF SE
1,2-DACH	BASF SE
Lonzacure [™] DETDA 80	Lonza
Amicure [®] PACM	Airproducts
Genioperl [®] W35	Wacker Chemie AG
Boltorn [™] P501	Perstop
Boltorn [™] P1000	Perstop
Boltorn [™] U3000	Perstop
Nanopox [®] F400	Evonik Hanse GmbH
Nanostrength [®] M22	Arkema
Albidur [®] EP 2240A	Evonik Hanse GmbH
Albipox [®] 1000	Evonik Hanse GmbH
Virantage [®] VW10700RFSP	Solvay
BioRez [™] 080101	TransFuran Chemicals
BioRez [™] 120816	TransFuran Chemicals

5.1 Analysemethoden

5.1.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden an einer DSC 822 von Mettler Toledo durchgeführt. Es wurde die Bediensoftware StareSoftware eingesetzt und die Daten wurden mit Origin 9 (OriginLab) ausgewertet. Zur Analyse wurden 15-20 mg der Formulierung bzw. des Polymers in 40 µL Aluminium-Tiegel eingewogen und der Wärmestrom mit einer Temperaturrampe von 10 K/min im Temperaturbereich von 50 bis 250°C unter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet. Sowohl für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur als auch die Analyse des Härungsverhaltens wurden jeweils 3 Heizvorgänge aufgenommen und ausgewertet.

5.1.2 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mit Hilfe der DMA wurden aus Harzplatten mit einer Bandsäge Probekörper mit den Abmessungen 30 x 10 x 2 mm³ hergestellt. Die Messung wurde am Gerät Exstar 6000 von Seiko Instruments im Biegemodus Single Cantilever (Kapitel 3.2.3.1.2)

bei einer Frequenz von 1 Hz zwischen 30°-200°C mit einer Heizrate von 2K/min durchgeführt. Die Auswertung des Verlustfaktors $\tan \delta$ und des Verlustmoduls G'' wurde mit der Herstellersoftware ausgewertet.

5.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker NanoBay 300 (7,05 T, Rheinstetten). Falls nicht anders angegeben wurden die Probesubstanzen in CDCl_3 gelöst. Die Messparameter wurden auf die jeweilige Probe angepasst. Die Auswertung erfolgte mit der Software MestReNova (Version 8.01).

5.1.4 FT-IR-Spektren (IR)

Infrarotspektroskopische Messungen erfolgten am FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet vom Typ Nexus. Die Spektren wurden im Bereich von $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Detektion erfolgte mit einem Diamant ATR-Sensor. Die Auswertung wurde mit der Herstellersoftware OMNIC (Version 7.3) durchgeführt.

5.1.5 Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)

Die gewichtsmittlere Molmasse der Prepolymere wurde mit einem Agilent 1100 HPLC System mit einem RI- und UV-Detektor bestimmt. Tetrahydrofuran (THF) wurde als Eluent eingesetzt. Die stationäre Phase bestand aus drei Säulen (3x (300x7.8 mm)): Agilent Oligopore, PL Oligopore und PL Mixed D. Die Flussrate betrug 1ml/min und die Säulentemperatur 35°C. Die Kalibration wurde mit Polystyrol-Standards mit gewichtsmittleren Molmassen von 580-1056000 g/mol durchgeführt. Die Probenkonzentration betrug 2 g/l und das Probenvolumen 100 μL . Die Proben wurden vor der Messung filtriert um das Verstopfen der Säule und des Injektors zu vermeiden. Das RI-Signal wurde über die Software WIN-GPC 7 (PSS) verarbeitet und mit der Software Origin 9 (OriginLab) ausgewertet.

5.1.6 Viskositätsmessungen

Isotherme Viskositätsmessungen erfolgten am CAP 2000+ Viskosimeter der Firma Brookfield. Für den Kegel/Plattenaufbau wurden probenabhängig Kegel Nr. 6 und 8 eingesetzt. Temperaturabhängige Viskositätsmessungen erfolgten am Gerät Ares der Firma TA Instruments mit einem Plattendurchmesser von 8mm bei einer Frequenz von 1 Hz.

5.1.7 REM-Aufnahmen

Die Aufnahmen wurden an einem Gerät SM-300 der Firma Topcon durchgeführt. Die Querschnitte von Proben wurden vor den Aufnahmen mit Graphitklebepads auf Trägern befestigt und mit Hilfe einer Gold-Beschichtung leitfähig gemacht.

5.1.8 Herstellung von Epoxidharzformulierungen

DGEBA (Baxxores ER2200) wurde durch zweistündiges Erwärmen im Vakuum (ca. 50 mbar) von flüchtigen Verunreinigungen befreit. Dann wurden die Additive hinzugegeben und es wurde am Speedmixer DAC 400.1 VAC-P 5 Minuten bei 2000 U/min 10 mbar gerührt. Bei flüchtigen Additiven wurde auf die Anwendung von Vakuum verzichtet. Feste oder schwer lösliche Additive wurden mit einem Dissolver DISPERMAT® bei reduziertem Druck, einer Temperatur von 90°-120°C und einer

Drehzahl von 4000 U/min 30 min mit dem DGEBA gerührt. Die Mischzeit wurde gegebenenfalls verlängert, bis eine homogene und blasenfreie Lösung entstand. Die Menge der Zähmodifizier wurde nach der Herstellerempfehlung eingesetzt bzw. betrug 10 w%. Die phosphorhaltigen Additive wurden in Mengen von 0,1-3,0 w% P eingesetzt.

DGEBA (Baxxores ER2200) wurde durch zweistündiges Erwärmen im Vakuum (ca. 50 mbar) von flüchtigen Verunreinigungen befreit. Dann wurden die Additive hinzugegeben und es wurde am Speedmixer DAC 400.1 VAC-P 5 Minuten bei 2000 U/min 10 mbar gerührt. Bei flüchtigen Additiven wurde auf die Anwendung von Vakuum verzichtet. Feste oder schwer lösliche Additive wurden mit einem Dissolver DISPERMAT® bei reduziertem Druck, einer Temperatur von 90°-120°C und einer Drehzahl von 4000 U/min 30 min mit dem DGEBA gerührt. Die Mischzeit wurde gegebenenfalls verlängert, bis eine homogene und blasenfreie Lösung entstand. Die Menge der Zähmodifizier wurde nach der Herstellerempfehlung eingesetzt bzw. betrug 10 w%. Die phosphorhaltigen Additive wurden in Mengen von 0,1-3 w% P eingesetzt.

Nach dem Abkühlen der Harzmischung auf Raumtemperatur wurde der Härter hinzugegeben, und die Mischung wurde 5 min bei 2500 U/min am Speedmixer homogenisiert. Aminische Härter wurden stöchiometrisch zugegeben, EMIM Ac im Gewichtsverhältnis 90:5 (DGEBA:EMIM Ac). Die so erhaltene Harzmischung wurde in eine vorgewärmte und mit *ACMOS coat* beschichtete Aluminiumform gegeben. Aus der Geometrie der Gießplatte ergeben sich Harzplatten mit einer Dicke von 2 und 4 mm, die im Anschluss Probekörpern für DMA- und Bruchzähigkeitsuntersuchungen verarbeitet wurden.

Die flüssige Harzmischung wurde je nach Härter mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen ausgehärtet (Tabelle 41). Der Nachtemperungsschritt (200°C 1 h) wurde nach der Formgebung der Probekörper durch Sägen oder Fräsen durchgeführt um eine leichte Probenverarbeitung aufgrund des spröden Verhaltens zu gewährleisten. Der Nachtemperungsschritt wurde falls nicht anders angegeben bei allen Probekörper durchgeführt.

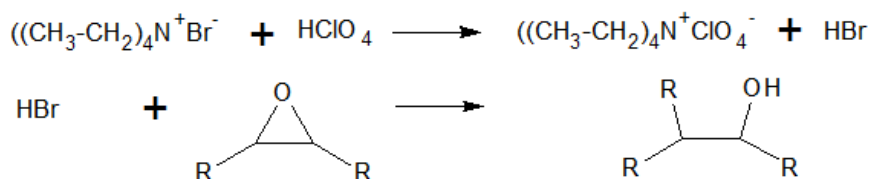
Tabelle 41: Übersicht der Härtungsprogramme für die verwendeten Harz/Härter-Systeme.

Harzsystem	Härtungsprogramm
DGEBA/IPDA	80°C 30 min, 120°C 30 min; 160°C 1 h, 200°C 1 h
DGEBA/DMDC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, 200°C 1 h
DGEBA/PACM20	80°C 2 h, 150°C 2 h, 200°C 1 h
DGEBA/DETDA 80	(a): 80°C 1 h, 150°C 3 h, 200°C 1 h (b): 80°C 30 min, 120° 30 min, 5 h 150°C, 200°C 1 h
DGEBA/DC	90°C 30 min, 150°C 30 min, 160°C 3 h, 200°C 1 h
DGEBA/1,2-DACH	80°C 30 min, 120°C 30 min; 160°C 1 h, 200°C 1 h
DGEBA/TMDC	80°C 30 min, 120°C 30 min, 150°C 5 h, 200°C 1 h

5.1.9 Titrimetrische EEW-Bestimmung

Das Epoxyäquivalent wurde für jede Charge DGEBA (Baxxores ER2200) titrimetrisch bestimmt, um die benötigte Härtermenge zu ermitteln. Hierzu wurden 70-80 mg des Epoxidharzes in 15 ml Chloroform (trocken) gelöst. 10 ml einer Lösung von Tetraethylammoniumbromid in Essigsäure wurden hinzugegeben, und die so erhaltene Reaktionslösung wurde 10 min gerührt. Die Titration mit einer wässrigen Standardlösung Perchlorsäure (0,1 M) wurde mit dem Gerät Titrino plus der Marke

Metrohm durchgeführt. Das Epoxyequivalent der Harzprobe wurde aus drei Proben ermittelt. Das folgende Schema 31 zeigt die Reaktionsgleichung der durchgeführten Titration.



Schema 31: Bestimmung des Epoxyäquivalents durch Titration mit Tetraethylammoniumbromid und Perchlorsäure.

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Synthese von (Piperazin-1,4-diyl)-bis(diethylphosphonat) Pip(DEP)₂ [181]

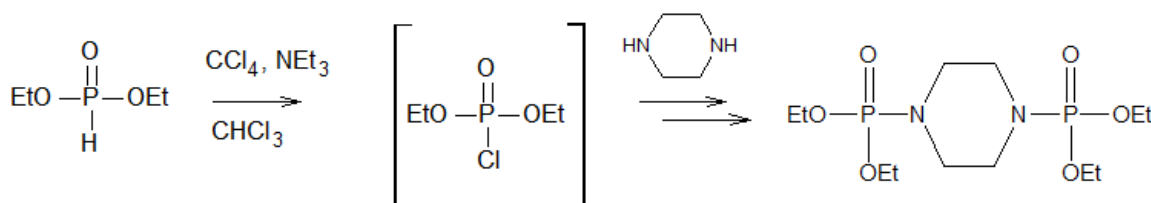


Abbildung 108: Atherton-Todd-Synthese von DEP(Pip)DEP aus Diethylphosphit und Piperazin.

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter wurde eine Lösung aus 4,3 g (0,05 mol) Piperazin und 10,2 g (0,1 mol) Triethylamin in 100 ml Chloroform vorgelegt. Dann wurde eine Lösung von 13,8 g (0,1 mol) Diethylphosphit und 15,38 g (0,1 mol) Tetrachlormethan in 20 ml Chloroform bei 0°C innerhalb von 2 h zugetropft, wobei die Temperatur bei maximal 5°C gehalten wurde. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h bei 0°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde sie weitere 12 h gerührt, wobei sich der Niederschlag wieder auflöste. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde durch dreimaliges Waschen mit destilliertem Wasser entfernt, und schließlich wurde das Chloroform am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Das Produkt wurde als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 97% erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.91-4.05 (m, 2H); 3.00-3.09 (m, 2H) ; 1.22-1.34 (m, 3H).

³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.95; 7.23.

5.2.2 Synthese von 5,5-Dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan (DDPO) [135, 182]

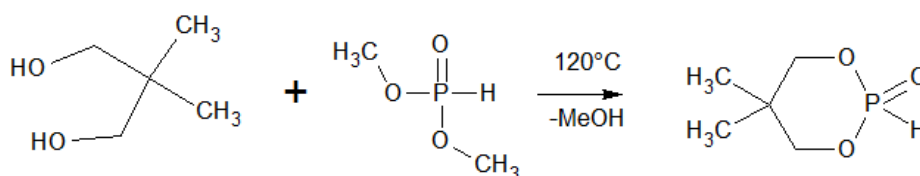


Abbildung 109: Synthese von 5,5-Dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan (DDPO).

416.60 g (4.0 mol) Neopentylglycol und 440,20 g (4.0 mol, 366.8 ml) Dimethylphosphit wurden in einem Rundkolben mit Magnetrührer, der mit einer Destillationsapparatur mit CaCl_2 -Trockenrohr ausgestattet war, 24 h auf 120 °C erhitzt. [182, 183] Das bei der Reaktion freigewordene Methanol wurde anschließend im Vakuum bei 100 °C innerhalb von 3 h entfernt. Der Rückstand wurde durch Destillation im Vakuum (einfache Glasbrücke, kein Liebigkühler) bei 0,15 mbar und 108 °C Dampftemperatur gereinigt, wobei die Glasbrücke regelmäßig mittels einer Heißluftpistole von erstarrtem Produkt befreit wurde. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 80 % erhalten.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (s,1H), 5.78 (s, 1H), 4.11-3.91 (m, 9H), 1.26 (s, 6H), 0.95 (s, 6H).

^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 10.04, 3.05.

5.2.3 Addition von DMP an DGEBA [142]

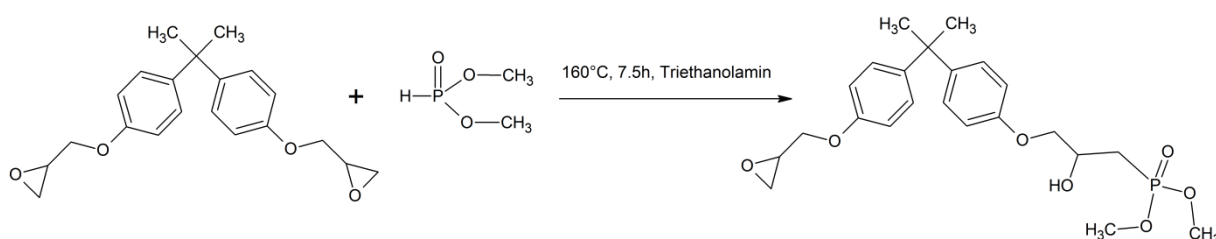


Abbildung 110: Synthese des DGEBA_DMP-Addukts.

In einem Kolben mit Rückflusskühler wurden 100 g (0,29 mol) DGEBA mit 6.43 g (0,06 mol) DMP auf 160°C erhitzt. Dann wurden 0,1 g Triethanolamin zugegeben und die Reaktionsmischung 7.5 h erhitzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie überprüft, bis ein vollständiger Umsatz des DMP erreicht war. Das EEW des so erhaltenen Produkts wurde mittels Titration bestimmt. Der EEW betrug 233 g/mol.

Die Reaktion wurde in Anlehnung an [142] durchgeführt. Eine Addition ohne Katalysator, wie dies in der Literatur beschrieben ist, führte zu keinem Umsatz. Die Zugabe von Triethanolamin ist somit notwendig.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.25 – 7.09 (m, 17H), 6.92 – 6.75 (m, 17H), 4.20 (m, 7H), 4.14 (m, 1H), 3.97 (m, 7H), 3.79 (m, 1H), 3.50 (s, 1H), 3.42 – 3.30 (m, 7H), 2.92 (m, 7H), 2.77 (m, 7H), 1.66 (s, 20H).

^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 46.64, 31.97, 31.15, 30,20.

5.2.4 Addition von DOPO an DGEBA [146]

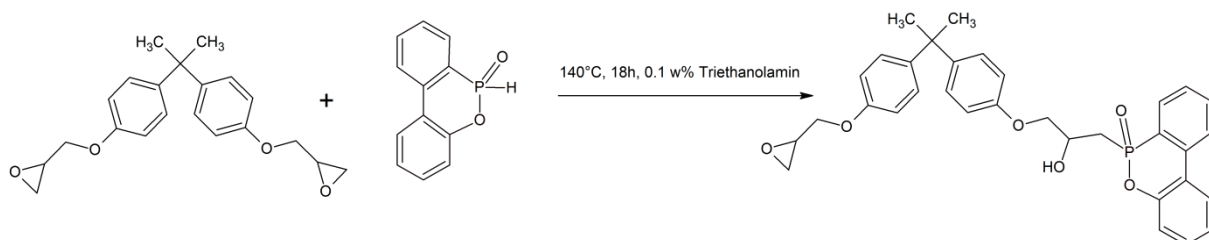


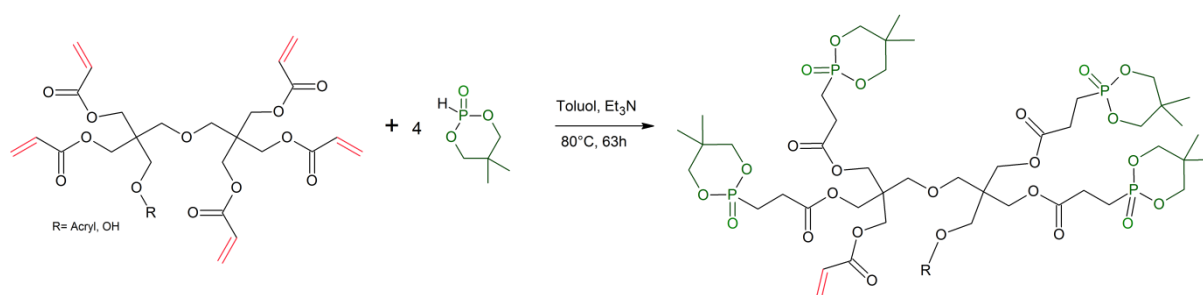
Abbildung 111: Synthese des DGEBA_DOPO-Addukts.

In einem Kolben mit Rückflusskühler wurden 100 g (0,29 mol) DGEBA mit 13,5 g (0,06 mol) DOPO auf 140°C erhitzt. Dann wurden 0,1 g Triethanolamin zugegeben und die Reaktionsmischung 19 h erhitzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie überprüft, bis ein vollständiger Umsatz des DOPOs erreicht war. Das EEW des so erhaltenen Produkts wurde mittels Titration bestimmt. Der EEW betrug 255 g/mol.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.08 – 7.89 (m, 3H), 7.77 – 7.68 (m, 1H), 7.58-7.49 (m, 1H), 7.41 – 7.30 (m, 1H), 7.20 – 7.08 (m, 23H), 6.90 – 6.72 (m, 23H), 4.24-3.91 (m, 23H), 3.40-3.31 (m, 9H), 2.95-2.88 (m, 8H), 2.79-2.70 (m, 9H), 2.50 – 2.38 (m, 2H), 1.71-1.57 (s, 34H).

³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃) δ: 37.45;37.30.

5.2.5 Michael-Addition von DDPO an DPEHA [158, 145]



Schema 32: Michael-Addition von DPEHA und DDPO.

55 g (0,1 mol) Dipentaerythritol-Penta/Hexaacrylat (DPEHA) und 52,5 g (0,35 mol) DDPO wurden in 250 ml Toluol in einem Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, mechanischen Rührer und Innenthermometer ausgestattet war, vorgelegt. [158] Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 80°C erhitzt, und dann wurden 35,4 g (0,35 mol) Triethylamin zugegeben. Während der Umsetzung wurden geringe Mengen Luft mit einer Kanüle aus einem luftbefüllten Ballon eingeleitet (die Gegenwart von Sauerstoff ist erforderlich um eine Desaktivierung des Inhibitors 4-Methoxyphenol zu verhindern und somit die spontane Polymerisation von Acrylatgruppen zu unterdrücken). Das Fortschreiten der Reaktion wurde mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie überprüft. Nach 63 h war die Addition beendet. Dann wurde das überstehende Toluol abdekantiert und die untere Phase vom restlichen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit. Als Produkt wurde eine blass-gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

Auf diesem Weg wurden Produkte in verschiedenen Stöchiometrien erzeugt: DPEHA_DDPO_{3,5}, DPEHA_DDPO₄ und DPEHA_DDPO_{4,5}. Zusätzlich wurde statt DDPO DEP eingesetzt und DPEHA_DEP_{3,5} erhalten. Die Synthese erfordert den Einsatz von 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-en (TBD) und ist nur für geringe Umsätze möglich.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.31 – 7.10 (m, 6H), 6.47 – 6.32 (m, 1H), 6.11 (m, 1H), 5.93 – 5.77 (m, 1H), 4.26 – 4.00 (m, 27H), 3.88 (m, *J* = 13.2, 9.1, 4.3, 1.9 Hz, 10H), 3.63 (m, 1H), 3.51 – 3.30 (m, 8H), 3.16 – 3.00 (m, 3H), 2.77 – 2.61 (m, 14H), 2.36 (s, 3H), 2.19 (m, 13H), 1.34 (m, 5H), 1.15 – 0.99 (m, 41H), 0.98 – 0,86 (m, 4H).

³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃) δ 26.25.

5.2.6 Umesterung von PolyTHF mit DMP

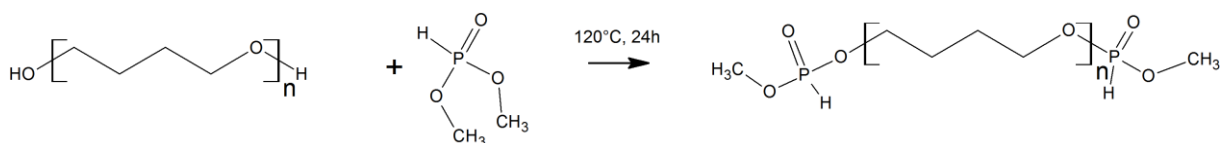


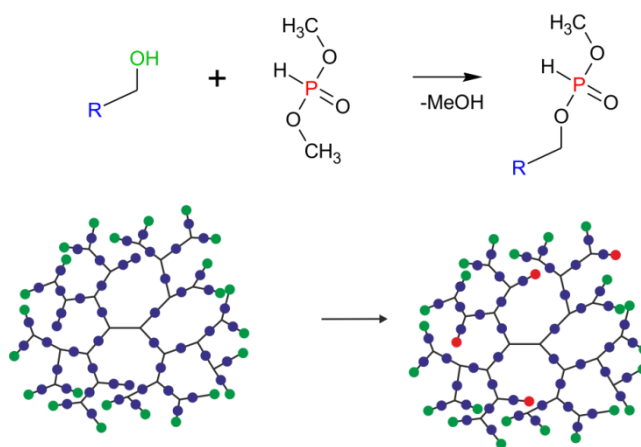
Abbildung 112: Umesterung von PolyTHF und DMP.

33.0 g (300 mol) DMP und 60,0 g (30 mol) PolyTHF® 2000 wurden in einem Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem mechanischen Rührer und einem Thermometer ausgestattet war, unter Stickstoff vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 120°C gerührt. Anschließend wurde der Überschuss an DMP bei 80°C im Vakuum entfernt. Eine farblose, viskose Flüssigkeit wurde erhalten.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.80 (s, 3H), 8.01 – 7.91 (m, 1H), 5.71 – 5.54 (m, 1H), 4.09 (m, 1H), 3.83 – 3.69 (m, 2H), 3.56 – 3.26 (m, 65H), 1.62 (m, 63H).

^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ 9.66, 9.12, 8.31, 8.23, 6.97.

5.2.7 Umesterung von Boltorn™ P1000 mit DMP (Synthese von Boltorn_DMP) [92]



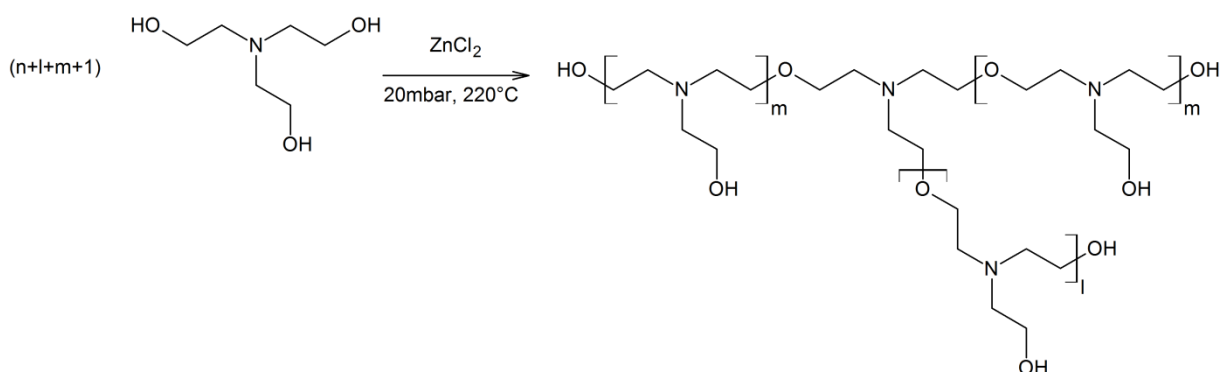
Schema 33: Schematische Darstellung der Umesterung von Boltorn™ mit DMP.

40 g Boltorn™ P1000 und 4.4 g DMP wurden in einem Dreihalskolben, der mit Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, bei 120°C gerührt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie überprüft. Nach 24 h war der gewünschte Umsatz erreicht und das Erhitzen auf 120°C wurde beendet. Das Produkt wurde als eine farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. Die eingesetzte DMP-Menge ist so gewählt worden, dass bei Verwendung von 10 w% von Boltorn_DMP in der Harzmischung ein Phosphoranteil von 0,3 w% P resultiert.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.84-8.09 (m, 1H); 5.50-5.72 (m, 1H); 3.84-4.3 (m, 10H); 3.10-3.60 (m, 172H); 1.03-1.25 (m, 124H); 0.95 (s, 3H); 0.88 (s, 1H); 0.55-0.71 (17H, m).

^{31}P NMR (122 MHz, CDCl_3) δ : 10.48; 9.96; 9.31; 8.36; 7.18; 6.86; 5.83; 4.24; 3.90.

5.2.8 Synthese des Triethanolamin-Oligomers / O-TEA [91]



Schema 34: Oligomerisierung von Triethanolamin.

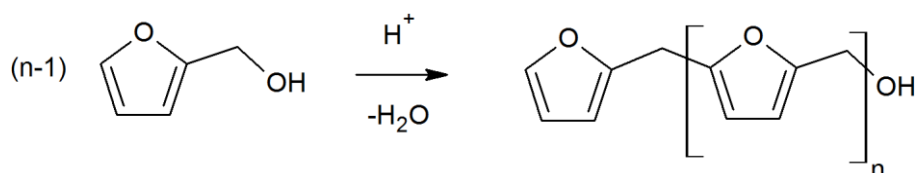
In einem mit Argon gefüllten 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einer Destillationsbrücke und einem Thermometer, wurde Triethanolamin (52,3 g, 0,35 mol) auf 100 °C erhitzt. Dann wurde ZnCl_2 (0,5 g, wasserfrei und pulverisiert) zugegeben. Die Mischung wurde unter Luftausschluss und Rühren bis auf 220 °C erwärmt. Diese Temperatur wurde die restliche Reaktionszeit beibehalten. In Abständen von jeweils 3 Stunden wurde kurzzeitig Vakuum angelegt, um das entstandene Wasser abdestillieren. Dann ließ man wieder Inertgas einströmen. Das Fortschreiten der Oligomerisierung wurde im ^{13}C -Spektrum (Lösungsmittel: $\text{DMSO-}d_6$) analysiert. Wenn der erwünschte Oligomerisierungsgrad (nach 11 h) erreicht war, wurde die Reaktion durch Abkühlung auf Raumtemperatur beendet. Dann wurde das ungesetzte Triethanolamin bei 200 °C im Vakuum abdestilliert (dabei steigt der Oligomerisierungsgrad noch etwas an). Das Produkt mit einem Oligomerisierungsgrad von 5 wurde erhalten.

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 4.69 (s, 1H), 4.06 – 3.70 (m, 6H), 3.70 – 3.39 (m, 6H).

^{13}C NMR (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 69.60, 59.79, 57.60, 55.59, 39.95.

5.3 Synthese von Furanharz-Prepolymeren

5.3.1 Synthese von Furfurylalkohol-Prepolymeren unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid (MA) als Katalysator



Schema 35: Vereinfachte Darstellung der Oligomerisierung von FA.

100 g Furfurylalkohol (FA) wurden in einem 250 ml-Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, mechanischen Rührer sowie einem Innenthermometer ausgestattet war, unter Stickstoff und Rühren auf 40 °C erwärmt. Dann wurden 2 g einer 50 w%-Lösung von MA in Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 110 °C geführt. Nach 5 Minuten verfärbte sich die Reaktionslösung von gelblich zu dunkelbraun. Die Temperatur der Lösung sank während der Reaktion auf 100 °C

aufgrund des Verdampfens des entstandenen Wassers. Die Reaktionsmischung wurde ohne weitere Aufarbeitungsschritte analysiert. Die Viskosität wurde mit einem Kegel/Platte-Rheometer bestimmt. Das mittlere Molekulargewicht M_w wurde mittels GPC und der FA-Gehalt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und GC ermittelt.

Die Durchführung unter Luftgegenwart führte zu ähnlichen Ergebnissen, somit ist die Stickstoffatmosphäre nicht notwendig.

5.3.2 Synthese des Furfurylalkohol-Prepolymers unter Verwendung von Itaconsäureanhydrid (IA) als Katalysator

150 g FA wurden in einem 250 ml-Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, mechanischen Rührer sowie einem Innenthermometer ausgerüstet war, unter Stickstoff und Rühren auf 60°C erwärmt. Dann wurde eine 50 w%-Lösung von IA in Wasser (60°C) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei 140°C 2 h gerührt. Dabei sank die Temperatur der Reaktionsmischung aufgrund des Verdampfens des entstehenden Wassers auf 110°C ab. Anschließend wurden das Wasser und das Restmonomer FA durch Destillation entfernt. Die besten Ergebnisse konnten mit der kleinsten möglichen Apparatur unter folgenden Bedingungen erreicht werden: 1.5 h bei 120°C bei 20 mbar; 1 h bei 80°C, 30 min bei 120°C, 30 min bei 130°C. Die Ausbeute betrug 33 w%. Der Umsatz kann zwar mit einer höheren Reaktionszeit erhöht werden, dies führt jedoch zu hohen Viskositäten.

^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3) δ 154.12, 153.17, 152.48 – 149.74, 142.96, 142.55, 141.54, 63.96, 62.95, 57.51, 29.97, 27.47.

5.3.3 Bestimmung des Furfurylalkohol-Gehalts mittels Gaschromatografie (GC)

Die Bestimmung des Restmonomer-Gehalts (FA-Gehaltes) der Furanharz-Prepolymere mittels Gaschromatografie (GC) erfolgte in Anlehnung an die Methode von *Oliva-Teles et al.* [167]

Die Bestimmung des FA-Gehaltes erfolgte mit einem Gaschromatographen des Typs Trace GC, der mit einem FID-Detektor und einem AS2000 Autosampler ausgerüstet war. Es wurde eine Säule der Firma DB-WAX GC Column der Firma Agilent J&W verwendet (30 m, 0,53 mm, 1,00 μm , 7 inch cage). Als Trägergas wurde Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ml/min eingesetzt. Die Säulentemperatur wurde von 80°C (3 min) bis 200°C (3 min) mit einer Heizrate von 20°C/min erhöht. Zur Reinigung wurde die Säule bei 230°C 5 min getempert. Die Detektor- und Inlet-Temperaturen betragen 230°C. Das Injektionsvolumen war 5 μl mit einem Split-Verhältnis von 40.

Die Standardlösungen wurden mittels einer Verdünnungsreihe aus einer Stammlösung von FA in Methanol (10.000 mg/l) hergestellt. Zur Erzeugung der Kalibriergerade wurden fünf Standardlösungen mit Konzentrationen von 25-1000 mg/l verwendet. Die Retentionszeit von FA betrug 8,717 min. Der Korrelationskoeffizient betrug 0,9999.

Eine Stammlösung von FA in Methanol (10.000 mg/L) wurde für die Kalibration angesetzt. Die Standardlösungen wurden mittels einer Verdünnungsreihe hergestellt. Es wurden fünf Standardlösungen im Bereich von 25-1000 mg/l erhalten. Die Retentionszeit von FA betrug 8,717 min. Der Korrelationskoeffizient betrug 0,9999.

Für die Messungen wurde 1 g des Prepolymers auf 50 ml mit Methanol verdünnt, und dann wurde 30 min gerührt. Die Lösung wurde mittels Filtration von nicht löslichen Bestandteilen befreit, bevor sie injiziert wurde, um ein Verstopfen der Säule und des Injektors zu vermeiden. FA-Prepolymere mit hohem Wasseranteil konnten aufgrund der Wasserempfindlichkeit der Säule mittels GC nicht untersucht werden.

5.3.4 Bestimmung des FA-Gehalts mit der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR)

Der FA-Gehalt der Furanharz-Prepolymere wurde zusätzlich mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Bestimmung erfolgte mit einem 300 MHz NMR-Spektrometer des Typs Bruker NanoBay 300 der Firma Bruker. Das Polymer wurde in CDCl_3 gelöst und $\text{Cr}(\text{acac})_3$ wurde als Relaxationssubstanz zugegeben. Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte in 5-mm Proberöhrchen in einem quantitativem Messmodus (Relaxationsverzögerung 10 s, Aufnahmezeit 1,8 s, 4000 Scans).

Die Signale, die zu den Kohlenstoffatomen C3 und C4 des Furanrings gehören und bei chemischen Verschiebungen von 105-112 ppm erscheinen, wurden auf 200% gesetzt. Die Signale bei 154.1 und 142.5 ppm gehören zum quartären und tertiären Kohlenstoffatom des Furanrings von FA, über die auch der FA-Gehalt kalkuliert wurde. Bei gleicher Intensität der Signale ist gesichert, dass das Spektrum quantitativ aufgenommen wurde und ausgewertet werden kann.

5.3.5 Bestimmung des FAL-Gehalts mit Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC)

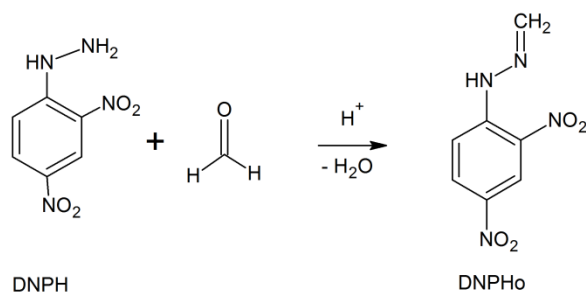


Abbildung 113: Derivatisierung von Formaldehyd mit DNPH.

Zur Analyse des FAL-Gehalts wurde der FAL zunächst mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH) derivatisiert. Die Menge des dabei gebildeten Hydrazids (DNPHo) wurde chromatographisch mit Hilfe der HPLC bestimmt. [171]

Die HPLC-Analyse erfolgte mit einem HPLC-Chromatographen des Typs Agilent 1100, der mit einem Detektor für variable Wellenlängen ausgestattet ist. Die Detektion erfolgte bei 360 nm. Die chromatografische Separation fand auf einer Säule ET Nucleosil C18 (250x4.6mm; 5 μm Partikelgröße) statt. Die isokratische Elution (bei konstanter Lösungsmittelzusammensetzung) erfolgte mit einer 50:50 (v:v)-Mischung aus Acetonitril und Wasser und einer Flussrate von 1,2 ml/min.

Herstellung der Lösungen:

Folgende drei Pufferlösungen jeweils mit einem PH-Wert von 5 wurden verwendet: Lösung A wurde aus 2,57 g NaOH, 5,7 ml Eisessig und 1000 ml Wasser hergestellt. Lösung B (5M) wurde aus 81,6 g $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 23 ml Eisessig und Auffüllen mit Wasser auf 200 ml erhalten. Lösung C wurde durch Verdünnen von 10 ml der Lösung B auf 250 ml erhalten. Die zur Derivatisierung des FAL eingesetzte Lösung, die für Standardlösungen und Probenherstellung verwendet wurde, wurde durch Lösen von 0,43 g DNPH in 100 ml Acetonitril hergestellt und bei 6°C gelagert. Aufgrund ihrer beschränkten Haltbarkeit wurde sie wöchentlich erneuert.

Für die Messungen wurden 1-2 g des Furanharz-Prepolymers in 25 ml der Lösung A gelöst. Die Mischung wurde einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Für die Kalibrierung wurde eine FAL-Stammlösung mit einer Konzentration von 1000 mg/l aus einer 37 w%-igen wässrigen FAL-Lösung durch Wasserverdünnung hergestellt. Fünf Standardlösungen im Bereich von 7 bis 220 mg/L wurden mit einer Verdünnungsreihe erhalten.

Die Derivatisierung des Formaldehyds erfolgte mit 2 ml der Proben- oder Standardlösung. Zunächst wurde durch Zugabe von 4 ml der Lösung B und 95 ml Wasser wurde der pH-Wert auf 5.0 eingestellt. Dann wurden 6 ml DNPH-Lösung zugegeben, 30 min bei RT gerührt und anschließend 10 ml einer gesättigten NaCl-Lösung zugegeben. Für die Herstellung der Blindprobe wurden 2 ml der Lösung A anstelle der Probenlösung verwendet. Die so erhaltene Lösung des FAL-Derivates (DNPHo) wurde sofort weiterverarbeitet, um eine Zersetzung des FAL-Derivates zu vermeiden. Die so erhaltene Lösung wurde in eine Festphasenextraktions-Kartusche (C18, 2000 mg) überführt, die zuvor mit 3 x 6 ml Acetonitril und 2 x 6 ml der Lösung C gereinigt wurde. Nach der Überführung der Lösung in die Kartusche wurde Vakuum angelegt, so dass eine Flussrate von 10-15 ml/min erreicht wurde. Das übrige Reagenz wurde mit 2 ml der Lösung C aus der Kartusche ausgewaschen. Das Produkt wurde mit reinem Acetonitril in einen 10 ml-Gefäß eluiert.

Die so hergestellte Lösung wurde direkt mittels HPLC analysiert.

5.4 Mechanische Prüfungen

5.4.1 Bestimmung der Bruchzähigkeit

Die Bestimmung der Bruckzähigkeit K_{IC} der gehärteten Epoxidharzproben wurde entsprechend der Norm ISO 13586 durchgeführt. *Compact tension* (CT) Probekörper mit einer Breite von 33 mm und einer Dicke von 4 mm wurden aus der Epoxidharzplatte herausgefräst und ein Riss mit einer Rasierklingel erzeugt. Das Fortschreiten der Rissbildung wurde mit einer Zugprüfmaschine (zwickiLine 2,5 kN, Zwick Roell) registriert und der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} ermittelt. Ein Teil der Messungen wurde im Rahmen eines mit der BASF SE durchgeführten Projekts an der Universität Bayreuth (Lehrstuhl Polymere Werkstoffe) durchgeführt.

5.4.2 Zugdehnungsuntersuchungen mit gehärteten Furanharz-Proben

Das Furanharz-Prepolymer wurde mit einem Speedmixer DAC 400.1 VAC-P 5 Minuten bei 2000 U/min und 10 mbar mit dem Katalysator vermischt. Die so erzeugte Mischung wurde in eine aus Teflon bestehende Gießform für Prüfstäbe gefüllt, wobei ein leichter Überschuss angewendet wurde, und dann wurde die befüllte Form in einen Vakuumsack eingeschweißt. Um Blasenbildung

durch das bei der Polykondensation gebildete Wasser zu vermeiden, wurde die Härtung unter Anwendung von Überdruck (4 bar) durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, wurde 15 min bei 150°C gehärtet. Die Prüfkörper wurden im heißen Zustand aus der Form befreit.

Die Zugdehnungsuntersuchung fand an einer Zugprüfmaschine (zwickiLine 2,5 kN, Zwick Roell) mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2.5 mm/min und einer Vorkraft von 5N statt.

5.4.3 Dreipunktbiege-Versuche mit faserverstärkten Furanharz-Proben

Für die Herstellung der Verbundmaterialien wurden unidirektionale (UD) Flachsfasergelege (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH) mit einem Flächengewicht von 300 g/m² verwendet, die zuvor 24 h bei 60°C getrocknet wurden. Die Herstellung der flachsfaserverstärkten Furanharz-Proben wurde in folgender Weise durchgeführt:

Zunächst wurde das Furanharz-Prepolymer mit dem Katalysator mit Hilfe eines Speedmixers DAC 400.1 VAC-P vermischt (5 Minuten bei 2000 U/min und 10 mbar), dann wurde eine beschichtete Stahlform mit einer Formgröße von 10 x 10 cm auf die Härtungstemperatur vorgewärmt und mit einer temperaturstabilen Folie ausgelegt. An einer Formpresse wurde die Folie in der Stahlform vorgeformt. Die vorgeformte Folie wurde alternierend mit der Furanharz-Katalysator-Mischung und den Fasern gelegt manuell befüllt, so dass ein errechneter Volumenanteil des Harzes 50 % betrug. Es wurden faserverstärkte Verbunde mit 4 und 8 Faserschichten hergestellt.

Die so erhaltenen Proben wurden bei 80°C mit der Formpresse unter Druck kurzzeitig gepresst, um eine gleichmäßige Verteilung des Harzes zu gewährleisten. Falls erforderlich wurden sie anschließend im Vakuumofen bei 60°C und 50 mbar getrocknet. Schließlich wurden die Proben 20 min in der Stahlform bei 150°C unter Druck von 5 bar mit der Formpresse ausgehärtet. Wegen des Austretens von überschüssigem Harz während des Pressvorgangs ergab sich ein Faser/Harz-Gewichtsverhältnis von 2:1.

Prüfkörper mit Geometrien von 80 x 10 x 1,7 mm³ (4 Faserschichten) bzw. 80 x 10 x 2,5 mm³ (10 Faserschichten) wurden mit einer Bandsäge aus den nach dem Härtungsprozess erhaltenen flachsfaserverstärkten Furanharzplatten herausgesägt, wobei parallel zur Faserrichtung gesägt wurde.

Die Bestimmung der Biegeeigenschaften im Dreipunktbiegeversuch erfolgte entsprechend der Norm DIN EN ISO 14125 mit einer Zugprüfmaschine (Zwick, Zwick Roell) bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min und einer Vorkraft von 1N.

Literaturverzeichnis

- [1] „Studie: Werkstoffinnovationen für nachhaltige Mobilität und Energieversorgung,“ Verein Deutscher Ingenieure e.V., **2014**.
- [2] „Plastics and Polymer Composites in Light Vehicles,“ Economics & Statistics Department, American Chemistry Council, **2015**.
- [3] „Bestandsaufnahme Leichtbau in Deutschland, Kurzstudie,“ VDI Zentrum Ressourceneffizienz GmbH, **2015**.
- [4] „www.swiss-composite.ch/pdf/i-FVW-Einführung.pdf,“ **2016**. [Online].
- [5] AVK-Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe eV, Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen Verarbeitung Anwendungen, Springer Vieweg, **2013**.
- [6] H. Schürmann, Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Kapitel 5, Springer Berlin, **2007**.
- [7] M. Flemming, G. Ziegmann und S. Roth, Faserverbundbauweisen. Fasern und Matrices, Kapitel 2.3.3., Springer Berlin Heidelberg, **1995**.
- [8] H. Lengsfeld, F. Wolff Fabris, J. Krämer, J. Lacalle und V. Altstädt, Faserverbundwerkstoffe: Prepregs und ihre Verarbeitung, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2014**.
- [9] R. Kumar Verma, S. Datta und P. Kumar Pal, „Machining of Unidirectional Glass Fibre Reinforced Polymers (UD-GFRP) Composites - A Review,“ in *International Conference of Advance Research and Innovation*, **2015**.
- [10] D. Nabi Saheb und J. P. Jog, „Natural fiber polymer composites: A review,“ *Advances in Polymer Technology*, **1999**, 351–363.
- [11] J. Holbery und D. Houston, „Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications,“ *Overview Low-Cost Composites In Vehicle Manufacture, JOM*, **2006**, 58 (11), 80-86.
- [12] „Infomaterial,“ Ziegler, **2015**.
- [13] „http://www.r-g.de/wiki/Das_Handlaminieren,“ **2016**. [Online].
- [14] „<http://www.fibre-reinforced-plastic.com/2008/12/composite-fabrication-spray-up-spray.html>,“ **2016**, [Online].
- [15] W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2010**, Auflage 5., S. 157.
- [16] „<https://www.kunststoffe.de/themen/basics/verarbeitung-reaktionsharzen/resin-transfer-moulding-rtm/artikel/harzinjektionsverfahren-resin-transfer-moulding-rtm-702071.html>,“

- 2016.** [Online].
- [17] „<http://www.benteler-sgl.de/typo3temp/pics/4830ec852d.jpg>,” **2016.** [Online].
- [18] „<http://www.kohlefaser-profile.de/das-verfahren/>,” **2016.** [Online].
- [19] T. Uozumi, H. Takashima und M. Tanigawa, „Automatisches Faserwicklungssystem“. Patent EP2033766 B1, **2008.**
- [20] H. Pham und M. J. Marks, „Epoxy Review,“ *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2005.**
- [21] „Market Research and Development Forecast of China's Epoxy Resin Industry,“ Huidian Research, **2013.**
- [22] R. R. Jay, „Direct Titration of Epoxy Compounds and Aziridines,“ *Anal. Chem.*, **1964**, 36 (3), 667–668.
- [23] N. G. Rondan, M. J. Marks und H. Pham, in *225th ACS National Meeting*, New Orleans, LA, **2003.**
- [24] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita und H. Kambe, „Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines,“ *J. Polymer Sci., Part A-1* **8**, **1970**, 1357.
- [25] R.-M. Wang, S.-R. Zheng und G. Zheng, *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing, **2011**, S. 137.
- [26] H. Maka, T. Sychai und R. Pilawka, „Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51 (14), 5197-5206.
- [27] F. Ricciardi und W. A. Romanchick, „Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins,“ *Polymer Chemistry*, **1983**, 21 (5), 1475–1490.
- [28] A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, Springer Science & Business, **2013**, S. 339.
- [29] E. M. Woo und J. C. Seferis, „Cure kinetics of epoxy/anhydride thermosetting matrix systems,“ *Journal of Applied Polymer Science*, **1990** (40), 7-8, 1237–1256.
- [30] B. Müller, J. Leutmann und U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur: das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, Vincentz Network GmbH & Co KG, **1978.**
- [31] A. Matsumoto, K. Hasegawa und A. Fukuda, „Properties of Epoxy Resin Cured by Phenol Novolac/4-Hydroxyphenylmaleimide Polymer Blend Hardeners,“ *Polymer International*, **1993**, 31, 275-282.
- [32] M. Dornbusch, U. Christ und R. Rasing, *Epoxidharze*, Vincentz Network GmbH & C, **2015.**

-
- [33] H.-J. Sue, „Craze like damage in core-shell rubber-modified epoxy system,“ *Journal of Materials Science*, **1992**, 27 (11), 3098-3107.
- [34] G. Michel, *Kunststoff-Mikromechanik*, Carl Hanser Verlag München, **1992**.
- [35] D. Ratna, „Phase separation in liquid rubber modified epoxy mixture. Relationship between curing conditions, morphology and ultimate behavior,“ *Polymer*, **2001**, 42 (9), 4209–4218.
- [36] V. M. Drakonakis, C. N. Velisaris, J. C. Seferis, C. C. Doumanidis, B. L. Wardle und G. C. Papanicolaou, *Matrix Hybridization in the Interlayer for Carbon Fiber Reinforced Composites*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.
- [37] R. A. Pearson und A. F. Yee, „Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide),“ *Polymer*, **1993**, 34 (17), 3859.
- [38] T. K. Tsotsis, „Interlayer toughening of composite materials,“ *Polymer Composites*, **2009**, 30 (1), 7.
- [39] V. D. Ramos, H. M. d. Costa, V. L. Soares und R. S. Nascimento, „Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer,“ *Polymer Testing*, **2005**, 24 (3), 387–394.
- [40] D. Ratna und A. K. Banthia, „Rubber toughened epoxy,“ *Macromolecular Research*, **2004**, 12 (1), 11-21.
- [41] W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones und P. Peyser, „The fracture of epoxy-and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives,“ *Journal of Applied Polymer Science*, **1975**, 19(9), 2545-2562.
- [42] A. F. Yee und R. A. Pearson, „Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies: Part 1 Mechanical studies,“ *Journal of Materials Science*, **1986**, 21(7), 2462-2474.
- [43] W. D. Bascom, R. Y. Ting, R. J. Moulton, C. K. Riew und A. R. Siebert, „The fracture of an epoxy polymer containing elastomeric modifiers,“ *Journal of Materials Science*, **1981**, 16(10), 2657-2664.
- [44] J. Yang III, „Dissertation: Part I: Synthesis of Aromatic Polyketones via Soluble Precursors Derived from Bis (A-Aminitrile) S Part II: Modifications of Epoxy Resins with Functional Hyperbranched Poly (Arylene Ester)s,“ **1998**.
- [45] J. Tsa und B. Huang, „Enhancing Fracture Toughness of Glass/Epoxy Composites for Wind Blades Using Silica Nanoparticles and Rubber Particles,“ *Procedia Engineering*, **2011**, (14), 1982–1987.
- [46] J. Finter und A. Kramer, „Method for creating hydroxyfunctional polymers, the isocyanate group terminal polyaddition products which can be gathered from them and their production“. Patent EP 2072556 A1, **2007**.

- [47] R. Thomas, D. Yumeib, Y. L. H. Yuelong, P. Moldenaers, Y. Weimin, T. Czigany und S. Thomas, „Miscibility, morphology, thermal and mechanical properties of a dgeba based epoxy resin,“ *Polymer*, **2008**, 49 (1), 278–294.
- [48] N. Chikhi, S. Fellahi und M. Bakar, „Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber,“ *European Polymer Journal*, **2002**, 38(2), 251–264.
- [49] K.-F. Lin und Y.-D. Shieh, „Core-Shell Particles Designed for Toughening the EpoxyResins. II. Core-Shell-Particle-Toughened Epoxy Resins,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 2313–2322.
- [50] J. Y. Qian, R. A. Pearson, V. L. Dimonie und M. S. El-Aasser, „Synthesis and application of core–shell particles as toughening agents for epoxies,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 58, 439–448.
- [51] E. R. Mafi und M. Ebrahimi, „Role of core-shell rubber particle cavitation resistance on toughenability of epoxy resins,“ *Polymer Engineering & Science*, **2008**, 48 (7), 1376–1380.
- [52] „www.wacker.com/cms/de/products/brands_2/genioperl/genioperl.jsp,“ **2016**. [Online].
- [53] „hanse.evonik.com/sites/hanse/Documents/hanse-adhesives-en-web.pdf,“ **2016**. [Online].
- [54] „http://www.kaneka.com/kaneka-americas/products/kane-ace-mx/kane-ace-mx---product-guide,“ **2016**. [Online].
- [55] „Kane Ace High Performance Polymers,“ *Infomaterial von Kaneka Belgium NV*, **2016**.
- [56] J. D. Liu, H.-J. Sue, Z. J. Thompson, F. S. Bates, M. Dettloff, G. Jacob, N. Verghese und H. Pham, „Nanocavitation in Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer-Modified Epoxy,“ *Macromolecules*, **2008**, 41 (20), 7616–7624.
- [57] J. M. Dean, R. B. Grubbs, W. Saad, R. F. Cook und F. S. Bates, „Mechanical properties of block copolymer vesicle and micelle modified epoxies,“ *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2003**, 41, 2444–2456.
- [58] Z. J. Thompson, M. A. Hillmyer, J. Liu, H. J. Sue, M. Dettloff und F. S. Bates, „Block Copolymer Toughened Epoxy: Role of cross-link density,“ *Macromolecules*, **2009**, 42(7), 2333–2335.
- [59] R. Barsotti, T. Fine, R. Inoubli, P. Gerard, S. Schmidt, N. Macy, S. Magnet und C. Navarro, „Nanostrength® Block Copolymers for Epoxy Toughening,“ in *Thermoset Resin Formulators Association*, Illinois, **2008**.
- [60] J. H. Hodgkin, G. P. Simon und R. J. Varley, „Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review,“ *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9, 3–10.
- [61] Y. Yu, Z. Zhang, W. Gan, M. Wang und S. Li, „Effect of Polyethersulfone on the Mechanical and Rheological Properties of Polyetherimide-Modified Epoxy Systems,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 3250–3256.

- [62] T. H. J. Yoon, D. B. Priddy, G. D. Lyle und J. McGrath, „Mechanical and morphological investigations of reactive polysulfone toughened epoxy networks,“ *Macromolecular Symposia*, **1995**, 98(1), 673–686.
- [63] L. Boogh, B. Pettersson und J.-A. E. Månson, „Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins,“ *Polymer*, **1999**, 40 (9), 2249–2261.
- [64] D. Ratna, R. Varley und G. P. Simon, „Toughening of trifunctional epoxy using an epoxy-functionalized hyperbranched polymer,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 2339–2345.
- [65] R. J. Varley und W. Tian, „Toughening of an epoxy anhydride resin system using an epoxidized hyperbranched polymer,“ *Polym. Int.*, **2004**, 53, 69–77.
- [66] D. M. Dhevi, S. Jaisankar und M. Pathak, „Effect of new hyperbranched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane linkages,“ *European Polymer Journal*, **2013**, 49(11), 3561-3572.
- [67] R. Mezzenga, L. Boogh und J.-A. E. Månson, „A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites,“ *Composites Science and Technology*, **2001**, 61 (5), 787-795.
- [68] B. Johnsen, A. Kinloch, R. Mohammed, A. Taylor und S. Sprenger, „Toughening mechanism of nanoparticle modified epoxy polymers,“ *Polymer*, **2007**, 48 (2), 530-541.
- [69] Y. Liang und R. Pearson, „ Toughening mechanisms in epoxy–silica nanocomposites (ESNs),“ *Polymer*, **2009**, 50(20), 4895-4905.
- [70] Y. Sun, Z. Zhang, K.-S. Moon und C. P. Wong, „Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites,“ *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*, **2004**, 42, 3849–3858.
- [71] J. Ma, M.-S. Mo, X.-S. Du, P. Rosso, K. Friedrich und H.-C. Kuan, „Effect of inorganic nanoparticled on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems,“ *Polymer*, **2008**, 49, 3510-3523.
- [72] S. Sprenger, „Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles“, *Polymer*, **2013**, 54, 4790-4797.
- [73] S. S., M. H. Kothmann und V. Altstädt, „Carbon fiber-reinforced composites by modifying the epoxy resin with reactive liquid rubber and silica nonoparticles“. *Composites Science and Technology*, **2014**, 105, 86-95.
- [74] P. Dittanet und R. Pearson, „ Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy“, *Polymer*, **2012**, 53, 1890-1905.
- [75] U. Braun, A. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez Graterol, J. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann und D. Pospiech, „Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites,“ *Polymer*, **2006**, 47, 8495-8508.

- [76] M. Rakotomalala, S. Wagner und M. Döring, „Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications,“ *Materials*, **2010**, 3 (8), 4300-4327.
- [77] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer und V. Altstädt, „Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation,“ *European Polymer Journal*, **2011**, 47 (5), 1081–1089.
- [78] S.-Y. Lu und I. Hamerton, „Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers,“ *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27 (8), 1661–1712.
- [79] D. Porret, R. Huwlyer und R. Aenishaenslin, „Flame-retarding curable mixtures“. Patent US3310503 A, **1967**.
- [80] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv und G. Jie, „Effect of a triazine ring-containing charring agent on fire retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant epoxy resins,“ *Polym. Adv. Technol.*, **2011**, 22, 2480–2487.
- [81] W. J. Jackson und J. R. Caldwell, „Antiplasticization. II. Characteristics of antiplasticizers,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 211–226.
- [82] W. J. Jackson und J. R. Caldwell, „Antiplasticization. III. Characteristics and properties of antiplasticizable polymers,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 227–244.
- [83] A. Zerda und A. J. Lesser, „Characteristics of antiplasticized thermosets: Effects of network architecture and additive chemistry on mechanical fortification,“ *Polym. Eng. Sci.*, **2004**, 44, 2125–2133.
- [84] Y. Maeda und D. R. Paul, „Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. 111. Free Volume Interpretation,“ *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1987**, 25 (5), 1005–1016.
- [85] P. D. McLean, R. F. Scott und A. Carton, „Fortifiers for Epoxy-Amine Systems,“ *British Polymer Journal*, **1983**, 15 (1), 66–70.
- [86] N.Hata und J. Kumanotani, „Viscoelastic properties of epoxy resins. III. Effect of molecular weight of antiplasticizers in highly crosslinked antiplasticization system,“ *Journal of Applied Polymer Science*, **1977**, 21 (5), 1257–1266.
- [87] J. Mijović, „Processing–morphology–property relationships in epoxy resins containing “fortifiers”,“ *Journal of Applied Polymer Science*, **1990**, 40 (5-6), 845–866.
- [88] A. Nanasawa, S. Takayama und K. Takeda, „Mobility control and modulus change by the interaction between low molecular weight component and aromatic polymer chain,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66, 2269–2277.
- [89] K. J. Calzia, A. Forcum und A. J. Lesser, „Comparing reinforcement strategies for epoxy

- networks using reactive and non-reactive fortifiers.," *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 4606–4615.
- [90] E. Crawford und A. J. Lesser, „The Effect of Network Architecture on the Thermal and Mechanical Behavior of Epoxy Resins," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1998**, 36 (8), 1371–1382.
- [91] L. Zang, Dissertation: Schnellhärtende, prozessangepasste Epoxidharzformulierungen für Verbundwerkstoffe, Heidelberg, **2013**.
- [92] A. Schmidt, Dissertation: Neue Epoxidsysteme für Komposit-Anwendungen, Heidelberg, **2010**.
- [93] Z. Shabarova und A. Bogdanov, *Advanced organic chemistry of nucleic acids*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [94] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos und P. A. Jacobs, „Furfural and Derivatives," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**.
- [95] C. R. Schmitt, „Polyfurfuryl alcohol resins," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **1974**, 3(2), 121-158.
- [96] K. Bozer und L. Brown, „Method for curing a furfuryl alcohol binder". Patent US3813371 A, **1974**.
- [97] K. Chang, „Heat-cured furan binder system". Patent US 20050090578 A1, **2005**.
- [98] D.Schedlitzki, G. Hitzemann und H.-A. Kleinmann, „Härtbare Formmasse". Patent DE 3804957 C2, **1988**.
- [99] A. Schrey, „REFANOL- a new range of furane resin binders," *Foundry Practice* , **2011**, 255.
- [100] B. Danon, G. Marcotullio und W. d. Jong, „Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis," *Green Chem.*, **2014**,16, 39-54.
- [101] G. Collin, R. Mildenberg, M. Zander, H. Höke, W. McKillip, W. Freitag und W. Imöhl, „Resins, Synthetic," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2011**.
- [102] T. Kim, R. S. Assary, R. E. Pauls, C. L. Marshall, L. A. Curtiss und P. C. Stair, „Thermodynamics and reaction pathways of furfuryl alcohol oligomer formation," *Catalysis Communications*, **2014**, 46, 66-70.
- [103] R. González, R. Martínez und P. Ortiz, „Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions," *Die Makromolekulare Chemie*, **1992**, 193.1, 1-9.
- [104] M. Choura, N. M. Belgacem und A. Gandini, „Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking," *Macromolecules*, **1996**,

- 29 (11), 3839-3850.
- [105] M. Principe, P. Ortiz und R. Martínez, „An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid,“ *Polymer International*, **1999**, 48 (8), 637–641.
- [106] I.-S. Chuang und G. E. Maciel, „¹³C NMR study of curing in furfuryl alcohol resins,“ *Macromolecules*, **1984**, 17, 1087–90.
- [107] N. Guigo, A. Mija, L. Vincenta und N. Sbirrazzuola, „Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 5359-5366.
- [108] S. Bertarione, F. Bonino, F. Cesano, A. Damin, D. Scarano und A. Zecchina, „Furfuryl Alcohol Polymerization in H–Y Confined Spaces: Reaction Mechanism and Structure of Carbocationic Intermediates,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112 (9), 2580-25.
- [109] G. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, **2003**: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [110] D. Braun, H. Cherdron und H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2001**.
- [111] G. Widmann, J. Schawe und R. Riesen, *Interpretation der DMA Kurven*, UserCom, METTLER TOLEDO, **2002**, 1.
- [112] *Dynamic Mechanical Analysis (DMA) A Beginner’s Guide*, PerkinElmer, **2008**.
- [113] C. Schießl, *Dissertation: Thermische Analyse Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen Kunststoffen*, Regensburg, **2008**.
- [114] K. P. Menard und N. R. Menard, „Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers,“ *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **2015**, 1–33.
- [115] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, Wiley, **2009**.
- [116] S. C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl und R. Liska, „Toughening of photo-curable polymer networks: a review,“ *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 257-286.
- [117] T. Brock, M. Groteklaes und P. Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Network GmbH & Co KG, **1998**, S. 42.
- [118] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser, **2009**.
- [119] *Plastics - Determination of fracture toughness (GIC and KIC) - Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach*, ISO13586, **2000**.

- [120] D. Roylance, Introduction to fracture mechanics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, **2001**.
- [121] H. Walter, Dissertation: Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern, Halle, **2003**.
- [122] M. S. Prasad, C. Venkatesha und T. Jayaraju, „Experimental Methods of Determining Fracture Toughness of Fiber Reinforced Polymer Composites under Various Loading Conditions,“ *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **2011**, 10 (13), 1263-1275.
- [123] H.-H. Kausch, Polymer Fracture, Springer-Verlag, **1987**, S. 219.
- [124] B. Heine, Werkstoffwahl für technische Anwendungen: Grundlagen und Beispiele, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2015**, S. 52.
- [125] *Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften*, DIN EN ISO 14125, **2011**.
- [126] B. D. Sarabi, T. Mrzlgod, K. Salewski, R. Loosen und M. Wanders, „Hybridmodell und Verfahren zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften und von Verarbeitungseigenschaften eines Spritzgiessformteils“. Patent EP 1 253 491 B1, **2006**.
- [127] C.-H. Lee und J.-J. Park, „The Properties of DSC and DMA for Epoxy Nano-and Micro Mixture Composites,“ *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **2010**, 11 (2), 69-72.
- [128] C. Bonten, Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2016**.
- [129] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez und J. Rieumont, Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines, **2007**, 106, 2047–2055, J. Appl. Polym. Sci..
- [130] M. Henningsen, A. Kaffee, J.-F. Stumbe, M. Döring, A. Schmidt, L. Zang, V. Altstädt und J. Krämer, „Herstellung von gehärteten epoxidharzen mit flammhemmenden Phosphonaten“. Patent WO 2012168174 A1, **2012**.
- [131] A. Kaffee, M. Yu, M. Charrak, K. Dahmen, V. Stegmann, G. Haderlein und A. Panchenko, „2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexylamine) as hardener for epoxy resins“. Patent US 2014/0213697 A1, **2014**.
- [132] D. B. Knorr, K. A. Masser, R. M. Elder, T. W. Sirk, M. D. Hindenlang, J. H. Yu, A. D. Richardson, S. E. Boyd, W. A. Spurgeon und J. L. Lenhart, „Overcoming the structural versus energy dissipation trade-off in highly crosslinked polymer networks: Ultrahigh strain rate response in polydicyclopentadiene,“ *Composites Science and Technology*, **2015**, 114, 17–25.
- [133] I. Blanco, G. Cicala, C. L. Faro, O. Motta und G. Recca, „Thermomechanical and Morphological Properties of Epoxy Resins Modified With Functionalized Hyperbranched Polyester,“ *Polymer*

Engineering & Science, **2006**, 46(11), 1502–1511.

- [134] B. Jansen, K. Tamminga, H. Meijer und P. Lemstra, „Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins,“ *Polymer*, **1999**, 40 (20), 5601–5607.
- [135] K. Oussadi, V. Montebault, M. Belbachir und L. Fontaine, „Ring-opening bulk polymerization of five- and six-membered cyclic phosphonates using maghnite, a nontoxic proton exchanged montmorillonite clay,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122, 891–897.
- [136] F. R. Atherton, H. T. Openshaw und A. R. Todd, „Studies on phosphorylation. Part II. The reaction of dialkyl phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases. A new method for the phosphorylation of amines,“ *J. Chem. Soc.*, **1945**, 660–663.
- [137] S. S. L. Corre, M. Berchel, H. Couthon-Gourvès, J.-P. Haelters und P.-A. Jaffrès*, „Atherton–Todd reaction: mechanism, scope and applications,“ *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 1166–1196.
- [138] S. Wagner, M. Rakotomalala, Y. Bykov, O. Walter und M. Döring, „Synthesis of new organophosphorus compounds using the atherton–todd reaction as a versatile tool,“ *Heteroatom Chem.*, **2012**, 23, 216–222.
- [139] S. Wagner, Dissertation: Novel phosphorus based flame retardants for engineering Plastics and Epoxies, Heidelberg, **2012**.
- [140] J.-E. Ehlers, N. G. Rondan, L. K. Huynh, H. Pham, M. Marks und T. N. Truong, „Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy-Amine Curing Reaction,“ *Macromolecules*, **2007**, 40, 4370-4377.
- [141] M.-P. Pham, Dissertation: Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems, Utah, **2011**.
- [142] R. Huwyler, A. Rudolf und D. Porret, „Verfahren Zur Herstellung von Formkörpern einschliesslich flaechegebilden auf der Basis von Polyaddukten durch Umsetzung von Epoxyverbindungen“. Patent DE1495245, **1962**.
- [143] Y. Chen, Y.-F. Zhao, Y.-W. Yin und X.-Q. Yang, „N-PHOSPHORYL AMINO ACIDS AND PEPTIDES: PART V: O-ALKYL SUBSTITUTION EFFECTS ON THE 31P-NMR SPECTRA OF PHOSPHORAMIDATES,“ *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1991**, 61 (1-2), 31-39.
- [144] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, S. 84.
- [145] A. Schäfer, Dissertation: Gasphasenaktive phosphacyclische Flammenschutzmittel und deren Wirkmechanismen, Heidelberg, **2008**.
- [146] S. Seibold, Dissertation: Halogenfrei flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis von

Präformulierungen, Heidelberg, **2007**.

- [147] „hanse.evonik.com/sites/hanse/en/products/reactive-resin-modifiers/albipox/Pages/default.aspx,“ **2016**. [Online].
- [148] „www.arkema.com/en/innovation/research-organization/incubator/,“ **2016**. [Online].
- [149] „http://hanse.evonik.com/sites/hanse/en/products/nanosilica-concentrates/nanopox/pages/default.aspx,“ **2016**. [Online].
- [150] „https://evonik.tego.de/pdf/daten/deut/ALBIDUR_EP_2240_A.pdf,“ **2016**. [Online].
- [151] „http://www.standort-ludwigshafen.basf.de/group/corporate/site-ludwigshafen/de/brand/POLYTHF,“ **2016**. [Online].
- [152] „www.perstorp.com/en/products/boltorn_p1000,“ **2016**. [Online].
- [153] „www.wacker.com/cms/de/products/brands_2/genioperl/genioperl.jsp,“ **2016**. [Online].
- [154] „www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/virantage.html,“ **2016**. [Online].
- [155] D. Enders, A. Saint-Dizier, M.-I. Lannou und A. Lenzen, „The Phospha-Michael Addition in Organic Synthesis,“ *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 29–49.
- [156] C.-E. Yeom, M. J. Kim und B. M. Kim, „1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)-Promoted Decomposition of Difluorocarbene and the Subsequent Trifluoromethylation,“ *Tetrahedron*, **2007**, 63, 904–909.
- [157] M. Henningsen, A. Kaffee, J.-F. Stumbe, M. Doering, A. Schmidt, L. Zang, V. Altstaedt und J. Kraemer, „Production of cured epoxy resins with flame-retardant phosphonates“. Patent US 2013/0143984A I, **2013**.
- [158] M. Ciesielski, M. Döring, T. Futterer, R. Vogt und H. Wermter, „Duromer, Herstellungsverfahren, Verwendung und Zusammensetzungen“. Patent DE102013101487A1, **2014**.
- [159] Sartomer Co., „The Use Of Specialty Acrylic Esters In Cure-In-Place Coating,“ PCI Paint and Coatings Industry, **2000**.
- [160] P. Mack und M. D. Smith, „Covalently compatible in-mold coating compositions for use with epoxy“. Patent EP1648621 B1, **2008**.
- [161] N. Guigo, A. Mija, L. Vincent und N. Sbirrazzuoli, „Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets,“ *European Polymer Journal*, **2010**, 46 (5), 1016–1023.

- [162] P. H. H. Araújo, C. Sayer, R. Giudici und J. G. R. Poço, „Techniques for reducing residual monomer content in polymers: A review,“ *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, 42, 1442–1468.
- [163] M. Choura, N. M. Belgacem und A. Gandini, „Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking,“ *Macromolecules*, **1996**, 3839-3850.
- [164] U. L. d. Vergara, M. Sarrionandia, K. Gondra und J. Aurrekoetxea, „Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating,“ *Thermochimica Acta*, **2014**, 581, 92-99.
- [165] X. Zhang, „The reaction of furfuryl alcohol resins with hexamethylenetetramine: A 13C and 15N high-resolution solid-state NMR study,“ *Polymer Physics*, **1997**, 35 (14), 2233–2243.
- [166] A. H. Fawcett und W. Dadamba, „Characterization of Furfuryl Alcohol Oligomers by 1H and 13C Spectroscopy,“ *Makromol. Chem.*, **1982**, 183, 2799-2809.
- [167] M. T. Oliva-Teles, C. Delerue-Matos, M. Conceicao und M. A. Ferraz, „Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques,“ *Analytica Chimica Acta*, pp. **2005** (537), 47-51.
- [168] D. W. Akerberg, „Furfuryl alcohol-formaldehyde resins“. Patent US 5486557 A, **1996**.
- [169] G. S. Everett, G. R. Maclennan und M. C. Chen, „Resinous binder compositions“. Patent WO 1994018187 A1, **1994**.
- [170] „Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes, der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umweltbundesamtes unter Beteiligung der Bundesanstalt für Materialprüfung, der Biologischen Bundesanstalt und des Vorsitzenden der Senatskommission zur Prüfung,“ p. Drucksache 10/2602, **1984**.
- [171] „Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazone by liquid chromatography“, M.T. Oliva-Teles a, P. Paiga a, C.M. Delerue-Matos M.C.M. Alvim-Ferraz, *Analytica Chimica Acta*, **2002**, 467, 97–103.“.
- [172] W. V. Rhijn, H. E. Hoydonckx und W. V. Rhijn, „Method for modifying wood and wood thereby obtained“. Patent US 8158206 B2, **2007**.
- [173] H. E. Hoydonckx, „Application of novel furan resins in composites,“ *JEC Magazine*, **2008**, 38.
- [174] E. L. Arnold, B. M. Weager, H. E. Hoydonckx und B. Madsen, „Next generation sustainable composites: development and processing of furan-flax biocomposites,“ in *17th international conference on composite materials*, **2009**.
- [175] T. Noritaka, „Thermosetting furan resin composition“. Patent JP002013213140A, **2013**.
- [176] R. Kuma und R. Anandjiwala, „Compression-moulded flax fabric-reinforced polyfurfuryl alcohol

bio-composites. Mechanical and thermal properties," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2013**, 112(2), 755-760.

- [177] R. Anandjiwala und R. Kumar, „Process for preparing polyfurfuryl alcohol products“. Patent WO 2012123902 A1, **2012**.
- [178] J. C. Domínguez, J. C. Grivel und B. Madsen, „Study on the non-isothermal curing kinetics of a polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst," *Thermochimica Acta*, **2012**, 529, 29-35.
- [179] J. Džalto, L. Medina und P. Mitschang, „Volumetric Interaction and Material Characterization of Flax/Furan Bio-composites," *KMUTNB: IJAST*, **2014**, 7 (1), 11-21.
- [180] Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften, DIN EN ISO 14125, **2011**.
- [181] S. Gaan, L. Mauclaire, P. Rupper, V. Salimova und T.-T. Tran, „Thermal degradation of cellulose acetate in presence of bis-phosphoramidates," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 90, 33-41.
- [182] L. Zang, S. Wagner, M. Ciesielski, P. Müller und M. Döring, „Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins.," *Polym. Adv. Technol.*, **2011**, 22, 1182–1191.
- [183] K. Oussadi, V. M. M. Belbachir und L. Fontaine, „Ring-opening bulk polymerization of five- and six-membered cyclic phosphonates using maghnite, a nontoxic proton exchanged montmorillonite clay," *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122, 891–897.