

## Übersicht

Die vorliegende Arbeit berichtet über experimentelle Untersuchungen zum Einsatz thermisch hochbeständiger Reaktionsharzformstoffe als Isoliermaterialien der Hochspannungstechnik. Neben dem elektrischen und dielektrischen Verhalten der Materialien im Kurzzeitbereich lag ein Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Rissbeständigkeit der Formstoffe. Eine rissfördernde Materialschädigung, wie sie z. B. durch Fertigungsmängel oder infolge thermischer und/oder mechanischer Überbeanspruchungen auftreten kann, stellt eine potenzielle Quelle für Teilentladungen (TE) dar. Fortdauernde TE-Aktivität kann wiederum in einer deutlichen Lebensdauerverkürzung der Isolieranordnung resultieren. Ziel der Arbeit war es daher, einen Beitrag zur Klärung der Frage zu leisten, welche Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung eines Reaktionsharzformstoffs und seinem elektrischen Verhalten sowie seiner Rissbildungsresistenz besteht. Für die Versuche kamen acht verschiedenen Formstoffen zum Einsatz. Neben einigen wesentlichen physikalischen und dielektrischen Eigenschaften wurden insbesondere die Durchschlag- und Teilentladungsfestigkeit der Isolierstoffe ermittelt. Hierfür kamen zwei verschiedene Elektrodenanordnungen zum Einsatz, mit deren Hilfe die Verhältnisse im homogen sowie im stark inhomogenen elektrischen Feld nachgebildet werden konnten. Als wesentliche Parameter bei den Untersuchungen dienten die Temperatur sowie die durch schnelle Temperaturwechsel bedingte mechanische Beanspruchung der Formstoffe.

Anhand einer einleitenden Betrachtung zur Entwicklung der Formstofftechnologie und zu Problemen und Grenzen beim Einsatz dieser Werkstoffe in der Hochspannungstechnik, wird die Motivation für die durchgeführten Untersuchungen verdeutlicht. Danach werden die einzelnen Komponenten der verwendeten Formstoffe vorgestellt und einige grundlegende, während der Aushärtung der Materialien auftretende Aspekte betrachtet. Nach einer vorwiegend tabellarischen Übersicht der Materialeigenschaften werden die eingesetzten Elektrodenkonfigurationen und Probekörper sowie deren Herstellungsprozess vorgestellt. Das darauffolgende Kapitel beinhaltet die Beschreibung der Versuchsaufbauten und -durchführungen.

Thema des dritten Kapitels sind die aus der Literatur zugänglichen theoretischen Grundlagen zu Ladungsträgerbewegungen, Durchschlagprozessen und TE-Vorgängen in polymeren Kunststoffen. In diesem Zusammenhang wird auch der grundlegende strukturelle Aufbau mineralisch gefüllter Reaktionsharzformstoffe vorgestellt. Hierbei werden auch mögliche, bezüglich der elektrischen Festigkeit relevante Schwachstellen und Einflussgrößen, wie mechanische Formstoffverspannungen vorgestellt.

Im vierten Kapitel findet dann eine Darstellung und Diskussion der ermittelten Versuchsergebnisse statt. Dabei werden zunächst die Resultate der Kurzzeitversuche zum temperaturabhängigen Durchschlag- und Teilentladungsverhalten präsentiert, bevor anschließend die an mechanisch wechselbeanspruchten Probekörpern aufgenommenen TE-Muster ausgewertet werden. Als weitere Einflussgrößen werden die Elektrodenoberflächenbeschaffenheit, eine mögliche Ausrichtung der Füllstoffkörner sowie eine Variation der Nachhärtetemperatur auf das elektrische Festigkeitsverhalten der Reaktionsharzformstoffe behandelt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse sowie einer Übersicht zum verwendeten Schrifttum und der zitierten Normen.

## Einleitung

Bereits Anfang des vorigen Jahrhunderts gelang es dem belgischen Chemiker *L. H. Baekland* auf der Basis von Phenolharzen den ersten duroplastischen Kunststoff herzustellen. Sein Patent „Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd“ (DRP233803) aus dem Jahr 1908 beschreibt das bis heute im Wesentlichen gültige Grundprinzip der Herstellung und Verarbeitung duroplastischer Reaktionsharzformstoffe [Gar-00]. Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl weiterer Rohstoffe gefunden, auf deren Basis eine breite Palette verschiedener Formstofftypen hergestellt wird. Sie haben heutzutage als hochwertige Konstruktionswerkstoffe ihren festen Platz in nahezu allen Bereichen der Technik, wobei sie zumeist in Verbindung mit körnigen oder faserförmigen Füll- und Verstärkungsmaterialien eingesetzt werden. Als Hauptanwendungsgebiete sind neben der Elektro- und Elektronikindustrie noch der Automobilbereich, die Bauindustrie und der Flugzeugbau zu nennen [Bit-03, Bri-01, Klö-97].

Schon früh hat sich die Nutzung von Reaktionsharzformstoffen als elektrisches Isoliermedium bewährt. Dies beruhte zunächst auf der Tatsache, dass Formstoffe nicht nur als reines Isoliermaterial sondern auch als Konstruktionselement eingesetzt werden können. Damit sind mit Hilfe eines Werkstoffs zwei technische Aufgaben zu bewältigen, für die sonst mitunter verschiedene Materialien in aufwendigen Anordnungen unter technisch schwierigen Bedingungen eingesetzt werden müssen [Sau-72, Sta-68]. Moderne Reaktionsharzformstoffe weisen zahlreiche weitere positive Eigenschaften auf. Neben einer einfachen Verarbeitung, ausgezeichneten elektrischen, dielektrischen und mechanischen Eigenschaften sind eine intensive Haftung auf verschiedenen Oberflächen sowie eine gute thermische und chemische Beständigkeit zu nennen [Bit-99, Gar-00]. Ein weiteres wesentliches Merkmal der Formstoffe ist, dass durch die Wahl der Komponenten, wie auch durch die Formulierung und die Aushärtebedingungen, die Werkstoffeigenschaften nachhaltig beeinflusst und somit für die unterschiedlichsten Einsatzbedingungen optimiert werden können. Aus diesen Gründen finden heutzutage duroplastische Formmassen in allen elektrotechnischen Bereichen von der Mikro-Elektronik bis hin zur Energieerzeugung als Isolier- und Konstruktionselement Anwendung. Als Beispiele sind Basismaterialien für Leiterplatten, Zündspulen sowie auf dem Energiesektor rotierende Maschinen, Stützer, Durchführungen, Schaltstangen oder Transformatoren zu nennen (s. **Bild 1**) [Kri-01, Rog-97, Ste-03].

Die größte Bedeutung haben hier Formstoffe auf Epoxidharzbasis ein. Zwar hat die Forderung nach immer kompakteren Bauweisen vor allem in den achtziger Jahren zu einer forcierten Entwicklung thermisch hochbeständiger Duroplaste, unter anderem auf der Basis von Epoxid- und Isocyanat-Hybriden, geführt, jedoch spielen Materialien wie Polyurethane oder epoxidmodifizierte Isocyanate mengenmäßig derzeit noch eine eher untergeordnete Rolle [Fäh-02, Gar-00]. So werden in



**Bild 1:** Gießharztransformator

der Hochspannungsisolieretechnik über 90 % des Gießharzverbrauchs durch heißhärtende Epoxidharze abgedeckt [Rog-97].

In überwiegendem Maße werden Reaktionsharzformstoffe in Verbindung mit körnigen oder faserförmigen Füllstoffen verwendet, die einen Gewichts-Anteil von bis zu 70 % einnehmen können. Dabei kommen zumeist anorganische Materialien wie Siliciumdioxide und Silikate, Glas oder Carbonate und nur selten organische Stoffe wie Ruß, Holz oder Papier zum Einsatz [Esc-77, Katz-87, Sku-83, Wyp-99]. Während anfangs noch die Einsparung des teuren Harzrohstoffs, also eine reine Kostenreduktion, im Vordergrund stand, zeigte sich bald, dass durch die Zugabe von Füllstoffen eine Verbesserung zahlreicher Formstoffeigenschaften erreicht werden kann [Pie-97, Sku-83]. Hier sind eine Verringerung der Wärmeentwicklung und des Schwunds bei der Härtung, eine Verminderung des linearen Ausdehnungskoeffizienten und eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit zu nennen [Mohr-98, Shu-95, Sku-78, Ott-80, Wyp-99]. Darüber hinaus können auch spezielle Anforderungen an den Formstoff gezielt verbessert werden. So haben sich silanisierte Füllstoffe für den Einsatz im Freiluftbereich bewährt, da hierdurch die in den Isolierstoff eindringende und das elektrische Verhalten negativ beeinflussende Feuchtigkeit reduziert wird [Sku-78]. Dagegen findet in SF<sub>6</sub>-isolierten, elektrisch hochbeanspruchten Bauteilen, wie gasisolierten Schaltanlagen, Dolomit als Füllmaterial verstärkt Anwendung, da hierdurch der Formstoff eine verbesserte Resistenz gegenüber aggressiven Gasspaltprodukten und inneren Teilentladungen erhält [Rog-97]. Zum Erreichen höherer mechanischer Festigkeiten eignen sich wiederum faserige Füllstoffe, wie Glasfasern oder Wollastonit [QW-99, Wyp-99].

Bei der industriellen Verarbeitung von Reaktionsharzformmassen kann heute im Wesentlichen zwischen dem konventionellen Vakuumgieß- und dem automatischen Druckgelier(ADG)-Verfahren unterschieden werden. Beiden Methoden ist gemein, dass die Komponenten der Formmasse unter Vakuum verrührt und entgast werden. Beim Vakuumverguss wird anschließend die homogenisierte Masse von oben in die evakuierte und vorgewärmte Form gefüllt. Diese Methode eignet sich insbesondere zur Herstellung von komplexen Bauteilen geringer Stückzahl, wie speziellen Hochspannungsanwendungen oder aber auch zur Imprägnierung von Zündspulen für Autos [Hüb-01]. Beim ADG-Verfahren wird dagegen die aufbereitete Gießharzmasse im Allgemeinen von unten in die erwärmte Form gepresst. Aufgrund höherer Formtemperaturen und somit kürzerer Fertigungszyklen lassen sich damit größere Stückzahlen als beim Vakuumverguss erzielen. Damit stellt dieses Verfahren bei der Fertigung von Stützern und Schaltanlagenteilen insbesondere für die Mittel- und Niederspannung die wirtschaftlichere Variante dar [Mais-97, Rog-97, Rüg-01, Sche-97].

Die Isolierung energietechnischer Betriebsmittel unterliegt neben der rein elektrischen Beanspruchungen einer Vielzahl weiterer Einflussgrößen unterschiedlicher Art und Ausprägung. Bei gießharzisiolierten Anlagen spielen insbesondere die thermische und die mechanische Belastung des Isoliermaterials eine entscheidende Rolle. So weisen zahlreiche Eigenschaften von Reaktionsharzformstoffen eine mitunter signifikante Temperaturabhängigkeit auf, wobei hier vor allem die für jeden Kunststoff charakteristische Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ) zu nennen ist. Im Bereich der  $T_g$  werden die zwischen den Molekülen wirkenden van-der-Waals-Kräfte durch Wärmebewegung aufgehoben und das Material geht vom hart- in den weichelastischen

Zustand über. Dadurch verändern sich alle wesentlichen mechanischen und elektrischen Kenn-  
daten von denen eines glasartig spröden zu jenen eines zähelastischen Werkstoffs, so dass der  
Glasumwandlungstemperatur bei der Auslegung eines formstoffisolierten Betriebsmittels eine  
besondere Bedeutung zukommt [Möc-96, Sche-97]. Auch durch innerhalb eines Reaktions-  
harzformstoffs wirkende mechanische Spannungen werden dessen elektrisches und dielektri-  
sches Verhalten nachhaltig beeinflusst [Bam-87a, Schi-74, Schm-67]. Derartige Beanspru-  
chungen werden häufig aufgrund der vielfach konstruktiven Aufgaben, die ein Formstoff zu  
übernehmen hat, von außen auf das Material eingebracht und müssen durch eine entsprechende  
Dimensionierung und Formgebung des gießharzisolierten Bauteils beherrscht werden. Darüber  
hinaus wirken im Formstoff mechanische Spannungen, die insbesondere während des Herstel-  
lungsprozesses in dem festen Isoliermaterial eingefroren werden und in erster Linie auf physi-  
kalische Schrumpfungprozesse und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten  
von Formstoff und umgossenem Fremdwerkstoff zurückzuführen sind [Bey-83, Jel-66].

Neben der direkten Beeinflussung verschiedener elektrischer und dielektrischer Formstoffei-  
genschaften, wie der Leitfähigkeit, dem Verlustfaktorverhalten oder der Durchschlagfestigkeit  
[Bam-87a, Gil-71, Jäh-75] können innere mechanische Spannungen auch zu einer bleibenden  
Materialzerstörung führen. Insbesondere die Grenzflächen zwischen Dielektrikum und Leiter-  
material oder auch zwischen Füllstoff und Harzmatrix sind von besonderem Interesse, da diese  
Bereiche als Schwachstelle des Verbundsystems anzusehen sind und daher gerade hier mit  
Ablöseerscheinungen oder Rissbildung zu rechnen ist [Men-73, Sei-99]. Solche Fehlstellen  
bilden wiederum mögliche Quellen für Teilentladungen (TE), welche Ursache einer fortschrei-  
tenden Degradation und damit einer vorzeitigen Alterung des Formstoffs sein können  
[Kön-93].

Aus diesen Überlegungen lässt sich ableiten, dass gerade die Teilentladungsmesstechnik ein  
geeignetes Diagnoseverfahren zur Feststellung von Alterungsprozessen darstellt [Pat-02,  
Lor-02]. Anhand verschiedener Teilentladungsgrößen, wie der Einsetzspannung, der scheinba-  
ren Ladung oder der Anzahl der Impulse pro Zeiteinheit kann eine Aussage über die elektrische  
Kurz- und Langzeitfestigkeit einer Isolieranordnungen getroffen werden. Daher sind auf der  
TE-Messtechnik beruhende Verfahren, die zur Bestimmung des Alterungszustands und der zu  
erwartenden Restlebensdauer von elektrischen Isolieranordnungen dienen, seit Jahren Gegen-  
stand weltweiter Forschung [Bar-02, Pat-02, Pei-99]. Mit Hilfe neuer Messsysteme ist es  
möglich, TE-Kenngrößen detailliert zu erfassen, die dabei anfallenden großen Datenmengen zu  
speichern und anschließend statistisch auswerten und/oder grafisch darzustellen [Gul-91,  
CIG-98, Lapp-00]. Darüber hinaus wird versucht, mit Hilfe mathematischer Modelle das Teil-  
entladungs- und darauf aufbauend das Alterungsverhalten eines Isoliermaterials rechnerisch zu  
simulieren [Alt-02, Cha-98, Hei-99, Nos-01].

Aus den vorangegangenen Betrachtungen geht hervor, dass die Lebensdauer wie auch der  
Anwendungsbereich von formstoffisolierten Anwendungen in der Elektrotechnik erheblich  
erweitert werden kann, wenn Reaktionsharzformstoffe durch entsprechende Komponenten  
oder Formulierungen hergestellt werden, die neben einer hohen elektrischen Durchschlagfes-  
tigkeit insbesondere eine gute TE- und damit eng verknüpft Rissbeständigkeit aufweisen. Für  
die Entwicklung neuer, optimierter Formstoffvarianten sind allerdings grundlegende Kenntnisse

hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Harzsystemen und Formulierungen sowie den elektrischen, dielektrischen und thermisch-mechanischen Kurz- und Langzeiteigenschaften des Formstoffs unerlässlich. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, einen Beitrag zur Klärung dieser Zusammenhänge zu leisten. Zu diesem Zweck wurden an acht Formstoffen, die sich gemäß **Tabelle 1** aus drei verschiedenen Gießharzsystemen in Kombination mit einem von vier unterschiedlichen Füllstoffen zusammensetzten, verschiedene experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurden für diese Materialien einige wesentliche physikalische und dielektrische Eigenschaften ermittelt. Anschließend erfolgte eine Bestimmung der elektrischen Durchschlag- und TE-Festigkeit im Kurzzeitbereich. Hierbei kamen zwei verschiedene Elektrodenkonfigurationen zum Einsatz, um die Verhältnisse im homogenen und stark inhomogenen Feld nachzubilden. Als wesentlicher Parameter wurde bei diesen Messungen die Temperatur variiert. Zusätzlich wurde der Einfluss weiterer Randbedingungen ermittelt, wie die Elektrodenoberflächenbeschaffenheit oder verschiedene Herstellungsparameter. In weiteren Versuchsreihen wurden die Formstoffe intensiven thermischen Wechselbeanspruchungen ausgesetzt, um durch die damit einhergehende mechanische Beanspruchung Zerstörungen innerhalb des Isoliermaterials zu produzieren. Anhand von begleitenden TE-Messungen und der statistischen Auswertung verschiedener TE-Kenngrößen wurde die zunehmende Zerstörung des Isolierstoffs erfasst.

Die Untersuchungen sollen einen Beitrag dazu leisten, die Entwicklung hochwärmebeständiger Formstoffe, mit konstant guten elektrischen und dielektrischen Eigenschaften über einen möglichst weiten Temperaturbereich voranzutreiben. Mit Hilfe derartiger Materialien sind dann kompaktere und damit wirtschaftlichere Bauformen gießharzisolierter Anlagen möglich.

**Tabelle 1:** Untersuchte Formstoffe  
(sil.: silanisiert)

Gießharz	Füllstoff
Bisphenol-A-Epoxidharz	Quarzmehl
	sil. Wollastonit
	sil. Quarzmehl
	sil. Quarzgut
Bisphenol-A/F-Epoxidharz	Quarzmehl
	sil. Wollastonit
epoxidmodifiziertes Isocyanat	Quarzmehl
	sil. Wollastonit

# 1 Materialien und Probekörper

Die Eigenschaften eines Reaktionsharzformstoffs hängen in starkem Maße von seiner Zusammensetzung sowie den Herstellungsparametern ab. Daher werden im weiteren Verlauf des Kapitels zunächst einige chemische und technologische Grundlagen insbesondere zu den hier verwendeten Formstoffkomponenten sowie zur Formstofffertigung erläutert. Anschließend folgt eine Übersicht der Zusammensetzung der untersuchten Materialien sowie ihrer physikalischen und dielektrischen Kennwerte. Zum Abschluss des Kapitels werden die eingesetzten Probekörper und das Herstellungsverfahren beschrieben.

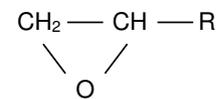
## 1.1 Grundlagen der Reaktionsharzformstoff-Technologie

Reaktionsharzformstoffe sind das chemische Endprodukt der Vermischung verschiedener reaktiver Komponenten. Sie setzen sich aus einem Reaktionsharz und Reaktionsmitteln wie Härter und Beschleuniger zusammen. Durch gezielten Zusatz von Füllstoffen, Flexibilisatoren und weiteren Additiven lassen sich gewünschte Verarbeitungs- und Formstoffeigenschaften anwendungsorientiert einstellen [Wil-95]. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Formstoffe auf der Basis von Epoxidharzen und epoxidmodifiziertem Isocyanat zum Einsatz, über deren chemischen Aufbau sowie Reaktionspartner zunächst eingegangen wird, bevor anschließend die verwendeten Füllstoffe und der Härtungsverlauf vorgestellt werden.

### 1.1.1 Reaktionsharzsysteme

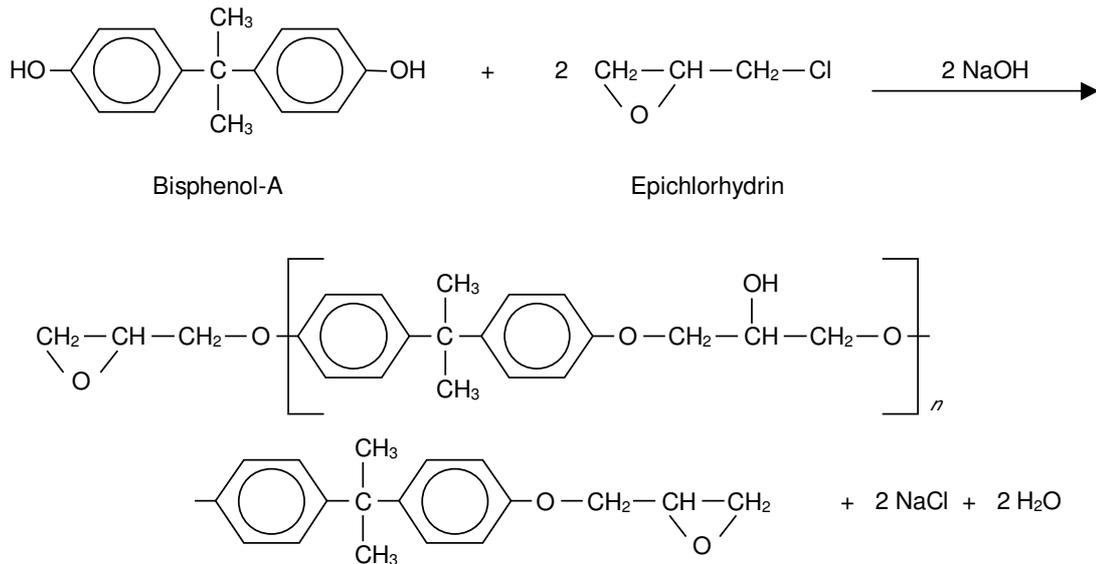
#### 1.1.1.1 Epoxidharzsysteme

Allgemein werden solche Stoffe als Epoxidharze bezeichnet, die die in **Bild 1.1** dargestellte charakterisierende Epoxidgruppe, einen Dreiring, enthalten<sup>1</sup>. Die Instabilität des Rings ist verantwortlich für die Reaktionsfreudigkeit dieses Harztyps [Möc-96]. Gemäß DIN 16945 werden Epoxidharze durch ihre Viskosität, ihre Farbzahl und ihre Dichte charakterisiert. Ein weiterer Kennwert ist das Epoxidäquivalent (EV-Wert). Es ist eine Maßzahl für die Konzentration der Epoxidgruppen in einem Epoxidharz und gibt die Harzmenge in Gramm an, die ein Mol (16 g) Epoxidsauerstoff enthält. Ein hohes Epoxidäquivalent bedeutet einen niedrigen Epoxidgruppengehalt und umgekehrt. Eine andere Kenngröße ist die Epoxidzahl, welche die Anzahl an Epoxidäquivalenten in 1 kg Harz angibt [Sta-68]. Die technisch sowie kommerziell bedeutendsten Epoxidharze sind Polykondensationsprodukte aus 2,2-Bis (p-hydroxyphenyl)propan, auch Bisphenol-A genannt, und Epichlorhydrin. Wie **Bild 1.2** schematisch wiedergibt, reagieren diese beiden Komponenten im Beisein von Natriumhydroxid (NaOH) in einem Zweistufenprozess, einer Addition mit anschließender Dehydrohalogenierung, unter Abgabe von Natriumchlorid (NaCl) und Wasser (H<sub>2</sub>O) zu Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) [Lee-82].



**Bild 1.1:** Charakteristische Epoxidgruppe

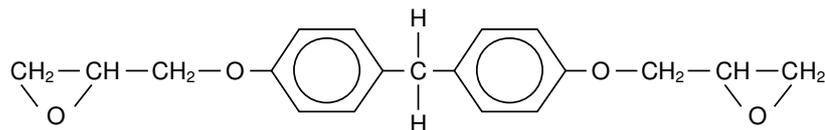
<sup>1</sup> Das R wird in chemischen Formeln allgemein als Symbol für einen organischen Rest verwendet [Fal-96].



**Bild 1.2:** Strukturformel von aromatischen Epoxidharzen auf der Basis von Bisphenol-A

Die Länge der entstandenen Molekülkette wird durch den Index  $n$  beschrieben. Sie ist abhängig von dem Mengen(Mol)-Verhältnis der Ausgangskomponenten und bestimmt den Aggregatzustand des Harzes. Das reine BADGE ( $n = 0$ ) ist ein kristallines Material. Dagegen sind unmodifizierte Harze des Typs  $0 < n < 1$  flüssig, während  $n$  bei Festharzen 2 bis 100 betragen kann, jedoch bei technischen Produkten Werte zwischen 2 und 15 hat [Bo1-95, Gar-00].

Neben BADGE existieren eine Vielzahl weiterer chemischer Verbindungen, die alle den in Bild 1.1 dargestellten Epoxidring enthalten. Als ihre wichtigsten Typen sind die Bisphenol-F-Harze mit ihrer in **Bild 1.3** skizzierten Strukturformel zu nennen. Sie werden durch Kondensation aus Phenol und Formaldehyd hergestellt. Ergänzend sind die cycloaliphatischen und die heterozyklischen Epoxidharze sowie die Reaktivverdünner zu erwähnen.



**Bild 1.3:** Strukturformel von aromatischen Epoxidharzen auf der Basis von Bisphenol-F

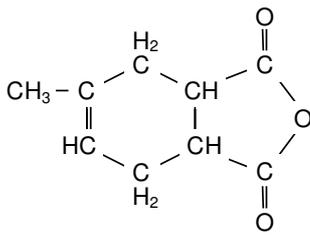
Die wichtigste Härtingsreaktion der Epoxidharze ist die Polyaddition mit einem Reaktionsmittel, d. h. einem Härter. In der Praxis werden je nach Anforderungsprofil des späteren Formstoffs eine Vielzahl unterschiedlicher Härtungstypen eingesetzt, wie der Übersicht in **Tabelle 1.1** zu entnehmen ist. Es wird dabei unterschieden zwischen kalt-, warm- und heißhärtenden

**Tabelle 1.1:** Epoxidharzhärter [Kai-98, Wil-95]

Härtertyp	Härtungsbedingung		
	kalt	warm	heiß
Amin	aliphatisch	X	
	cycloaliphatisch		X
	aromatisch		X
Amin-Borhalogenidkomplex			X
Anhydrid			X
Kationischer Katalysator		X	X

Systemen, je nachdem ob die Aushärtung bei Raumtemperatur, zwischen ca. 60 und 90 °C oder oberhalb von etwa 100 °C erfolgt. Die weitaus größte Bedeutung haben dabei die Anhydrid- und die Aminhärter, während die Katalysatoren in der Elektronik- und Elektrotechnik eine unbedeutende Rolle spielen.

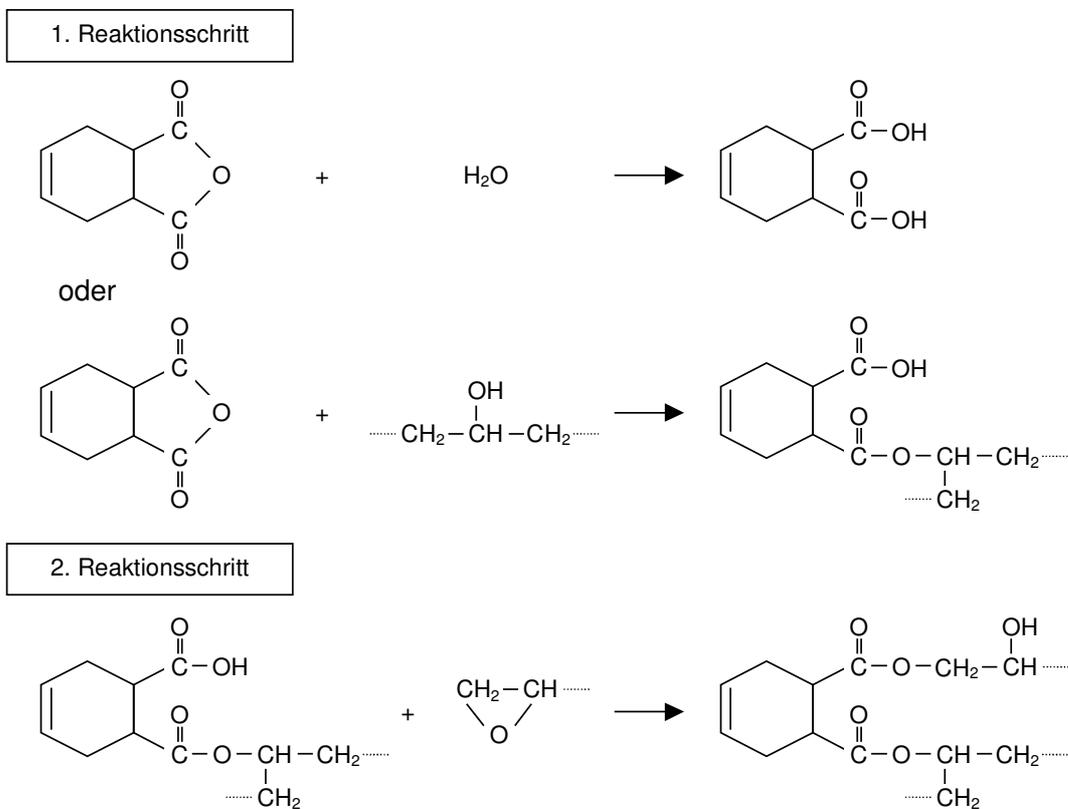
Werden an den Formstoff hohe Anforderungen bezüglich der Dauerwärmebeständigkeit gestellt, kommen in der Regel mit Anhydridformulierungen gehärtete Systeme zum Einsatz. Hier sind als wichtige Vertreter Phtalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyladicsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid zu nennen [Möc-96]. Am Beispiel der Reaktion von BADGE und dem in **Bild 1.4** dargestellten



**Bild 1.4:** Strukturformel des MTHPA

Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA) wird der grundsätzliche Mechanismus der chemischen Vernetzung von Epoxidharzen durch Verwendung von Säureanhydriden beschrieben. Wie aus **Bild 1.5** hervorgeht, wird im ersten Schritt des Reaktionsablaufs der Anhydridring entweder durch Reaktion mit Spuren von Wasser oder durch Reaktion mit sekundären Hydroxylgruppen

(OH) des Harzes geöffnet, wodurch ein saures Halbestere entsteht. Außerdem steht nun eine freie Carboxylgruppe (COOH) zur Verfügung, die sich mit einer Epoxidgruppe zum Diester verbindet, wodurch wiederum eine Hydroxylgruppe frei wird [Erm-01].



**Bild 1.5:** Schematische Darstellung einer Netzwerkbildung aus reinem Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) und Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA)

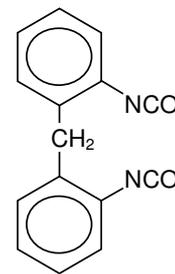
Die Bildung des dreidimensionalen Netzwerks erfolgt also durch einen reinen Platzwechsel der Atome, ohne dass dabei niedermolekulare Verbindungen abgespalten werden. Dadurch ist es möglich, die Reaktionsharzmasse ohne Druck in den festen Zustand zu überführen. Diese Eigenschaft ist auch bei den mit Aminen gehärteten Epoxidharzen zu beobachten. Bei der Umsetzung von Epoxidharz und Säureanhydridhärter handelt es sich um eine exotherme Reaktion, die in der Regel bei Temperaturen zwischen 60 und 180 °C durchgeführt wird [Sche-97].

Aufgrund der geringen Reaktivität der Reaktionsharzmasse werden in der Praxis Beschleuniger eingesetzt, um wirtschaftliche Formbelegungszeiten bei der Formstoffverarbeitung zu erreichen. Hier haben sich in erster Linie tertiäre Amine bewährt, aber auch geringe Mengen an Wasser oder Alkohol können die Aushärtreaktion beschleunigen [Erm-01]. Dem verwendeten Beschleunigersystem kommt eine große Bedeutung hinsichtlich des Härtingsverlaufs zu. So beeinflusst es neben der Reaktionsgeschwindigkeit und somit dem zu bestimmten Zeitpunkten, wie z. B. der Gelierung, erreichten Umsetzungsgrad der Gießharzmasse auch das im Verlauf der Aushärtung auftretende Temperaturmaximum [Sche-97].

Als Vorteile der Epoxidharzhärtung unter Verwendung von Anhydriden gegenüber der Aminhärtung sind eine niedrige Viskosität der Reaktionsmasse, eine lange bzw. über den Beschleuniger in Grenzen variabel zu gestaltende Topfzeit und eine geringe Exothermie bei der Härtung zu nennen. Zudem zeigen die ausgehärteten Formstoffe eine hohe thermische und mechanische Festigkeit. Demgegenüber sind die ausschließliche Möglichkeit der Heißhärtung sowie relativ lange Härtingszeiten nachteilig [Maß-92, MÖc-96].

#### 1.1.1.2 Epoxidmodifizierte Isocyanatsysteme

Eine weitere Gruppe von Reaktionsharzformstoffen bilden die epoxidmodifizierten Isocyanatsysteme<sup>2</sup>. Ausgangsprodukte für diese Formstoffe sind Mono-, Di- und Oligoisocyanate und Epoxidharze. Für die Herstellung von Duroplasten sind Kombinationen aus Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Bisphenol-A-Epoxidharzen am bedeutendsten [Gar-00]. In **Bild 1.6** ist beispielhaft die Strukturformel des 2,2'-MDI dargestellt. Die reaktionsfähigen Gruppen sind bei diesem Harztyp die NCO-Gruppe des Isocyanats und der in Bild 1.1 skizzierte Dreiring des Epoxidharzes. In einer kombinierten Reaktion, bestehend aus Trimerisation<sup>3</sup> und Polyaddition, entstehen, wie in **Bild 1.7** veranschaulicht, Oxazolidinon- und Isocyanurat-Ringe, woraus sich dann ein hochvernetzter duroplastischer Werkstoff bildet [Fra-90]. Hierbei können Trimerisation und Addition bei geeigneter Katalysierung parallel verlaufen [Gar-00]. Das in Bild 1.7 durch die Faktoren m und n veranschaulichte Mengenverhältnis von Epoxiden zu Isocyanaten kann in gewissen Grenzen variiert werden [Mül-93].



**Bild 1.6:** Strukturformel des 2,2'-MDI

<sup>2</sup> In der Literatur finden sich auch die Bezeichnungen Epoxiisocyanuratharze (kurz Epic-Harze) oder Isocyanat-Epoxy-Duroplaste (kurz EP-IC bzw. IC-EP).

<sup>3</sup> Mit Trimerisation wird im Allgemeinen die in einer Additions-Reaktion ablaufende Vereinigung von drei identischen Molekülen zu einem neuen Molekül, dem Trimeren, bezeichnet [Fal-96].