

# **Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades des  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften**  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Dipl.-Ing. Andreas Meiser**

Saarbrücken

2009

Tag des Kolloquiums: 06.07.2010

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre Universität des Saarlandes

Berichterstatter: Prof. Dr. Wulff Possart Universität des Saarlandes

Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel Universität des Saarlandes

Prof. Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger Université du Luxembourg

Akadem. Mitarbeiter: Dr.-Ing. Guido Falk Universität des Saarlandes

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand zwischen 2004 und 2009 in der Arbeitsgruppe Strukturforschung, Polymere, Grenzschichten am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren.

Herrn Prof. Wulff Possart gilt mein aufrichtiger Dank für die Vergabe des Themas und die wissenschaftliche Betreuung meiner Promotion. Nicht nur seine fachliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei, sondern auch das große Maß an Freiheit und Eigenverantwortung, das er mir gewährte. Für das in mich gesetzte Vertrauen, die Geduld und das ein oder andere persönliche Gespräch danke ich Herrn Prof. Wulff Possart herzlich.

Mit meinen Kollegen Dr. Carsten Wehlack, Dr. Davis Fata, Dr. Maëlen Aufray, Dr. Peer Fehling, Dipl.-Biol. Jan Batal, Dipl.-Ing. Jan Gaukler und Dipl.-Ing. Ludovic Krogh verbinden mich der intensive wissenschaftliche Austausch, die freundschaftliche Zusammenarbeit und die schöne gemeinsame Zeit im Raum 4.07, im Labor und in der Polymeria. Herr Dipl.-Ing. Laurent Chane-Yene, Frau Dipl.-Ing. Kristina Willstrand, Frau Dipl.-Ing. Anne-Julie Karst, Frau Claire Michel, Herr Olivier Szwedek und Herr Renato Menezes Bezerra haben mit ihren Studien-, Diplom- und Masterarbeiten wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geleistet. Die Herren Peter Kohl und Werner Rauber hielten die Alterungsöfen, Handschuhkästen und Messgeräte betriebsbereit und fanden stets kreative Lösungen für technische Probleme, bei den administrativen Aufgaben unterstützte mich unsere Sekretärin Frau Beate Epstein tatkräftig. Allen Mitarbeitern und Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Christian Kübel gilt mein Dank für die STEM-Untersuchungen am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung. Für die Unterstützung und den unbürokratischen Zugang zum Ultramikrotom am Leibniz-Institut für Neue Materialien bedanke ich mich bei Frau Aude Haettich und Dipl.-Ing. Jörg Schmauch. Der Firma DOW Chemicals spreche ich meinen Dank für die freundliche Bereitstellung des Epoxidharzes DOW D.E.R. 332 aus.

Besonders herzlich danke ich meiner Familie, vor allem meiner Frau Daniela, für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre Liebe.

Saarbrücken, im Dezember 2009

Andreas Meiser



## Kurzfassung

Die Klebtechnologie ermöglicht maßgeschneiderte Werkstoffverbunde unterschiedlichster Materialien. Die mechanische Festigkeit und Beständigkeit der Klebungen unter Einsatzbedingungen sind dafür essentiell. Diese Eigenschaften werden von der Bildung einer Interphase im Kontakt mit dem Substrat sowie der Alterung unter dem Einfluss von Temperatur, Sauerstoff und Feuchtigkeit beeinflusst. Beides führt zu Klebstoffeigenschaften, die örtlich und zeitlich vom Bulkverhalten abweichen und deshalb verstanden werden müssen.

In dieser Arbeit wird eine Vorgehensweise zur Tiefenprofilierung der chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften des Klebstoffs eingeführt. Am Beispiel eines Epoxidsystems (DGEBA-DETA) auf den Substraten Gold, Aluminium und Kupfer wird die Tauglichkeit der Methodik bewiesen und die Interphase sowie die Alterung ortsaufgelöst untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass während der Vernetzung die Bildung und Diffusion organometallischer Komplexe zur Entstehung einer chemischen Interphase beiträgt, insbesondere auf Kupfer. Die Alterung des Klebstoffs beruht auf einer Hierarchie von parallelen und sequentiellen Reaktionsmechanismen, die von den klimatischen Bedingungen abhängen. Das in der Interphase gelockerte Netzwerk ermöglicht die beschleunigte Alterung des Epoxids in Substratnähe. Alle Prozesse wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften des Klebstoffs und damit auf die Leistungsfähigkeit der Klebung aus.

## Abstract

Adhesive bonding allows different materials to be joined to tailored structures and composites. Mechanical strength and durability under service conditions are crucial factors for safe application. These properties are affected by the formation of an interphase at the contact to the substrate material and by the ageing under the influence of temperature, oxygen and humidity. As the result, the properties of the adhesive differ temporally and locally from the bulk behaviour. Thus, the underlying processes have to be understood.

In this thesis, a procedure is presented to profile the chemical, morphological and mechanical properties in depth of the adhesive. An epoxy (DGEBA-DETA) on gold, copper and aluminium is considered to prove the suitability of the approach and to study the interphase and ageing effects locally.

It is shown that the formation and diffusion of organometallic complexes adds to the formation of a chemical interphase during cross-linking, in particular on copper. The chemical ageing of the adhesive is based on a hierarchy of parallel and subsequent reaction mechanisms that depend on climatic conditions. The looser network structure of the interphase provokes an accelerated ageing close to the substrate. All processes affect the mechanical properties of the adhesive and thus on the performance of the bond.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Problemstellung.....	3
1.2	Lösungsstrategie.....	5
1.3	Vorgehensweise .....	8
<b>2</b>	<b>Experimentelle Vorgehensweise</b> .....	<b>11</b>
2.1	Materialien .....	11
2.1.1	EP-System .....	11
2.1.2	Raumtemperaturvernetzung und Nachvernetzung.....	13
2.1.3	EP-Ansatz und Stöchiometrie .....	14
2.1.4	Metallsubstrate .....	15
2.1.5	Metallpulver .....	16
2.2	Keilschnittpräparation und Tiefenprofilierung.....	17
2.2.1	Probenherstellung.....	17
2.2.2	Mikrotomie.....	19
2.2.3	IR-ATR-Mikrospektroskopie ( $\mu$ -ATR).....	23
2.2.4	Weißlichtinterferometrie .....	26
2.2.5	Rasterkraftmikroskopie .....	27
2.2.6	Nanoindentation .....	27
2.2.7	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM).....	29
2.3	Integrale Messungen .....	29
2.3.1	Kalorimetrie (DSC).....	30
2.3.2	Bulkproben – DSC .....	31
2.3.3	Modifiziertes DETA und modifizierte Bulkproben – DSC, IR, UV/Vis.....	31
2.3.4	Bulk und Cu-modifizierter Bulk – NIR-Spektroskopie .....	32
2.3.5	Gravimetrie.....	33
2.3.6	Dünne EP-Filme auf Metallsubstraten und freitragende EP-Filme – DSC.....	33
2.3.7	DETA-Spincoating-Schichten – ERAS .....	34
2.4	Alterungsbedingungen .....	35
2.4.1	Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120).....	38
2.4.2	Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60).....	38
2.4.3	Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60).....	39
<b>3</b>	<b>EP-Bulk nach RT- und nach Nachvernetzung</b> .....	<b>41</b>
3.1	Vernetzung und Strukturbildung in Epoxiden .....	41
3.1.1	Chemische Vernetzung .....	41
3.1.2	Chemische Verglasung und Strukturrelaxation.....	44
3.1.3	Inhomogenität des Netzwerks .....	46
3.2	IR-ATR-Mikrospektroskopie ( $\mu$ -ATR).....	49

3.2.1	Bandenzuordnung für DGEBA und DETA .....	49
3.2.2	$\mu$ -ATR-Spektren des EP-Bulks im RT- und nachvernetzten Zustand.....	53
3.2.3	Spektroskopischer EP-Umsatz und Mischungsspektrum .....	56
3.2.4	EP-Umsatz im EP-Bulk nach RT- und Nachvernetzung .....	59
3.3	NIR-Spektroskopie .....	62
3.4	Kalorimetrie .....	65
3.4.1	DSC am RT-vernetzten EP-Bulk .....	66
3.4.2	DSC am nachvernetzten EP-Bulk .....	68
3.5	Rasterkraftmikroskopie .....	70
3.5.1	Topographie- und Phasenkontrast .....	71
3.5.2	Quantitative Auswertung von SFM-Phasenbildern .....	72
3.5.3	Mikrostruktur im RT-vernetzten EP-Bulk .....	78
3.5.4	Mikrostruktur im nachvernetzten EP-Bulk .....	81
3.5.5	Schlussfolgerungen zur Mikrostrukturbildung .....	84
3.6	Zusammenfassung .....	85
<b>4</b>	<b>Alterung im EP-Bulk und im Kontakt zu Atmosphären .....</b>	<b>87</b>
4.1	Alterung von Epoxiden - Stand des Wissens .....	88
4.1.1	Physikalische Alterung .....	88
4.1.2	Thermische Alterung .....	90
4.1.3	Thermo-oxidative Alterung .....	91
4.1.4	Alterung unter dem Einfluss von Wasser .....	99
4.2	Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) .....	103
4.2.1	Gravimetrie .....	103
4.2.2	IR-ATR-Mikrospektroskopie .....	104
4.2.3	Kalorimetrie .....	122
4.2.4	Rasterkraftmikroskopie .....	127
4.2.5	Nanoindentation .....	130
4.2.6	Zusammenfassung .....	132
4.3	Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) .....	132
4.3.1	Gravimetrie .....	133
4.3.2	IR-ATR-Mikrospektroskopie .....	134
4.3.3	Kalorimetrie .....	146
4.3.4	Rasterkraftmikroskopie .....	153
4.3.5	Nanoindentation .....	155
4.3.6	Zusammenfassung .....	157
4.4	Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60) .....	158
4.4.1	Gravimetrie .....	158
4.4.2	IR-ATR-Mikrospektroskopie .....	159
4.4.3	Kalorimetrie .....	167
4.4.4	Rasterkraftmikroskopie .....	173



---

4.4.5	Nanoindentation .....	175
4.4.6	Zusammenfassung.....	176
4.5	Zusammenfassung.....	177
<b>5</b>	<b>Vernetzung von Epoxiden im Kontakt mit Metallen.....</b>	<b>183</b>
5.1	Stand des Wissens .....	183
5.1.1	Adsorption und Adhäsion an der Polymer-Metall-Grenzfläche .....	183
5.1.2	Netzwerkbildung in der Interphase .....	184
5.1.3	Mechanische und morphologische Eigenschaften der Interphase.....	189
5.2	Wechselwirkung zwischen DETA und Metallsubstraten.....	192
5.2.1	DETA-Spincoatingschichten auf metallischen PVD-Substraten .....	192
5.2.2	Modifizierung des DETA mit Metallpulver (Al, Cu) .....	197
5.3	Vernetzung unter dem Einfluss von Metallsubstraten .....	200
5.3.1	NIR-Vernetzungskinetik von Cu-modifiziertem EP12-Bulk.....	200
5.3.2	Metall-modifizierter Bulk und EP-Schichten auf Metallsubstraten.....	201
5.3.3	Einfluss der Atmosphäre auf EP-Schichten und Klebungen.....	203
5.4	Lokale Untersuchung der Interphasen zu Metallen.....	206
5.4.1	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) .....	206
5.4.2	IR-ATR-Mikrospektroskopie .....	212
5.4.3	Rasterkraftmikroskopie .....	213
5.4.4	Nanoindentation .....	220
5.5	Zusammenfassung.....	223
<b>6</b>	<b>Alterung von Epoxiden im Kontakt mit Metallen .....</b>	<b>225</b>
6.1	Stand des Wissens .....	225
6.1.1	Bruchmechanische Charakterisierung und Versagensmechanismen .....	225
6.1.2	Untersuchung der Polymerinterphase während der Alterung .....	228
6.2	Alterung von Kupfer-modifiziertem EP12-Bulk – Kalorimetrie .....	232
6.2.1	Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120).....	233
6.2.2	Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60).....	234
6.2.3	Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60).....	235
6.3	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) .....	237
6.4	IR-ATR-Mikrospektroskopie .....	242
6.4.1	Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120).....	242
6.4.2	Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60).....	248
6.4.3	Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60).....	253
6.4.4	Modell der Alterung in EP-Me-Kontakten.....	258
6.5	Rasterkraftmikroskopie .....	261
6.6	Nanoindentation .....	264
6.7	Zusammenfassung.....	266

<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>267</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>275</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>307</b>
9.1	Methodik.....	307
9.1.1	Infrarotspektroskopie .....	307
9.1.2	Rasterkraftmikroskopie.....	319
9.1.3	Nanoindentation.....	322
9.1.4	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) .....	325
9.1.5	UV/Vis-Spektroskopie.....	327
9.1.6	Weißlichtinterferometrie.....	328
9.1.7	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	329
9.2	$\mu$ -ATR-Spektren des gealterten EP-Bulks .....	330
9.3	$\mu$ -ATR-Tiefenprofile im gealterten EP-Bulk .....	336
9.4	$\mu$ -ATR-Spektren gealterter EP-Metall-Kontakte.....	349
9.5	$\mu$ -ATR-Tiefenprofile in gealterten EP-Metall-Kontakten .....	361
9.6	Eigene und weitere Publikationen im Rahmen der Dissertation .....	386

## Abkürzungsverzeichnis

AAPM	Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen (BMBF-Projekt)
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
Al	Aluminium
ASPG	Arbeitsgruppe Strukturforschung, Polymere, Grenzschichten des LAIP
ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
Ar	Argon
Au	Gold
BF	Bright Field
Cu	Kupfer
<i>d</i>	Dicke
DDA	Dicyandiamid
DES	Dielektrische Spektroskopie
DETA	Diethylentriamin
DF	Dark Field
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektronen-Energieverlustspektroskopie)
EP	Epoxid (Klebstoff)
ERAS	External Reflection Absorption Spectroscopy
FL	Feuchte Luft (Alterungsbedingung)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HAADF	High Angle Annular Dark Field (STEM-Mode)
IFAM	Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IR	Infrarot
$\mu$ -ATR	Infrarot-Attenuated-Total-Reflection-Mikrospektroskopie
LAIP	Lehrstuhl Adhäsion und Interphasen in Polymeren
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride (IR-Detektor)
Me	Metall
MEK	Methyl-Ethyl-Keton
MIR	Mittleres Infrarot
NIR	Nahes Infrarot
NV	Nachvernetzung
PP	Polypropylen
POM	Polyoxymethylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid

PVD	Physical Vapor Deposition
PTFE	Polytetrafluorethylen
RT	Raumtemperatur
SFM	Scanning Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
Si	Silizium
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (Raster-Transmissionselektronenmikroskop)
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmissionselektronenmikroskop)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TL	Trockene Luft (Alterungsbedingung)
TM-SFM	Tapping Mode Scanning Force Microscopy
TOF-SIMS	Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry (Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie)
UV/Vis	Spektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht
WLI	Weißlichtinterferometer
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
$z$	Tiefe unter der Oberfläche/Grenzfläche

# 1 Einleitung

Die Anforderungen an technische Bauteile und Produkte wachsen stetig, ob durch Leichtbauweisen im Flugzeug- und im Automobilbau [1, 2] oder durch die starke Integration und Miniaturisierung in Hochtechnologiebereichen wie der Mikroelektronik [3]. Die Antwort sind immer komplexere Verbunde verschiedener, maßgeschneiderter Werkstoffe. In gleichem Maße wachsen daher die Anforderungen an die Fügetechnik, mit deren Hilfe gleichartige, oft aber unterschiedliche Materialien wie Metalle, Polymere, Glas oder Keramik zu Werkstoffverbunden oder Verbundwerkstoffen gefügt werden. Insbesondere Polymere spielen dabei eine herausragende Rolle – ob in Verbundwerkstoffen für den Leichtbau als Matrixwerkstoff, oder in Werkstoffverbunden als Beschichtung oder als Klebstoff.

Die Klebtechnologie zählt nicht nur zu den ältesten Fügeverfahren, sondern bietet gegenüber kraft- und formschlüssigen Fügeverfahren auch praktische Vorteile [4-9]. In der stoffschlüssigen Klebverbindung sorgt die flächige Kraftübertragung für eine homogene Spannungsverteilung, so dass die Verbindung bei der Deformation intakt bleibt und hohe Energien absorbieren kann. Daher werden Klebverbindungen in den Crashzonen von Automobilen eingesetzt. Zusätzlich wirkt der Klebstoff als Dichtung und Korrosionsschutz, gleicht Bauteiltoleranzen aus, dämpft Vibrationen und baut mechanische Spannungen ab. Im Unterschied zu anderen stoffschlüssigen Fügeverfahren wie Schweißen oder Löten führt Kleben nur zu einer geringen thermischen Belastung der Fügepartner und ermöglicht die Verbindung unterschiedlicher Werkstoffklassen. Daher gehört Strukturkleben heute bis in die Hochtechnologie zur etablierten Fügetechnik. Epoxide zählen zu den verbreitetsten Strukturklebstoffen.

Die Leistungsfähigkeit von Klebungen hängt von ihrer Festigkeit, ihrer Beständigkeit und ihren mechanischen Eigenschaften ab. Die Festigkeit des Klebverbundes wird einerseits durch die Kohäsion (innere Festigkeit) des Klebstoffs bestimmt. Andererseits führen die molekularen Wechselwirkungen zwischen dem Klebstoff (Adhäsiv) und dem Fügepart (Adhärens) zur Haftung oder Adhäsion. Die Beständigkeit des Verbundes wird durch mechanische Ermüdung, aber auch durch weitere physikalische und chemische Alterungsprozesse beeinflusst, die sowohl das Substrat als auch den Klebstoff angreifen können. Der Begriff Alterung beschreibt alle auftretenden Eigenschaftsänderungen der Klebung im Laufe ihrer Lebensdauer. Das mechanische Verhalten des Verbundes schließlich resultiert in erster Näherung aus seiner Geometrie und den Bulkeigenschaften der Fügepartner und des Klebstoffs, wird aber auch von den Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Substrat und der Alterung des Klebverbundes beeinflusst.

Es gibt zahlreiche empirische Ansätze, die Leistungsfähigkeit einer Klebung erfolgreich zu optimieren. Einerseits werden Klebstoffformulierungen durch Additive modifiziert. Andererseits werden Substratoberflächen mechanisch, chemisch oder mit Plasma, Laser oder Ionen

vorbehandelt. Zusätzlich werden Haftvermittler eingesetzt, die vor dem Klebstoff auf das Substrat aufgetragen werden. Wegen der Vielzahl an Einflussgrößen auf die Verbundeigenschaften ist aber ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Fügeteil einerseits und der Alterungsprozesse des Klebverbundes andererseits nötig, auf dessen Basis sowohl die Werkstoffe als auch die Klebtechnologie gezielt weiterentwickelt werden können und Vorhersagen über Eigenschaften und Lebensdauer von Bauteilen möglich werden.

Strukturklebstoffe und Lacke sind oft Reaktivsysteme, die flüssig appliziert werden und erst im Kontakt zum Substrat ausreagieren. In der Regel ist das Reaktionsverhalten des Polymers im Volumen bekannt, so dass reproduzierbare Klebungen und Lackschichten hergestellt werden können. Die Beurteilung von Bruchbildern zerstörter Klebverbunde zeigt allerdings, dass Klebungen oft nicht rein kohäsiv oder adhäsiv versagen, sondern „grenzflächennah adhäsiv“ in einer substratnahen Zone des Klebstoffs. Diese sogenannte Interphase zeichnet sich dadurch aus, dass ihre strukturellen und folglich ihre mechanischen Eigenschaften von den Volumeneigenschaften des Polymers ohne Grenzflächeneinflüsse (Bulkeigenschaften) abweichen. Als Ursache der Interphasenbildung werden physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem reaktiven Polymersystem angesehen, die seine Strukturbildung während der chemischen Aushärtung im Substratkontakt beeinflussen. Ausdehnung und Ausprägung der Interphase hängen aber nicht nur vom Polymer und Substrat, sondern auch von der betrachteten Eigenschaft ab und sind weitgehend unbekannt. Trotz der Vielzahl an publizierten Untersuchungen ist noch kein abschließendes Modell gefunden worden, das die komplexen Zusammenhänge während der Interphasenbildung und die resultierenden Eigenschaftsprofile schlüssig beschreibt. Daher ist eine möglichst umfassende, ortsaufgelöste Charakterisierung der Interphase nötig, um das Verständnis der Eigenschaften von Klebungen und Beschichtungen zu vertiefen.

Eine limitierende, praxisrelevante Eigenschaft von Klebstoffen und Lackschichten ist ihre chemische und strukturelle Alterung. Sie schränkt ihren Einsatz und ihre Lebensdauer ein, wenn sich die Polymereigenschaften im Laufe der Zeit verändern und dadurch zu einer abnehmenden Leistungsfähigkeit des Verbundes führen. Deshalb muss das Alterungsverhalten des Polymers und des Verbundes bekannt sein, um Klebungen und Lackschichten sicher auszulegen.

Oft beschränken sich Alterungsuntersuchungen auf eine alleinige Betrachtung des Polymers. Mit integralen kalorimetrischen Untersuchungen können strukturelle Veränderungen im Volumen verfolgt werden. Zusätzlich erlauben spektroskopische Untersuchungen Aufschlüsse über die chemischen Alterungsmechanismen. Da sie allerdings meist nur an der Oberfläche durchgeführt werden, sind damit keine Aussagen über Alterungsgradienten und die Ausdehnung der Alterungszone möglich.

Da atmosphärische Einflüsse durch Sauerstoff und Wasser sowohl auf den Klebstoffbulk als auch auf Lackschichten über die gesamte Oberfläche einwirken, sind die Ergebnisse solcher Alterungsuntersuchungen in der Regel gut auf Lackschichten übertragbar. Dagegen bleibt fraglich, ob sich die abgeleiteten Alterungsmechanismen auch auf Klebungen übertragen lassen, in denen die Substrate den Klebstoff abschirmen, so dass atmosphärische Einflüsse nur über den Klebspalt einwirken können.

Daher wird in der Praxis die Alterung kompletter Klebverbunde untersucht. Hier beschränkt sich die Mehrzahl der Studien auf ihre mechanischen Eigenschaften und das Versagensverhalten des Substrats. Allenfalls eine weitergehende Untersuchung der Bruchflächen ist üblich; sie gibt jedoch kein vollständiges Bild über die räumliche und zeitliche Entwicklung der Klebstoffalterung, da der Bruch nicht reproduzierbar verläuft und die entstehende Oberfläche per se schädigt.

Zudem werden Alterungstests in der Regel unter verschärften Bedingungen durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur, Luftfeuchte, Salzeinwirkung oder Bestrahlungsintensität soll die Alterung gegenüber der Anwendung beschleunigt werden. Oft werden unterschiedliche Jahreszeiten durch zyklisch veränderte Umgebungsbedingungen simuliert. Trotz der Standardisierung und der weiten Verbreitung solcher beschleunigter Alterungstests bleibt es fraglich, ob und wie weit sich die Ergebnisse tatsächlich auf die Anwendungsbedingungen übertragen lassen. Neuere Untersuchungen zeigen, dass beschleunigte Alterungstests sowohl chemisch als auch mechanisch nicht das Alterungsverhalten der Freibewitterung unter natürlichen klimatischen Bedingungen abbilden [10]. Deshalb lässt sich die Alterung von Klebungen nicht durch einen universellen Alterungstest erfassen und vorhersagen. Allerdings ist die Freibewitterung selbst auch kein verlässliches Alterungsexperiment, da die klimatischen Einflüsse nicht reproduzierbar sind und ihre Auswirkungen nicht unterschieden werden können.

Alterungsuntersuchungen unter definierten, konstanten Bedingungen, die als Extreme der Anwendungsbedingungen zu verstehen sind, können dagegen dazu dienen, verschiedene Alterungsprozesse gezielt zu aktivieren und ihren zeitlichen und örtlichen Verlauf zu studieren. Würde man die möglichen Alterungsprozesse und die Bedingungen kennen, unter denen sie ablaufen, wäre eine gezielte Optimierung des Klebprozesses möglich. Dazu muss die Alterung des Polymers im Kontakt zur Atmosphäre (Klebspalt, Lackschicht) oder zum Substrat (Klebung) systematisch und unter definierten Bedingungen untersucht und die zeitliche und räumliche Entwicklung der Alterungseffekte erfasst werden, um daraus chemische und strukturelle Alterungsmechanismen abzuleiten.

## 1.1 Problemstellung

In dieser Arbeit soll eine Vorgehensweise etabliert werden, mit der die Vernetzung und Alterung von Reaktivsystemen sowohl in der Interphase zur Atmosphäre als auch zu metallischen Substraten orts aufgelöst untersucht werden kann. Am Beispiel eines Epoxidsystems

(DGEBA-DETA) und der Substrate Gold, Aluminium und Kupfer sollen dann Tiefenprofile der chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften des Epoxids aufgenommen werden, um anhand der zeitlichen und örtlichen Entwicklung von Eigenschaftsgradienten die Prozesse der Interphasenbildung zu studieren und chemische und strukturelle Alterungsmechanismen des Epoxids unter definierten, anwendungsnahen Bedingungen aufzuklären.

Die lokale Untersuchung von Polymer-Metall-Interphasen in Klebungen und Beschichtungen wird allerdings dadurch erschwert, dass sowohl das Substrat als auch der Polymerbulk die Interphase verdecken. Daher werden in der Literatur oft dünne Polymerschichten auf Metallsubstraten oder dünne Metallschichten auf Polymer substraten als Modell für die Interphase eingesetzt. Sie erlauben auch die Untersuchung der Polymeralterung unter Metalleinfluss. Dünne Schichten sind für eine Vielzahl oberflächensensitiver oder integraler Methoden zugänglich wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [11, 12], Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) [13-15] oder IR-Spektroskopie [14, 16-19], die Informationen über die chemischen Wechselwirkungen von Metall und Polymer an der Grenzfläche oder integral über den chemischen Zustand des Polymers liefern. Durch Variation der Schichtdicke lässt sich der Einfluss des Metalls auf die integralen Schichteigenschaften und die Dimension der Interphase abschätzen.

Die Vorgehensweise hat allerdings zwei Grenzen: Zum einen kann die geometrische Beschränkung die ablaufenden Prozesse und die Strukturbildung beeinflussen, da eine zweite Phasengrenze vorhanden und kein Stoffaustausch mit dem Polymerbulk möglich ist. Zum anderen entsteht auf der Luftseite der Schicht eine zweite Interphase zur Atmosphäre, die die integralen Schichteigenschaften beeinflussen und wie die substratseitige Interphase zu schichtdickenabhängigen Eigenschaften führen kann. Über diese Grenzfläche können wegen des großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses zudem volatile Bestandteile der Schicht leicht entweichen. Daher muss die luftseitige Interphase der Schicht gesondert untersucht werden, um die Einflüsse von Luft und Substrat auf die Schichteigenschaften unterscheiden zu können. Dennoch können auch mit sorgfältig interpretierten integralen Dünnschichtmessungen die Breite und Struktur der Interphase nicht vollständig aufgeklärt werden.

Andere Modellproben für die Interphase basieren darauf, dass zunächst nur eine reaktive Komponente in Kontakt mit einem Metallsubstrat gebracht und dadurch chemisch modifiziert wird. Anschließend lassen sich „modifizierte“ Bulkproben herstellen, die ähnliche Eigenschaften wie die Interphase haben sollen. Diese lassen sich im Gegensatz zur Interphase selbst auch mit integralen Methoden wie der Kalorimetrie untersuchen, um qualitativ einen Metalleinfluss auf die Aushärtung des Polymers festzustellen. Allerdings sind hier keine quantitativen Aussagen zu den Eigenschaften und den Dimensionen der Interphase möglich.

Daher ist es wünschenswert, Polymer-Metall-Interphasen und die Alterung in der Oberflächenzone in situ und zerstörungsfrei zu untersuchen. Dies ist vornehmlich mit optischen Messtechniken mit einer hinreichend guten Ortsauflösung möglich, die chemische, morpho-



logische und mechanische Eigenschaften auch durch das Polymer hindurch ermitteln können. Der chemische Zustand des Polymers lässt sich orts aufgelöst mit konfokaler Raman-Mikroskopie charakterisieren, bei der monochromatisches Laserlicht inelastisch an Molekülschwingungen des Polymers gestreut wird [20]. Bei der konfokalen Brillouin-Mikroskopie wird Laserlicht inelastisch an akustischen Phononen im Polymer gestreut. Die ermittelten Schallgeschwindigkeiten geben Aufschluss über Dichte und die elastischen Moduln. Die kleinen Streuvolumina ( $\emptyset < 10 \mu\text{m}$ ) führen zu einer hohen räumlichen Auflösung, aber auch zu geringen Streulichtausbeuten und langen Messzeiten. Beide Verfahren setzen transparente Proben mit ebenen und glatten Oberflächen voraus, damit das Laserlicht das Streuvolumen erreichen und das Streulicht detektiert werden kann. Die chemische Alterung führt jedoch oft zu einer Verfärbung und raut die Oberfläche auf, so dass beide Verfahren während der Alterung nicht in Frage kommen. Zudem ist die Morphologie amorpher Polymere mit Streumethoden nicht tiefenaufgelöst zugänglich.

Daher müssen zerstörende Prüfungen in Betracht gezogen werden, die über die Untersuchung von Bruchflächen hinausgehen, weil sich die Bruchbildung nicht steuern lässt. Eine Tiefenprofilierung chemischer Eigenschaften ist durch wiederholten mechanischen Abrieb der Probenoberfläche mit Schleifpapier möglich (*Si-Carb sampling*), der dann mit diffuser Reflexionsspektroskopie (engl. *diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*, *DRIFT*) charakterisiert werden kann [21, 22]. Es bleibt allerdings fraglich, inwieweit der abrasive Abtrag ungewollte chemische Veränderungen des Polymers hervorruft. Die Präparation dünner Schnitte parallel zur Oberfläche ermöglicht eine durchstrahlende Charakterisierung beispielsweise mit Transmissionsinfrarotspektroskopie und erlaubt eine Tiefenprofilierung von Alterungsprozessen anhand aufeinanderfolgender Schnitte [22, 23]. Diese Vorgehensweise ist jedoch auf optische oder elektronenoptische Verfahren begrenzt.

## 1.2 Lösungsstrategie

Die Auswahl an Messmethoden, die an Oberflächen chemische, morphologische und mechanische Eigenschaften von Polymeren mit einer geringen Informationstiefe und guter lateraler Auflösung bestimmen können, ist deutlich größer. Infrarotspektroskopie (FTIR), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) liefern Informationen über den chemischen Aufbau. Die Morphologie lässt sich mit Rasterkraftmikroskopie abbilden, mechanische Eigenschaften mit Nanoindentation. In dieser Arbeit werden daher Methoden der Oberflächenanalytik zur Tiefenprofilierung von Interphasen und Alterungszonen eingesetzt.

Diese Verfahren setzen allerdings die Präparation einer geeigneten Oberfläche voraus, die die Messung der abzubildenden Eigenschaften möglichst nicht beeinflusst. Eine Möglichkeit besteht darin, die Oberfläche mit einem fokussierten Ionenstrahl abzutragen (*Focused Ion Beam*, *FIB*) [24-27]. Dazu wurden auch im Rahmen dieser Arbeit erste Versuche durchge-

führt [28, 29]. Es zeigte sich aber, dass in vernünftigen Zeiten nur kleine Oberflächen mit Kantenlängen weit unter einem Millimeter präpariert werden können. Zudem sind eine chemische Veränderung der präparierten Epoxidoberfläche und eine Ionen-Implantation ins Polymer unvermeidlich, die zu einer Abweichung der Oberflächeneigenschaften gegenüber dem Bulk führen. Auch Metallsubstrate werden von den implantierten Ga-Ionen durch Mischkristallbildung oder die Ausscheidung intermetallischer Phasen verändert.

Eine etablierte Methode zur Schnittpräparation ist die Mikrotomie. Sie lässt sich auch zur Oberflächenpräparation einsetzen. Werden Interphasen unter einem sehr kleinen Winkel angeschnitten, lassen sie sich auf der präparierten Oberfläche mit Methoden wie XPS oder TOF-SIMS erfolgreich nachweisen und charakterisieren [30-32]. Diese von Watts et al. für Polymer-Polymer-Interphasen etablierte Präparation wird in dieser Arbeit auf Polymeroberflächen und Polymer-Metall-Übergänge übertragen und um geeignete Analyseverfahren erweitert.

Kleinwinkelschnitte sollen so als praxisnahe Modelle für Klebungen dienen. An ihnen wird die Interphase zu metallischen Substraten nach der Vernetzung und der Alterung sowie die Alterung des Polymers untersucht (s. Abbildung 1-1). Dazu werden Tiefenprofile der chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften erstellt. Als Methoden werden IR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation und Rasterelektronenmikroskopie und -spektroskopie eingesetzt. Dafür sind gegenüber technischen Klebungen und Lackschichten Vereinfachungen in Zusammensetzung und Probenaufbau nötig.

Zunächst muss die Probengeometrie für Mikrotomie und Methodik angepasst werden. Klebschichten sind komplexe dreidimensionale Strukturen, deren zeitliches und örtliches Vernetzungs- und Alterungsverhalten mit vertretbarem Präparationsaufwand nicht vollständig erfasst werden kann. Daher werden stellvertretend zwei Modelle gewählt (s. Abbildung 1-1).

Auf den Rand der Klebschicht üben nicht die Metallsubstrate, sondern die direkt einwirkende Atmosphäre den größten Einfluss aus. Die Vernetzung und Alterung des Klebstoffs am Klebschichtrand wird in dieser Arbeit daher repräsentativ an Kleinwinkelschnitten durch Epoxid-Oberflächen untersucht. In der Interphase zwischen Substrat und Klebstoffbulk dagegen bestimmen der Metalleinfluss das Vernetzungs- und Alterungsverhalten, während die Atmosphäre mit zunehmendem Abstand vom Klebstoffrand an Einfluss verliert. Stellvertretend werden Kleinwinkelschnitte durch Epoxid-Metall-Verbunde untersucht, so dass die Tiefe unter dem Metallsubstrat variiert werden kann. Der Abstand von der freien Oberfläche bleibt dabei konstant und stets deutlich größer als der Abstand vom Metallsubstrat, so dass es das Tiefenprofil bestimmt.

Technische Strukturklebstoffe enthalten nicht nur die Grundkomponenten Harz und Härter, die für Adhäsion und Kohäsion sorgen, sondern zusätzlich produktspezifische Additive wie Füllstoffe, Farbpigmente oder Radikalfänger, die die praktischen Eigenschaften des Werkstoffs mitbestimmen. Sie erhöhen jedoch die Komplexität des Systems und erschweren es,

Aussagen über die Mechanismen der Interphasenbildung und Alterung abzuleiten. Daher wird in dieser Arbeit auf Additive verzichtet und ein zweikomponentiges Epoxidsystem untersucht, das nur aus Harz und Härter besteht. Solch ein Basisklebstoff bildet die Grundeigenschaften von Klebstoffen und Lackschichten ab, erleichtert die Aufklärung der Wechselwirkungs- und Alterungsmechanismen und erhöht durch den Verzicht auf produktspezifische Zusatzstoffe die Allgemeingültigkeit der Ergebnisse.

Technische Metallwerkstoffe eignen sich aus verschiedenen Gründen nicht für die angestrebten lokalen Untersuchungen der Polymereigenschaften in der Interphase. Zum einen sind ihre Oberflächen komplex aufgebaut. Auf dem Metallbulk mit konstanten Volumeneigenschaften entsteht durch Herstellungs- und Umformprozesse eine Deformationsschicht. Darüber findet man bei den meisten Metallen eine Reaktionsschicht aus Oxiden und Hydroxiden, deren Zusammensetzung durch die Formgebungsprozesse und durch chemische Behandlungen wie Beizen oder Anodisieren verändert wird. Auf dieser Oberfläche bilden adsorbierte Kohlenstoffspezies eine natürliche Kontaminationsschicht. Die Topographie technischer Metallwerkstoffe ist daher oft kompliziert und rau, ihre chemische Zusammensetzung ist schlecht definiert und variiert lokal. Zum anderen lassen sich durch Klebungen mit massiven, technischen Substraten nur mit hohem Aufwand die Schnittflächen präparieren, die zur Tiefenprofilierung untersucht werden sollen. Oft führen Eigenspannungen zur Delaminierung während des Schneidens, so dass der Verbund zerstört wird [33].

Daher müssen andere Substrate verwendet werden, die einerseits gut definierte, reproduzierbare Oberflächenzustände aufweisen und andererseits gut mit dem Klebstoff geschnitten werden können. Hierzu eignen sich glatte, dünne Metallfilme, die physikalisch aus der Dampfphase auf Siliziumwafern abgeschieden werden und unter kontrolliert trockenen Bedingungen eine definierte Reaktionsschicht ausbilden. Die Verwendung von chemisch reinen Materialien schließt Nebeneffekte durch Legierungselemente und Verunreinigungen aus, was die Interpretation der Resultate erleichtert. Als Metalle werden wegen ihrer breiten klebtechnischen Verwendung Aluminium, Kupfer und Gold ausgewählt.

Aluminium und seine Legierungen werden wegen des geringen Gewichts bei hoher Festigkeit als Strukturwerkstoffe standardmäßig im Leicht- und Flugzeugbau und zunehmend auch im Automobilbau verwendet und verklebt. Das unedle Aluminium bildet eine dichte, passivierende Oxidschicht aus, so dass es eine gute Korrosionsbeständigkeit erreicht. Reines Kupfer wird als guter Leitungswerkstoff für elektrischen Strom und Wärme im Maschinenbau und in der Elektrotechnik eingesetzt, Kupferlegierungen dienen als Strukturwerkstoff im Bau- und Transportwesen und in der Medizintechnik [34]. Epoxid-Kupfer-Klebungen finden sich besonders häufig in der Mikroelektronik. Im Unterschied zu Aluminium ist Kupfer ein Übergangsmetall und tritt in verschiedenen Oxidationsstufen auf. Dies eröffnet zusätzliche Möglichkeiten der chemischen Wechselwirkung mit Polymeren. Insbesondere ist auch seine Fähigkeit zur Komplexbildung bekannt. Gold wird in der Mikroelektronik in Form massiver Leiter oder zur Vergoldung von Leiterbahnen und Kontakten eingesetzt und klebtechnisch

verbunden [35-37]. In der Zahntechnik und in der Schmuckindustrie spielen Polymer-Gold-Verbunde ebenfalls eine Rolle. Das Edelmetall Gold wird meist deshalb eingesetzt, weil seine Oberfläche keine native Oxid- oder Hydroxidschicht ausbildet und als chemisch relativ inert angesehen wird. Aus diesem Grund gilt Gold allerdings auch als schwer verklebbar [35, 38]. In dieser Arbeit wird Gold als Referenz für Aluminium und Kupfer eingesetzt, die eine Reaktionsschicht ausbilden. Daher ist zu erwarten, dass die verschiedenen Metalle unterschiedliche Polymer-Metall-Interphasen ausbilden.

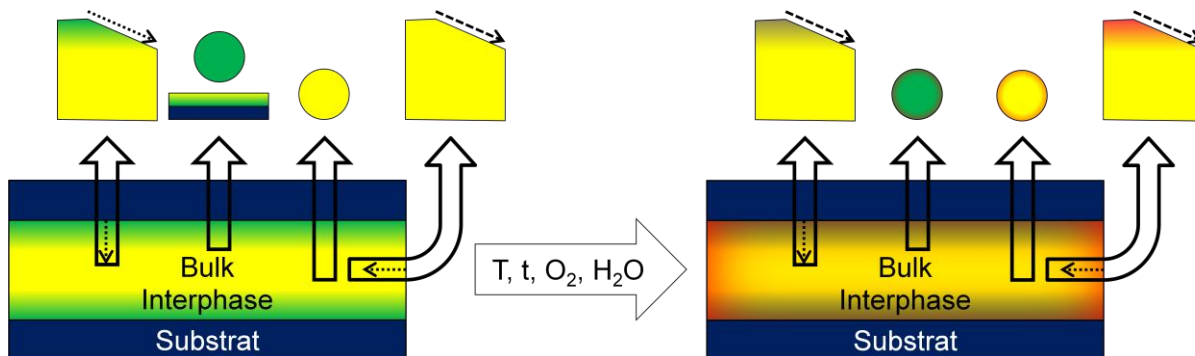


Abbildung 1-1. Lösungsstrategie: Tiefenprofilierung der Interphase und der Oberflächenzone an Keilschnitten sowie integrale Messungen an dünnen Schichten, an modifizierten und an nicht modifizierten Bulkproben vor und nach der Alterung

### 1.3 Vorgehensweise

Zunächst werden das verwendete Epoxid-System aus dem Harz DGEBA und dem Härter DETA, seine Vernetzungsreaktionen und die Präparation des Reaktionsansatzes eingeführt (s. Abschnitt 2.1). Durch die Variation des Mischungsverhältnisses von Harz und Härter sollen unterschiedliche Mengen funktioneller Gruppen im Netzwerk verbleiben, um anhand ihres Einflusses auf die Polymeralterung ihre chemischen Alterungsmechanismen aufzuklären. Dann werden die Metallsubstrate Aluminium, Kupfer und Gold und ihre Herstellung durch physikalische Dampfphasenabscheidung vorgestellt.

Die Entwicklung einer geeigneten Probenpräparation zur Tiefenprofilierung der Polymereigenschaften stellt einen wesentlichen Teil der Arbeit dar. Probenherstellung und Mikrotomie müssen auf die eingesetzten Messmethoden abgestimmt werden. Aus diesem Grund werden ihre Anforderungen bei der Vorstellung der Methoden herausgearbeitet und fließen in die experimentelle Vorgehensweise ein (s. Abschnitt 2.2). Eine ausführliche Einführung aller verwendeten Methoden findet sich in Abschnitt 9.1.

Neben der orts aufgelösten Tiefenprofilierung sind ergänzende, integrale Messungen nötig (s. Abschnitt 2.3). Insbesondere kalorimetrische Untersuchungen (DSC) sind unerlässlich, da sie Rückschlüsse auf die Netzwerkstruktur, Phasentrennungen und auf physikalische sowie chemische Alterung erlauben. Weil Interphasen mit DSC nicht orts aufgelöst untersucht werden

können, werden stellvertretend dünne Epoxidfilme auf Metallsubstraten und „modifizierte“ Bulkproben hergestellt (s. Abbildung 1-1). Dazu wird der Härter vor der Präparation in Kontakt mit dem Metall gebracht. Spektroskopische Untersuchungen von dünnen Härterschichten auf Metallen und von metallmodifiziertem Härter sollen Wechselwirkungen in der Interphase aufklären.

Die Alterung des Epoxids und der Epoxid-Metall-Kontakte soll unter definierten, konstanten Bedingungen stattfinden, um praxisrelevante Alterungsmechanismen abzuleiten. Mit einer Temperatur von 60 °C und der Lagerung in getrockneter oder feuchter Luft werden leicht verschärfte Bedingungen gewählt, die für typische Anwendungsbedingungen um Raumtemperatur als Extrema gelten können. Zudem wird eine Lagerung bei 120 °C in getrockneter Luft durchgeführt, die stellvertretend für den Einsatz bei höherer Temperatur steht. Durch die Variation von Temperatur und Luftfeuchte können ihre Einflüsse auf die ablaufenden Alterungsmechanismen separiert werden (s. Abschnitt 2.4).

Der Ausgangszustand des Epoxids nach der Vernetzung wird in Kapitel 3 beschrieben. Er bildet die Vergleichsgrundlage sowohl für die Alterung in der Oberflächenzone des Epoxids (Kapitel 4) als auch für die Interphasenbildung in Epoxid-Metall-Kontakten (Kapitel 5). Darauf aufbauend wird die Alterung von Epoxid-Metall-Kontakten untersucht (Kapitel 6). Alle vier Ergebniskapitel beginnen mit einem Literaturüberblick. Kapitel 7 schließlich fasst die wesentlichen Erkenntnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf weiterführende Untersuchungen, die auf dieser Arbeit aufbauen können.



## 2 Experimentelle Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist die lokale Untersuchung der chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften von Epoxid-Metall-Interphasen und des Epoxids vor und nach der Alterung. Dazu musste eine geeignete Probenpräparation gefunden werden, die eine Tiefenprofilierung mit IR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation und Rasterelektronenmikroskopie erlaubt. Die gewählte Probenpräparation und -charakterisierung wird in Abschnitt 2.2 vorgestellt. Daneben wurden integrale Messungen mit DSC und IR-Spektroskopie durchgeführt (s. Abschnitt 2.3). Grundlegende Informationen zu allen verwendeten Methoden sind in Anhang 9.1 zusammengefasst.

Zunächst werden das ausgewählte Epoxidsystem und die metallischen Substrate vorgestellt.

### 2.1 Materialien

#### 2.1.1 EP-System

Das in dieser Arbeit verwendete Epoxidsystem wurde bereits in einigen Forschungsprojekten der ASPG eingesetzt. Sein Vernetzungsverhalten ist hinreichend charakterisiert. Hier werden die wesentlichen Aussagen zusammengefasst. Weiterführende Informationen finden sich in [19, 39].

Das verwendete System verzichtet auf alle Zusätze kommerzieller Klebstoffrezepturen und besteht nur aus den Grundkomponenten Harz und Härter (Vernetzer):

- Epoxidharz DOW D.E.R. 332, Diglycidylether des Bisphenol-A (DGEBA)
- Vernetzer Diethylentriamin (DETA) von Fluka, Reinheit ca. 97%

Durch den Einsatz von nur zwei Edukten wird die Chemie so überschaubar wie möglich.

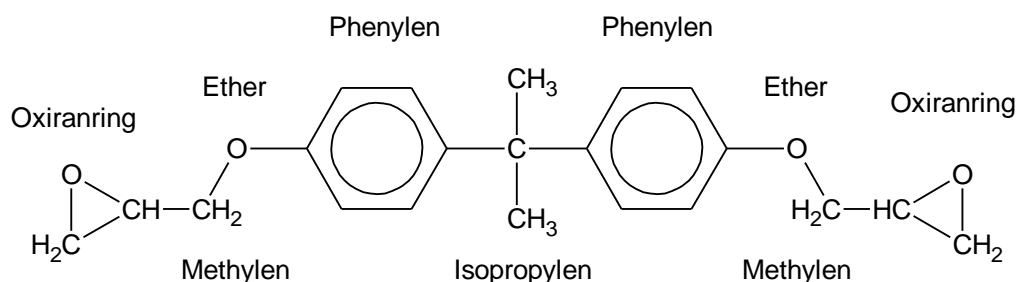


Abbildung 2-1. Chemische Strukturformel des DGEBA

**DGEBA** bietet sich als meistverwendetes Epoxidharz als Bestandteil eines Modellsystems an [40-42]. Die Strukturformel von DGEBA ist in Abbildung 2-1 gezeigt. Bei seiner Herstellung entstehen allerdings verschieden lange Bisphenol-A-Kondensate [40, 41]. Deshalb wird bei technischen Produkten für jede Charge das Epoxidäquivalentgewicht angegeben, das ein Mol Oxiranringe enthält. Bei der hier verwendeten Charge von D.E.R. 332 beträgt es 172,7 g und liegt damit sehr nahe am theoretischen Wert des reinen DGEBA von 170 g. Es enthält also nahezu monomeres DGEBA.

Das difunktionelle Epoxidmonomer mit zwei Oxiranringen liegt bei Raumtemperatur als klare, hochviskose, unterkühlte Flüssigkeit vor, obwohl sein Schmelzpunkt mit 42°C deutlich über RT liegt. Vor der Verwendung wird DGEBA deshalb über seinen Schmelzpunkt erhitzt, um eventuell vorhandene Kristallite aufzulösen.

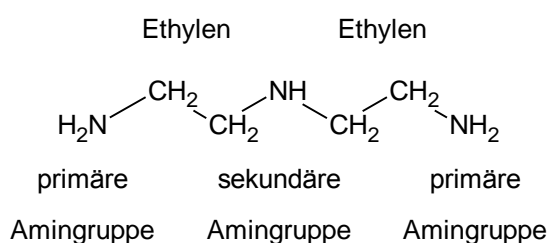
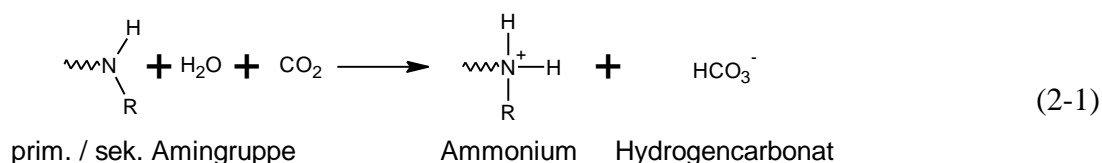


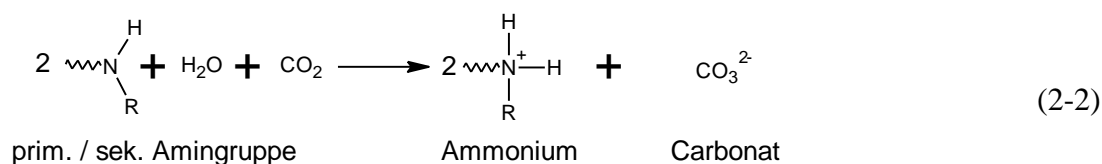
Abbildung 2-2. Chemische Strukturformel des DETA

**DETA** ist ein trifunktionelles, aliphatisches Amin mit zwei primären und einer sekundären Aminogruppe (s. Abbildung 2-2) und zählt zu den Polyaminvernetzern. Insgesamt besitzt ein DETA-Molekül fünf aminische Wasserstoffatome. Aliphatische Polyamine werden wegen ihrer hohen Reaktivität in der Technik häufig in kalthärtenden Klebstoffen eingesetzt [43]. Ethylenamine wie DETA gehören zu den ersten Vertretern dieses Vernetzertyps [41].

Bei Raumtemperatur ist DETA eine klare, farblose, niedrigviskose Flüssigkeit. Wie viele Ethylenamine ist es stark hygroskopisch [43] und reagiert mit Wasser und CO<sub>2</sub> aus der Luft zu einem weißen, kristallinen Niederschlag [44-48]. Er besteht aus protoniertem DETA und Carbonaten bzw. Hydrogencarbonaten [19]. Protonierte primäre (R = H) und sekundäre Aminogruppen (R = aliphatischer Rest) werden als „Ammonium“-Gruppen (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) bezeichnet. Die verfügbaren Konzentrationen an Wasser und CO<sub>2</sub> entscheiden, ob Hydrogencarbonat oder Carbonat entsteht [44]:







Zur Vermeidung chemischer Veränderungen wird DETA bei 10 °C über einem Molekularsieb (3 Å, Fa. Roth, Art.-Nr. 8487.1) aufbewahrt, das als „Wasserrfänger“ dient. Auch bei der Probenprparation muss auf mglichst kurze Kontaktzeiten des DETA und des Epoxidansatzes mit Laborluft geachtet werden.

Im Unterschied zu DGEBA liegt der Dampfdruck von DETA bei 20 °C mit 0,08 mm Hg deutlich ber 10<sup>-3</sup> mbar [49]. Daher dampft zu Beginn der Vernetzung etwas monomeres DETA aus dem Reaktionsansatz ab [16, 19]. Dadurch kann sich in Oberflachennaher das Mischungsverhaltnis andern. Dies ist insbesondere bei der Prparation dunnere, offener Schichten mit groem Oberflachen-Volumen-Verhaltnis zu beachten. Nach einer Stunde kann jedoch auch aus offenen Schichten kein weiterer DETA-Verlust mehr nachgewiesen werden [16, 19]. Um einen DETA-Verlust zu vermeiden, werden die Proben in dieser Arbeit grundsatzlich in geschlossenen Formen prpariert.

DETA ist als dreizahniger Ligand ein guter Komplexbildner und koordiniert zahlreiche Ubergangsmetallionen wie Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> [50-54], insbesondere auch Cu<sup>2+</sup> und Cu<sup>+</sup> [55-63]. Die Wechselwirkungen mit Metalloberflachen in der Interphase, besonders mit Kupfer, werden deshalb auch auf eine Komplexbildung hin untersucht.

### 2.1.2 Raumtemperaturvernetzung und Nachvernetzung

Die Netzwerkbildung in Epoxiden wird in Abschnitt 3.1 ausfuhrlich vorgestellt. Hier werden nur die technisch relevanten Informationen fur die Probenprparation vorweggenommen.

DGEBA und DETA bilden schon bei Raumtemperatur ein dreidimensionales, duromeres Netzwerk aus. Dabei reagieren die aminischen Wasserstoffe des DETA mit den Oxiranringen des DGEBA in einer Polyaddition zu sekundaren bzw. tertiaren Aminogruppen und Hydroxylgruppen. Dadurch steigen der Vernetzungsgrad und damit die Glasubergangstemperatur des Systems. Sobald diese die Vernetzungstemperatur (RT) erreicht, kommt die Reaktion praktisch zum Erliegen, obwohl der Umsatz nicht vollstandig ist. Die Reaktion friert chemisch ein. Dieser metastabile Zustand wird als „RT-vernetzt“ bezeichnet.

In dieser Arbeit werden Proben zusatzlich fur eine Stunde bei 120 °C nachvernetzt („NV120“). Die Nachvernetzungstemperatur und -dauer sind so gewahlt, dass das System DGEBA + DETA im Massenverhaltnis 100 : 14 vollstandigen Umsatz erreicht [64]. Die Nachvernetzung erfolgt in Argon zwischen Prazisionsheizplatten (Prazitherm PZ 28-2 SR, Harry Gestigkeit GmbH, Aufheizrate: 10 K/min, Heizleistung: 50%).

### 2.1.3 EP-Ansatz und Stöchiometrie

Ausgangspunkt für alle Proben ist die Herstellung eines Ansatzes des Epoxidsystems aus DGEBA und DETA, der anschließend zu Bulkproben oder auf Metallsubstraten abgegossen werden kann. Die verwendete Präparationsvorschrift aus [39] sorgt für Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Um einen EP-Ansatz herzustellen, werden 2 g DGEBA in ein sauberes Rollrandgläschen eingewogen und auf einer geregelten Heizplatte unter Rühren auf 55 °C erwärmt. Nach dem Hinzupipettieren der gewünschten Menge DETA wird das Gläschen unverzüglich verschlossen und der Ansatz 5 Minuten bei 55 °C mit einem Kreuzmagnetrührer vermischt, bevor er von der Heizplatte genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Danach soll der Ansatz innerhalb von 30 Minuten verwendet werden.

Die Komponenten DGEBA und DETA werden dabei in verschiedenen Massenverhältnissen eingewogen, die in Tabelle 2-1 zusammengefasst und benannt sind. Daraus ergeben sich unterschiedliche molare Verhältnisse von aminischen Wasserstoffen und Epoxidringen  $a/e$ . EP12 entspricht der stöchiometrischen Mischung, bei der die gleiche Zahl an Reaktionspartnern zur Verfügung steht ( $a/e = 1$ ). EP14<sup>1</sup> und EP18 weisen einen Aminüberschuss auf, EP7 und EP10 einen Epoxidüberschuss. Durch Variation des Härtergehaltes soll untersucht werden, wie sich verbleibende Epoxidringe oder nicht vollständig substituierte Amine auf das Alterungsverhalten auswirken.

Tabelle 2-1. Ansatzmengen von DGEBA und DETA für die untersuchten Massenverhältnisse

System	Massenverhältnis DGEBA:DETA	m(DGEBA) [g]	m(DETA) [g]	V(DETA) [μl]	a/e
EP7	100:7	2	0,140	147	0,59
EP10	100:10	2	0,200	211	0,84
EP12	100:12	2	0,239	252	1,00
EP14	100:14	2	0,280	295	1,17
EP18	100:18	2	0,360	379	1,51

Bei der Herstellung des EP-Ansatzes und allen weiteren Präparationsschritten sind die unerwünschten Nebenreaktionen von DETA mit Wasser und CO<sub>2</sub> nach (2-1) und (2-2) zu vermeiden, die in Konkurrenz zur Vernetzungsreaktion mit DGEBA treten können. Daher werden alle Präparationsschritte nach der Ansatzherstellung im Handschuhkasten (*Glove box*) in getrockneter, CO<sub>2</sub>-reduzierter Luft (Taupunkt: -70°C, CO<sub>2</sub>-Restgehalt: < 200-300 ppm) durchgeführt (s. Abschnitte 2.2 und 2.3).

<sup>1</sup> Dieses Massenverhältnis führt zur maximalen Festigkeit in Zugscherversuchen.

### 2.1.4 Metallsubstrate

In dieser Arbeit werden als Substrate die Metalle Aluminium, Kupfer und Gold verwendet, die in unterschiedlichen Anwendungen praktische Bedeutung haben und insbesondere klebtechnisch gefügt werden. Technische Metallwerkstoffe eignen sich allerdings sowohl wegen ihrer komplexen Oberflächenstruktur und -chemie als auch wegen des hohen Aufwandes bei der Schnittpräparation in dieser Arbeit nicht als Substrate. Stattdessen werden dünne Metallfilme eingesetzt, die physikalisch aus der Dampfphase auf Siliziumwafern abgeschieden werden. Die Präparation solcher PVD-Substrate ist etabliert, und die Metallsubstrate sind bereits ausreichend charakterisiert [19, 39]. Sie eignen sich insbesondere für die anspruchsvolle Herstellung ultradünner Polymerfilme. Die Präparation wurde in dieser Arbeit auf die Herstellung von ablösbaren Schichtstapeln erweitert.

Die verwendeten PVD-Substrate bestehen aus einem glatten, ebenen Siliziumwafer ( $\varnothing$  10 cm), auf den eine ca. 100 nm dicke Metallschicht oder eine Schichtfolge aufgedampft wird. Die Bedampfungsparameter und ausgewählte Eigenschaften der Substrate sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Nach Spülen mit Argon und Evakuieren der Bedampfungsanlage (EMITECH K975 Turbo Evaporator, Restdruck:  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar) wird die eingewogene Masse des aufzudampfenden Reinstmetalls in einer Wolfram-Glühwendel bei geschlossenem Shutter zunächst für 3 Sekunden zum Glühen gebracht (Stromstärke: 10 A). Nach dem Einstellen der Bedampfungsstromstärke wird der Shutter geöffnet, so dass sich das verdampfte Metall auf den Waferstücken als polykristalline Metallschicht niederschlägt. Man erhält spiegelglatte, ebene und native Metalloberflächen, die intransparent bzw. reflektierend für optische Messverfahren sind.

Als Substrate für DETA-Spincoatingfilme dienen solche mit Gold, Aluminium oder Kupfer bedampfte Waferstücke der Größe 20 mm  $\times$  25 mm (s. Abschnitt 2.3.7).

Zur Herstellung von EP-Metall-Proben, die sich mit dem Metallfilm vom Wafer lösen lassen, wird ein Waferviertel zunächst mit Gold beschichtet (Au-Substrat). Darauf können entweder nur Kupfer (Cu-Substrat) oder erst Kupfer, dann Aluminium (Al-Substrat) aufgedampft werden. Gold haftet im Gegensatz zu den beiden anderen Metallen nur schwach auf dem Wafer an und lässt sich leicht ablösen. Daher wirkt es einerseits als Trennmittel. Andererseits schützt der inerte Goldfilm die reaktiven Metalle Aluminium und Kupfer während der Alterung effektiv vor Korrosion, insbesondere in feuchter Luft.

Für Al-Substrate wird zwischen Goldschicht und Aluminiumschicht eine Kupferschicht aufgedampft, da sich zeigte, dass Gold- und Aluminiumschichten in direktem Kontakt bei 120 °C innerhalb einer Stunde legieren. Dies würde bei der Nachvernetzung zu einer ungewollten Veränderung des Substrats führen. Mit der Cu-Zwischenschicht wird diese Legierungsbildung verhindert.

Tabelle 2-2. Herstellungsparameter und Eigenschaften von Metall-Aufdampfschichten auf Si-Wafern

Metall	Al	Au	Cu
Masse [mg]	26	400	200
Stromstärke [A]	16	25	20
Rauheit $R_{RMS}$ [nm] [19, 39]	7,5	0,7	1,5
Reaktionsschichtdicke [nm] [19, 39]	2,6	-	1 - 4

Im Kontakt mit der Luft bilden Aluminium- und Kupfersubstrate eine charakteristische Reaktionsschicht aus Oxiden und Hydroxiden aus [19, 39]. Alle Substrate werden zusätzlich mit einer natürlichen Adsorbatschicht aus physisorbiertem Wasser und aliphatischen Kohlenstoffverbindungen bedeckt. Damit sich beide definiert einstellen, werden die PVD-Substrate nach der Herstellung im Exsikkator in getrockneter Luft gelagert und spätestens am nächsten Tag verwendet.

Die Reaktionsschicht auf den verwendeten PVD-Al-Substraten besteht hauptsächlich aus  $Al_2O_3$  [19, 39]. Im Übergangsbereich zum Aluminiumbulk finden sich auch weniger oxidierte Al-Spezies. Auf der Oxidschicht adsorbiert Wasser dissoziiert teilweise und führt zur Entstehung von Aluminiumhydroxid [65, 66]. In der Defektstruktur der (Hydr)Oxidschicht kann der Sauerstoff verschiedene Partialladungen annehmen und in tetraedrischer bis oktaedrischer Koordinationen vorliegen [39]. Die Aluminiumatome haben unterschiedliche Oxidationsstufen. Das Aluminiumoxid bzw. -hydroxid kann so je nach Koordination als Lewis-Säure (Elektronenakzeptor) oder als Lewis-Base (Elektronendonator) wirken [67].

Die PVD-Cu-Substrate bilden eine Reaktionsschicht aus Oxiden und Hydroxiden, die unter Sauerstoff- und Wassereinfluss langsam wächst [19, 39]. Zur Atmosphäre hin steigt der Hydroxidanteil. Dort dominieren  $Cu^{2+}$ -Spezies, deren Komplexierbarkeit und Löslichkeit die Oberflächenreaktionen von Kupfersubstraten prägen [68]. Im Übergang zum Kupferbulk findet man überwiegend Oxide und  $Cu^+$  in Form von  $Cu_2O$ .

### 2.1.5 Metallpulver

In dieser Arbeit wird DETA schon vor dem Mischen mit DGEBA in Kontakt mit Metallen gebracht, um die Wechselwirkung zu untersuchen. Dazu wird es mit Metallpulvern gemischt (s. Tabelle 2-3). So können beide ungestört miteinander reagieren, während bei der Vernetzung am Metallkontakt die Wechselwirkung Amin-Metall in Konkurrenz zu den Vernetzungsreaktionen steht. Obwohl die Pulver ausschließlich in Argon gelagert werden, ist nicht anzunehmen, dass eine metallische Partikeloberfläche vorliegt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sie schon im Anlieferungszustand oxidiert und mit natürlichen Adsorbaten belegt ist. Dieser Zustand wird durch die Lagerung in Argon konserviert.

Tabelle 2-3. Spezifikation der verwendeten Metallpulver

Metallpulver	Reinheit	Max. Teilchengröße [ $\mu\text{m}$ ]	Lieferant
Al	99,98 %	45	Toyol Europe
Cu	99 %	50	VWR

## 2.2 Keilschnittpräparation und Tiefenprofilierung

### 2.2.1 Probenherstellung

Die herzustellenden EP-Metall-Kontakte sollen charakteristisch für Lackschichten und Klebungen sein. Also muss das Epoxid im Kontakt zum Metallsubstrat vernetzen. Dazu wird eine Form aus Silikonkautschuk (Elastosil RT 625, Wacker Silicons) mit rechteckigen Löchern ( $12 \cdot 8 \cdot 5 \text{ mm}$ ) hergestellt<sup>2</sup> und als Abgussform verwendet (Abbildung 2-3). Aus der Silikonform lassen sich die Epoxidproben nach der Vernetzung gut entformen. Pro Form können bis zu 16 Proben hergestellt werden.



Abbildung 2-3. Silikonform zum Abguss von EP auf Metall-Substrate oder PTFE

Die Silikonform wird auf den bedampften Wafer gesetzt und haftet an, so dass das Metallsubstrat die Unterseite der Löcher der Form dicht schließt. Im Handschuhkasten wird in getrockneter Luft oder in Argon der Epoxid-Ansatz in die Löcher gegossen und mit PTFE-Folie abgedeckt. Um eine glatte obere Fläche zu erreichen, wird eine Glasplatte aufgelegt. Die PTFE-Folie verhindert, dass der Ansatz an der Glasplatte ankleben und die Probe sich nicht entformen lassen würden. Anschließend findet die RT-Vernetzung über 72 Stunden statt.

<sup>2</sup> Die Komponenten A und B des Elastosil RT 625 werden nach Vorschrift im Massenverhältnis 9 : 1 von Hand gemischt und unter Vakuum entgast. Das Gemisch wird in einen Aluminiumring auf einer Glasplatte abgegossen, in dem zuvor die Probenpositive (Aluminiumplättchen) fixiert wurden, und mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit werden Positive und Ring entfernt und die Form bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum während 1 h ausgeheizt.

Danach werden die Proben vom Silizium-Wafer abgesprengt. Der Wafer wird dazu auf einen Metallblock gelegt, der zuvor mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Unter der Wirkung der thermisch induzierten Spannungen lässt sich dann die Silikonform mit der Metallschicht vollständig von dem Si-Wafer abheben. Die Metallschicht auf den Proben bleibt dabei geschlossen und unbeschädigt. Schließlich werden die Proben durch Drücken mit einer Pinzette auf der der Metallschicht entgegengesetzten Probenseite aus dem Silikonblock entformt.

Die Herstellung von EP-Bulkproben erfolgt analog. Statt des bedampften Wafers wird die Form auf eine PTFE-Folie gesetzt. Dadurch entfällt das Absprengen der Proben, da sich die Folie leicht ablösen lässt.

Allerdings kann nicht nur das Metallsubstrat, sondern auch das Einbettmittel selbst die Vernetzung des Epoxids beeinflussen. Daher wurden Proben von EP14 gegen PTFE-Folie und gegen den Silikonkautschuck Elastosil RT 625 abgegossen und nach der RT-Vernetzung wie in den folgenden Abschnitten beschrieben mikrotomiert und  $\mu$ -ATR-spektroskopisch untersucht. Die Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes  $U_{EP}^{MIR}(z)$  (s. Abschnitt 3.2.3) sind in Abbildung 2-4 dargestellt.

Gegen PTFE abgegossen zeigt das Epoxid einen konstanten EP-Umsatz bis zur Oberfläche. PTFE beeinflusst die Vernetzung also nicht und ist damit geeignet, um homogene Bulkproben herzustellen.

Gegen den Silikonkautschuck bildet sich dagegen eine 100  $\mu\text{m}$  breite Interphase, in der der Umsatz deutlich reduziert ist. Da der Umsatz nach der RT-Vernetzung mit dem DETA-Gehalt steigt (s. Abschnitt 3.2.4), ist dies auf einen Verlust an Härter zurückzuführen, der in den Kautschuk eindiffundiert. Daher weisen die Seitenflächen der Proben, die in Kontakt mit der Silikonform vernetzen, erst ab einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  Bulkeigenschaften auf. Dies ist bei der Charakterisierung der Proben zu berücksichtigen.

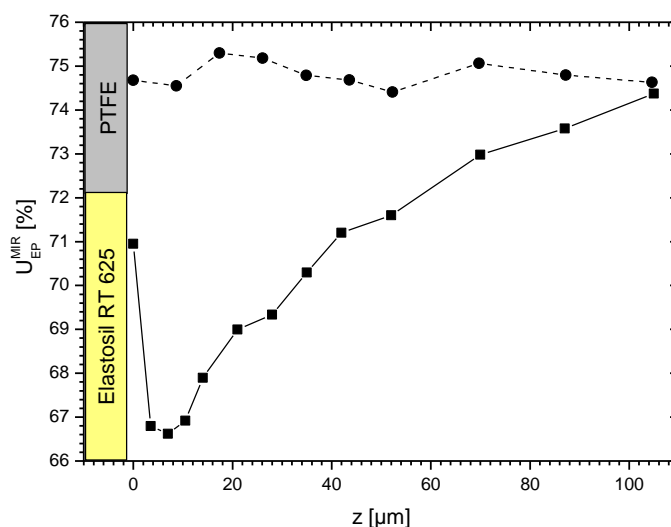


Abbildung 2-4. Spektroskopischer EP-Umsatz  $U_{EP}^{MIR}(z)$  in der Oberflächenzone von RT-vernetztem EP14-Bulk in Abhängigkeit der Tiefe  $z$  nach Abguss gegen PTFE und Elastosil RT 625

### 2.2.2 Mikrotomie

Vor der Untersuchung von EP-Metall-Interphasen und des Alterungsfortschritts werden die Proben mit einem Mikrotom geschnitten. Die höchsten Anforderungen an die Glattheit und Strukturserhaltung der präparierten Schnittfläche stellt die oberflächensensitive Rasterkraftmikroskopie (s. Anhang 9.1.2). Deshalb wurde die Präparation auf die Güte der SFM-Abbildung hin optimiert. Daneben ist für die IR-Mikroskopie unerlässlich, dass die Oberfläche nicht während oder nach dem Mikrotomieren mit Fremdstoffen kontaminiert wird. Deshalb werden die Proben nach dem Mikrotomieren zuerst mit der IR-Mikroskopie untersucht.

Das verwendete „Reichert Ultracut E“ ist ein Rotationsmikrotom, bei dem die Probe zyklisch an einer starren Klinge vorbeigeführt und automatisch vorgeschoben wird (s. Abbildung 2-5).

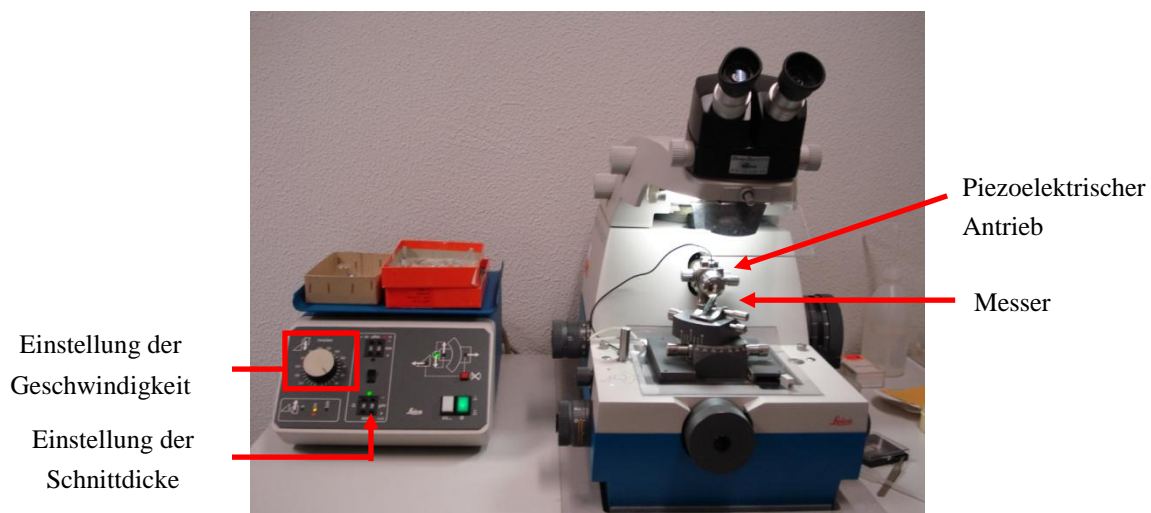


Abbildung 2-5. Rotationsmikrotom Reichert Ultracut E

Die Probe wird eingespannt und zunächst mit der Anschnittfläche (Metallfläche bzw. Stirnfläche der Bulkprobe) parallel zur Klinge ausgerichtet. Dazu wird die Probe so gekippt, dass der Abstand zwischen der Klinge und der Anschnittfläche konstant bleibt, wenn man die Probe an der Klinge vorbeiführt. Anschließend wird die Anschnittfläche um den gewünschten Winkel  $\alpha$  gekippt, mit dem der Schnitt von der Oberfläche bzw. der Metallschicht ins Polymer geführt werden soll<sup>3</sup>. Die Einspannung der Probe bleibt von nun an unverändert. Die folgenden Arbeitsschritte zur Herstellung der Schnittfläche sind in Abbildung 2-6 illustriert, die nötigen Einstellungen und verwendeten Messer in Tabelle 2-4 zusammengefasst. Schnittgeschwindigkeit und Vorschub der Probe werden dabei sukzessive reduziert. Dadurch sinken die Schnittkräfte und Spannungen in der Probe, so dass die Schnittgüte steigt und die Oberflächenzone möglichst wenig deformiert wird.

<sup>3</sup> Bei EP-Metall-Proben muss zuerst die Metallschicht auf das Messer auftreffen, um den Schichtquerschnitt bestmöglich zu erhalten und ein Wegbrechen der Metallschicht zu verhindern.

Tabelle 2-4. Arbeitsschritte zum Mikrotomieren der Keilproben

Arbeitsschritt	Schnittgeschwindigkeit [mm/s]	Vorschub [nm]	Messer
Kanten brechen	50	3000	Glas
Trimmen	50 – 10	3000 – 500	Diatome ultratrim
Schneiden	3 – 1	90 – 50	Diatome ultra AFM

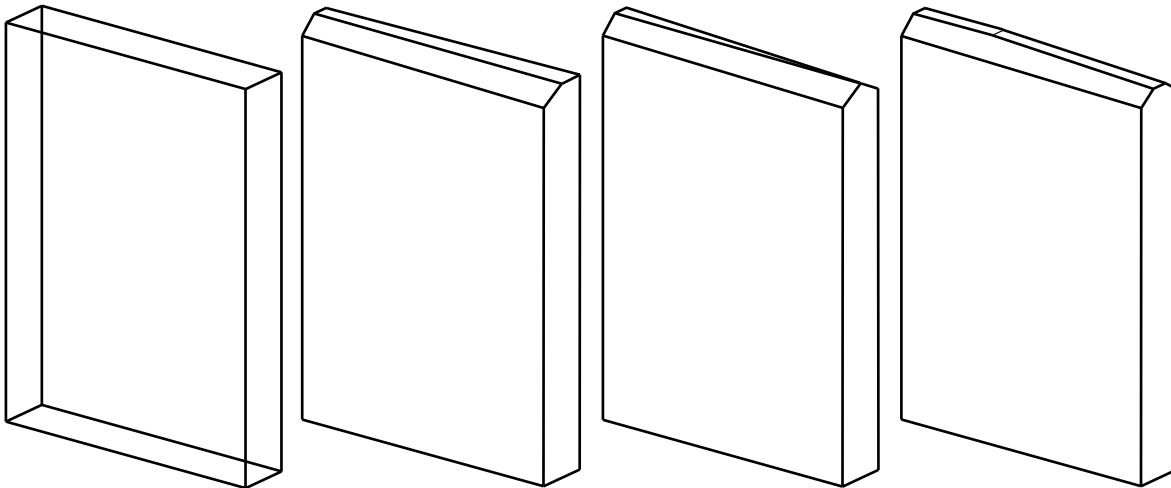


Abbildung 2-6. Arbeitsschritte zum Mikrotomieren der Keilproben

Im ersten Schritt werden die beiden langen Kanten der Anschnittfläche mit einem Glasmesser getrimmt, um die Schnittbreite für die späteren Arbeitsschritte zu reduzieren. Dadurch werden einerseits die Kräfte für den eigentlichen Schnitt gesenkt und die erreichte Schnittgüte verbessert. Andererseits beeinflusst das Silikon die Vernetzung bis in eine Tiefe von ca. 100  $\mu\text{m}$  (s. Abschnitt 2.2.1). Deshalb werden auf beiden Seiten mindestens 1/3 der Probenbreite (500  $\mu\text{m}$ ) entfernt. Dazu wird der Messerblock um 20° nach links bzw. rechts geschwenkt. Der Freiwinkel wird am Messerblock auf 6° eingestellt und bleibt auch bei den folgenden Arbeitsschritten konstant.

Nach dem Brechen der Kanten wird die spätere Messoberfläche vorgetrimmt. Dazu wird das Messer parallel zur verbliebenen Anschnittfläche der Probe ausgerichtet und ca. 3/5 der Probenlänge getrimmt. Das verwendete Diamanttrimmmesser erzeugt im Gegensatz zum freigebrochenen Glasmesser eine ebene Schnittfläche. Einerseits erleichtert dies das Annähern des Diamantmessers an die Probe im nächsten Schritt, andererseits sind dadurch nur noch wenige Schnitte nötig, bis die Oberfläche fertig präpariert ist. Beides erhöht die Lebensdauer des Diamantmessers. Zusätzlich können keine Glasbruchstücke in der Oberfläche verbleiben, die das ultra AFM-Messer beschädigen könnten.

Im letzten Schritt wird die spätere Messoberfläche mit einem ultra AFM Diamantmesser von Diatome überschritten, das für die hohen Ansprüche der Rasterkraftmikroskopie entwickelt



wurde. Das ultra AFM Messer besteht aus einer Diamantklinge und einem kleinen Schnittsammelbecken, das mit destilliertem Wasser gefüllt wird. Es benetzt die Klinge, so dass die Epoxidschnitte direkt nach dem Schnitt auf das Wasser aufschwimmen, ohne dass das Wasser die Probe berührt. Dadurch werden die Schnittkräfte und die Spannungen in der Probe deutlich verringert. Die Klinge hat einen Anstellwinkel von  $35^\circ$ , der zudem zu einer geringeren Kompression gegenüber Messern mit  $45^\circ$  führt. Zusätzlich werden Schnittgeschwindigkeit und Vorschub reduziert, bis in einer gleichmäßigen Schnittfolge homogene und glatte Schnitte erzeugt werden, die man am gleichförmigen Aufschwimmen im Wasserbad und an ihrer gleichmäßig goldenen bis mattsilbrigen Färbung erkennt. Die präparierte Oberfläche weist als Replik des Schnitts die gleichen Eigenschaften auf. Der letzte Schnitt ist der wichtigste für die Charakterisierung, weil er über die Rauheit, Ebenheit und Artefaktbehaftung der Schnittfläche entscheidet. Man überschneidet nun  $4/5$  der Anschnittfläche.

Ein kleiner Teil des ursprünglichen Metallsubstrates bzw. der Bulkoberfläche bleibt erhalten und dient für die spätere exakte Schnittwinkelbestimmung im WLI als Referenz (s. Abschnitt 2.2.4). Diese ist nötig, weil die Skala zur Winkeleinstellung am Mikrotom lediglich eine  $2^\circ$ -Teilung hat, so dass eine exakte Einstellung nicht möglich ist. Zudem lässt sich bei Bulkproben die Oberfläche ebenfalls charakterisieren.

In Abbildung 2-7 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme<sup>4</sup> der Schnittkante einer Au-EP14RT-Probe nach der Mikrotomie mit einem ultra AFM Messer unter einem Winkel von  $2^\circ$  gezeigt. Die Goldschicht ist gut erhalten, ihre Struktur ist im Schnitt erkennbar. Der Übergang Metall-Polymer ist homogen. In der Nähe der Goldschicht sind schwach Rattermarken erkennbar. Sie sind durch einen relativ hohen Schneiddruck beim Eindringen der Messerschneide in die Goldschicht entstanden. Weiter weg von der Goldschicht sind keine Rattermarken sichtbar.

Auch im Rasterkraftmikroskop zeigt sich, dass die gewählte Präparationstechnik artefaktfreie, glatte Oberflächen mit geringer Rauheit produziert (s. Abbildung 2-8), die eine zuverlässige SFM-Abbildung erlauben.

Dabei spielt die Wahl des ultra AFM Diamantmessers und dessen Anstellwinkel von  $35^\circ$  eine entscheidende Rolle: Ein weiteres Diamantmesser (Diatome hysto cryo) mit einem Anstellwinkel von  $45^\circ$  erzeugte starke Rattermarken oder Riefen und deutlich rauere Oberflächen (s. Abbildung 2-9), die für eine quantitative Auswertung ungeeignet sind [69].

---

<sup>4</sup> Die lichtmikroskopische Aufnahme und die vorausgehende Schnitpräparation wurden von Herrn Helmut Gnägi (Diatome) durchgeführt.

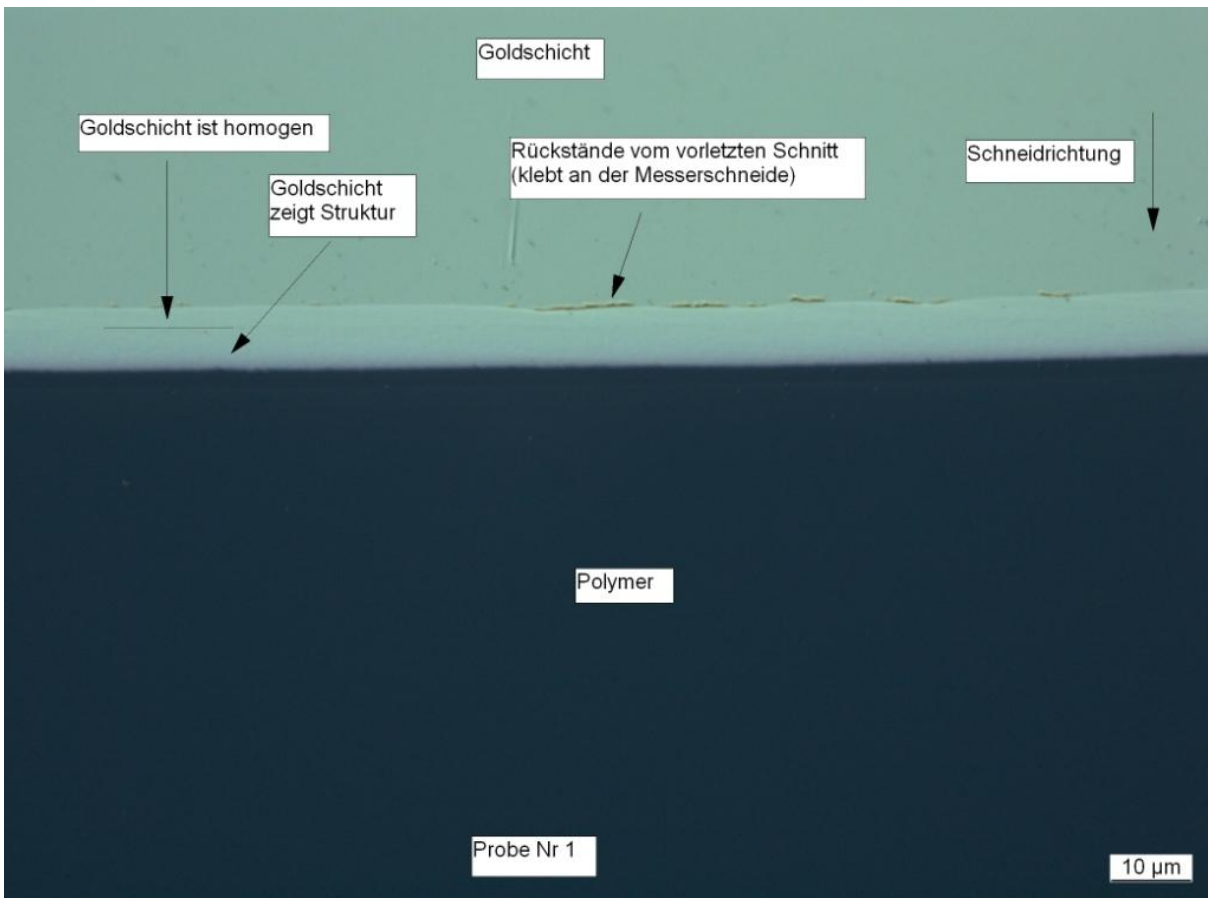


Abbildung 2-7. Lichtmikroskopische Aufnahme der Schnittkante einer Au-EP14RT-Probe nach der Mikrotomie mit einem ultra AFM Messer unter einem Winkel von 2°

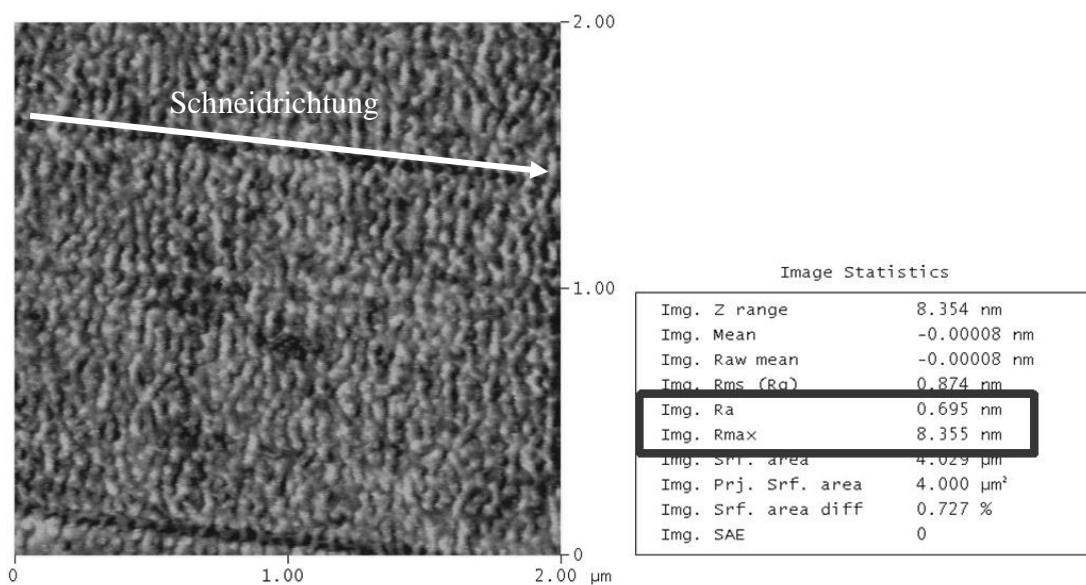


Abbildung 2-8. TM-SFM-Topographiebild eines EP14RT-Bulkschnitts unter einem Winkel von 2° mit einem ultra AFM Messer

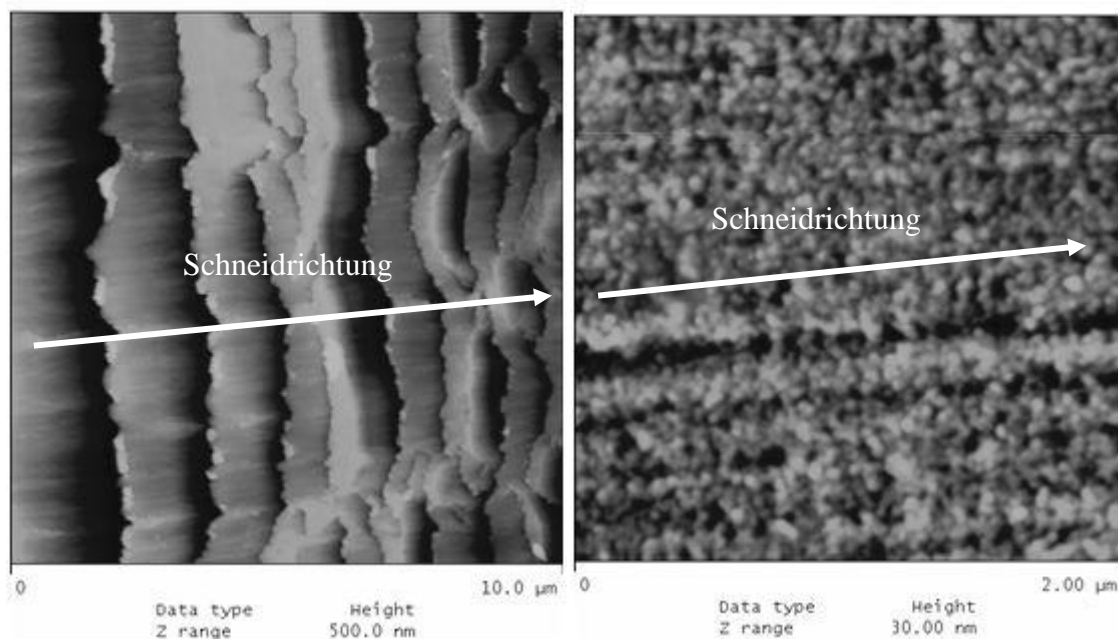


Abbildung 2-9. TM-SFM-Topographiebilder von Bulkschnitten unter einem Winkel von  $4^\circ$  mit einem hysto cryo Messer: Rattermarken (links, EP14NV), Riefen (rechts, EP14RT)

### 2.2.3 IR-ATR-Mikrospektroskopie ( $\mu$ -ATR)

Zur lokalen Charakterisierung der chemischen Struktur in Interphasen und Alterungszonen wird in dieser Arbeit die IR-ATR-Mikrospektroskopie eingesetzt (s. Abschnitt 9.1.1.3). Sie ist wegen der geringen Eindringtiefe  $d_p$  des IR-Lichts in die Probe prinzipiell geeignet, um ortsaufgelöst die chemischen Eigenschaften in Interphasen oder Alterungszonen zu untersuchen. Allerdings ist bei der Tiefenprofilierung an mikrotomierten Oberflächen das Informationsvolumen bezogen auf die ursprüngliche Oberfläche bzw. das Metallsubstrat um den Schnittwinkel  $\alpha$  verkippt, so dass auch die laterale Auflösung der Messtechnik geometrisch als  $d_{geom}$  in die Informationstiefe  $d_{info}$  eingeht:

$$d_{info} = d_p + d_{geom} \quad (2-3)$$

Deshalb werden im Folgenden zunächst beide Faktoren diskutiert, um die Tiefenauflösung abzuschätzen.

Die Eindringtiefe  $d_p$  hängt nach (9-4) vom Einfallswinkel  $\theta$  und der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  des IR-Lichts sowie den Brechungsindizes des ATR-Kristalls  $n_1$  und der Probe  $n_2$  ab. Der Einfallswinkel  $\theta$  ist im verwendeten ATR-Objektiv der Firma Bruker nicht konstant, sondern wird einerseits geometrisch durch den Öffnungswinkel des Kristallkegels  $\theta_{max} = 37^\circ$  und den Abschattungsbereich des Objektivs  $\theta_{min} = 19^\circ$  begrenzt [70], andererseits nach (9-6) durch den Grenzwinkel der Totalreflexion  $\theta_{Grenz}$ . Die minimale Eindringtiefe  $d_{p,min}$  ergibt sich

nach (9-4) bei  $\theta_{max} = 37^\circ$ . Bei diesem Winkel ist ihr Verlauf für RT-vernetzten EP14-Bulk zusammen mit seinem Brechungsindex  $n$  in Abbildung 2-10 dargestellt. Der Brechungsindex von EP14RT wurde aus [19] entnommen.

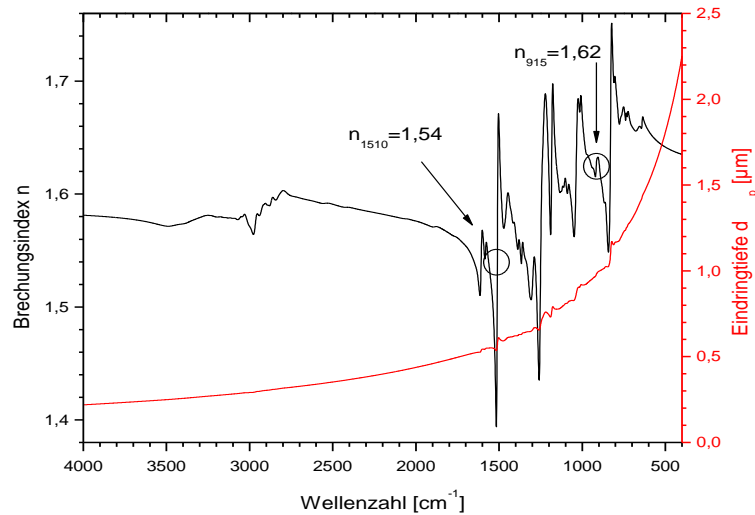


Abbildung 2-10. Brechungsindex  $n$  und minimale Eindringtiefe  $d_{p,min}$  für RT-vernetzten EP14-Bulk bei  $\mu$ -ATR-Messungen

Für die Epoxidbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  und die Phenylbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$ , die für die Umsatzbestimmung herangezogen werden (s. Abschnitt 3.2.3), lassen sich die Brechungsindizes  $n_{1510} = 1,54$  und  $n_{915} = 1,62$  ablesen. Daraus ergeben sich nach (9-6) die Grenzwinkel  $\theta_{Grenz,1510} = 22,64^\circ$  und  $\theta_{Grenz,915} = 23,89^\circ$ . Über den gesamten Einfallswinkelbereich  $[\theta_{Grenz}, \theta_{max}]$  findet man für  $915\text{ cm}^{-1}$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$  die in Abbildung 2-11 dargestellte Verteilung der Eindringtiefe.

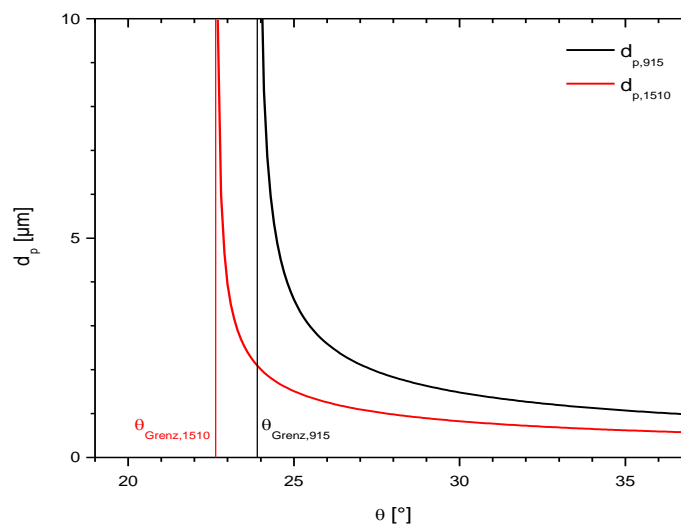


Abbildung 2-11. Verlauf der Eindringtiefe  $d_p$  über den gesamten Einfallswinkelbereich  $[\theta_{Grenz}, \theta_{max}]$  bei  $915\text{ cm}^{-1}$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$  für RT-vernetzten EP14-Bulk bei  $\mu$ -ATR-Messungen

Durch Mittelwertbildung über den Einfallswinkelbereich lässt sich die mittlere Eindringtiefe bestimmen:

$$\overline{d_p} = \frac{1}{\theta_{max} - \theta_{Grenz}} \int_{\theta_{Grenz}}^{\theta_{max}} \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2(\theta) - (n_2/n_1)^2}} d\theta \quad (2-4)$$

Bei  $915 \text{ cm}^{-1}$  und  $1510 \text{ cm}^{-1}$  ergeben sich die mittleren Eindringtiefen  $\overline{d_{p,1510}} = 1,21 \text{ }\mu\text{m}$  und  $\overline{d_{p,915}} = 2,05 \text{ }\mu\text{m}$ . Diese begrenzen die Tiefenauflösung der ATR-Mikrospektroskopie.

Bei der Tiefenprofilierung an mikrotomierten Oberflächen geht auch die laterale Auflösung der Messtechnik geometrisch als  $d_{geom}$  in die Tiefenauflösung ein. Der Schnittwinkel  $\alpha$  bestimmt den Zusammenhang zwischen einer lateralen Distanz  $l$  auf der Schnittfläche und einer Tiefenänderung  $z$  bezogen auf die ursprüngliche Oberfläche oder das Metallsubstrat (vgl. Abbildung 2-12):

$$z = l \cdot \sin \alpha \quad (2-5)$$

Bei einem Schnittwinkel von  $2^\circ$  entspricht der Messfleckdurchmesser des ATR-Kristalls von  $100 \text{ }\mu\text{m}$  einer Tiefenänderung  $d_{geom} = 3,14 \text{ }\mu\text{m}$ ; bei  $4^\circ$  steigt  $d_{geom}$  auf  $6,98 \text{ }\mu\text{m}$ . Über diese Tiefe mittelt das aufgenommene IR-Spektrum zusätzlich zur Eindringtiefe.

Die Beiträge der lateralen Auflösung und der Eindringtiefe zur Tiefenauflösung liegen also dank der Kleinwinkelmikrotomie in der gleichen Größenordnung. Die Unschärfe durch die schnittwinkelabhängige Verkipfung der Probe bleibt jedoch größer und limitiert die Tiefenauflösung daher stärker, insbesondere bei höheren Schnittwinkeln. In der Summe ergeben sich wellenzahl- und schnittwinkelabhängige Informationstiefen. Sie sind für die gängigen Schnittwinkel und die wichtigen Banden bei  $915 \text{ cm}^{-1}$  und  $1510 \text{ cm}^{-1}$  in Tabelle 2-5 zusammengefasst.

Tabelle 2-5. Informationstiefe der  $\mu$ -ATR-Messungen

Wellenzahl $\tilde{\nu}$	Informationstiefe $d_{info}$	
	$\alpha = 2^\circ$	$\alpha = 4^\circ$
$915 \text{ cm}^{-1}$	$5,19 \text{ }\mu\text{m}$	$9,03 \text{ }\mu\text{m}$
$1510 \text{ cm}^{-1}$	$4,35 \text{ }\mu\text{m}$	$8,19 \text{ }\mu\text{m}$

In dieser Arbeit wird die ATR-Mikrospektroskopie auf den mikrotomierten Messflächen zur Tiefenprofilierung der chemischen Eigenschaften eingesetzt. Dazu werden Messpunkte entlang einer Linie (*line scan*) von der Schnittkante aus auf der Messfläche im Abstand von mindestens  $100 \text{ }\mu\text{m}$  definiert, um Überlappungen der Messstellen zu vermeiden (s. Abbildung 2-12). Auch hier wird zunächst eine Referenzmessung ohne Probe durchgeführt, durch die die

Probenmessungen dividiert werden, um Reflektanzspektren der Probe zu erhalten. Die Messungen erfolgen im geschlossenen Probenraum des Mikroskops, der permanent mit getrockneter Luft gespült wird, um atmosphärische Störungen im Spektrum durch Wasserdampf zu minimieren. Zusätzlich erfolgt eine „atmosphärische Kompensation“ mit der OPUS-Software des Spektrometers, die rechnerisch die Wasserdampf- und CO<sub>2</sub>-Banden weiter reduziert.

Zur besseren Darstellung werden alle gezeigten Spektren so parallel verschoben, dass ihre Intensität bei 1820 cm<sup>-1</sup> „1“ beträgt. Durch diese Basislinienkorrektur werden unvermeidliche Abweichungen im Anpressdruck zwischen Referenz- und Probenmessung kompensiert, die die Basislinie verschieben. Die quantitative Bandenauswertung erfolgt an den nicht verschobenen Spektren.

#### *Messbedingungen:*

Messgerät: Bruker IFS 66v/s FTIR-Spektrometer, Software: OPUS 6.0, Detektor: MCT, Strahlteiler: KBr, Mikroskopieeinheit: Hyperion 2000, Objektiv: 20-fach Ge-ATR, Messfleck  $\varnothing$  100  $\mu\text{m}$ , p-Polarisation, Probenumgebung: getrocknete Luft, Scanzahl: 300, Scanbereich: 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, Auflösung: 4 cm<sup>-1</sup>, Apertur: 6 mm, Scangeschwindigkeit: 40 kHz, Apodisation: Blackman-Harris 3-Term, Zero Filling Factor: 8.

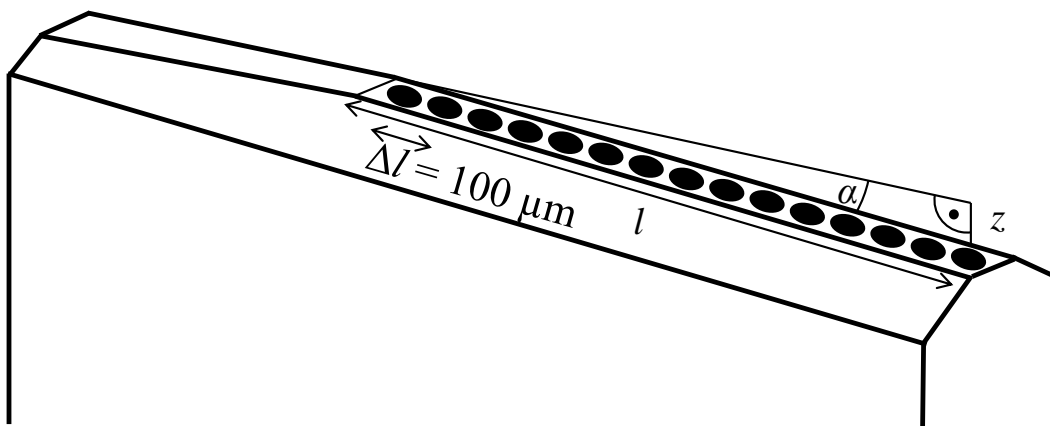


Abbildung 2-12. Schema einer mikrotomierten Messoberfläche mit Messpositionen für die IR-ATR-Mikrospektroskopie

#### **2.2.4 Weißlichtinterferometrie**

Mit Hilfe der Weißlichtinterferometrie werden die tatsächlichen Schnittwinkel der mikrotomierten Schnittproben bestimmt (s. Abschnitt 9.1.6). Dazu wird im Bereich der Schnittkante ein Topographiebild aufgenommen. An drei Linienprofilen senkrecht zur Schnittkante wird der Winkel zwischen der ursprünglichen Oberfläche und der Schnittfläche ausgemessen. Der Mittelwert wird als Schnittwinkel  $\alpha$  angesehen und zur Umrechnung lateraler Abstände von der Schnittkante  $l$  in Tiefenwerte  $z$  nach (2-5) verwendet.

### *Messbedingungen*

Messgerät: Zygo New View 200 Weißlichtinterferometer, Software: MetroPro 8.1.3, Objektiv: 10-fach Mirau, Vergrößerung (Image Zoom): 0,5-fach, Camera Mode: 320 × 240, Scanlänge: 40 µm (bipolar).

## **2.2.5 Rasterkraftmikroskopie**

Mit TM-SFM (s. Abschnitt 9.1.2) wird die Morphologie des EP-Systems charakterisiert. Insbesondere soll vor und während der Alterung untersucht werden, wie sich die Morphologie mit dem Abstand zur freien Oberfläche oder zu Metallsubstraten verändert. Dazu werden dieselben mikrotomierten Proben wie für die IR-Mikroskopie untersucht. Ihre Oberflächenpräparation wurde für SFM-Messungen optimiert (s. Abschnitt 2.2.1), so dass sie ausreichend glatt und eben für eine artefaktfreie Phasenabbildung sind [71]. Die Messpositionen orientieren sich wegen der unzureichend reproduzierbaren Positionierbarkeit des SFM-Probentisches an den Abdrücken des µ-ATR-Kristalls aus der zuvor durchgeführten IR-Messung. Da Riefen in der Probe das Phasenbild verfälschen würden, wird jeweils eine möglichst artefaktfreie Stelle mit einer Kantenlänge von 2 µm gesucht und bei RT an Laborluft vermessen. Zudem wird in Schneidrichtung gescannt (0°), so dass Riefen weniger Einfluss auf Topographie- und Phasenbild nehmen als bei senkrechter Scanrichtung, in der eine Riefe bei jeder Linie senkrecht überquert werden müsste. Die verwendeten, für Tapping Mode typischen Spitzen zeichnen sich durch eine hohe Resonanzfrequenz (300 kHz) und einen geringen Spitzenradius (7 nm) aus. Sie garantieren stabile Messungen und eine gute Ortsauflösung.

### *Messbedingungen*

Messgerät: Veeco Dimension 3000 mit Phase Extender und Nanoscope IIIa Controller, Software: Nanoscope 5.31r1, Probenumgebung: Laborluft, Auflösung: 512 × 512 Pixel, Scangeschwindigkeit: 1 Hz, freie Amplitude: 2 – 3 V, Phase shift: 5%, Setpoint: 0,6 -0,8

Cantilever: Olympus OMCL-AC160TS, Material: Si, Federkonstante: 24 N/m, Resonanzfrequenz: 300 kHz, Spitzenradius: 7 nm

## **2.2.6 Nanoindentation**

Mit Nanoindentation werden die Interphase des Epoxids zu Metallen und seine Alterungszonen auf Gradienten ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht (s. Abschnitt 9.1.3). Dazu werden auf mikrotomierten Proben vier parallele Linienscans senkrecht zur Schnittkante durchgeführt. An jeder Messposition wird jeweils ein weggesteuerter, quasi-statischer Indentationstest mit konstanter Be- und Entlastungsgeschwindigkeit von 200 nm/s durchgeführt (s. Abbildung 2-13). Bei einer Eindringtiefe von 1 µm wird 30 s lang gehalten, bevor entlastet wird. Diese Haltezeit dient der Relaxation von schnellen viskoelastischen Beiträgen zur Kraft, so dass sie zeitlich konstante Werte erreicht, ohne dass sich die unvermeidliche thermische Drift des Messaufbaus zu stark auswirkt [72]. Durch konstante Versuchsbedingungen sind die Kraft-Eindring-Kurven und die abgeleiteten Kenngrößen qualitativ vergleichbar.

Bei der gewählten Eindringtiefe entsteht ein Indent mit einer Kontaktfläche von ca.  $17 \mu\text{m}^2$  und einem Radius  $r$  von ca.  $2,3 \mu\text{m}$  (projiziert in die Ebene der ursprünglichen Oberfläche). Das Deformationsfeld eines Indents nimmt sowohl lateral als auch normal mit dem Abstand vom Indent ab und klingt für ein elastisches Material lateral in einem Abstand von  $4r$  auf etwa 1,5 % des höchsten Wertes ab [73]. Daher werden Indents üblicherweise in einem Abstand von mindestens dem vierfachen Kontaktradius gesetzt, um eine gegenseitige Beeinflussung der Indentationen zu vermeiden. Der hier gewählte Abstand von  $100 \mu\text{m}$  übertrifft diesen Mindestabstand deutlich.

Die laterale und normale Auflösung der Nanoindentation kann ebenfalls mit  $4r$  abgeschätzt werden und liegt daher bei etwa  $10 \mu\text{m}$ . Bei der Tiefenprofilierung geht die laterale Auflösung wegen der kleinen Schnittwinkel  $\alpha \leq 4^\circ$  nach (2-5) allerdings nur mit höchstens  $0,7 \mu\text{m}$  in die Tiefenauflösung ein. Dieser Beitrag kann gegenüber der normalen Auflösung vernachlässigt werden. Die Tiefenauflösung der Nanoindentation beträgt folglich etwa  $10 \mu\text{m}$ .

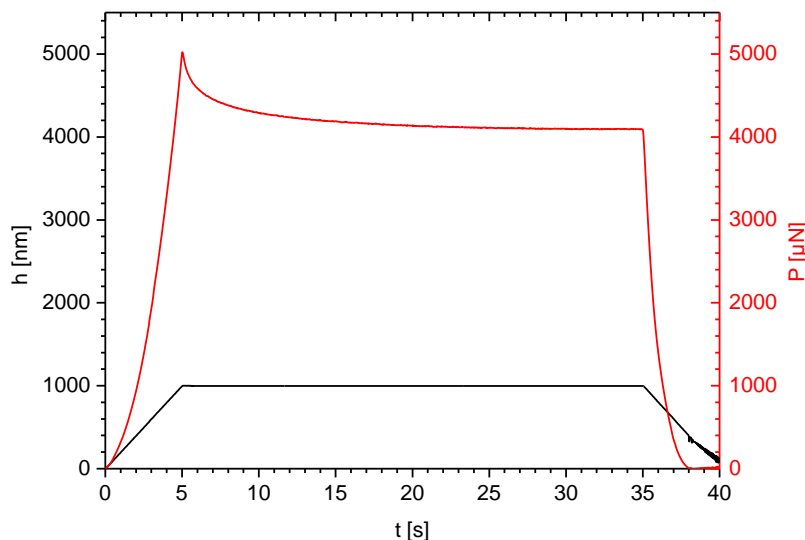


Abbildung 2-13. Belastung  $P$  und Eindringtiefe  $h$  als Funktion der Zeit  $t$  während der quasi-statischen Indentation am Beispiel von EP12NV.

Die Kraft-Eindring-Kurven werden nach der Oliver-Pharr-Methode ausgewertet (s. Abschnitt 9.1.3). Das dazu verwendete LabVIEW-Programm (s. Abschnitt 3.5.2) wurde in [72] entwickelt und dokumentiert. Nach der Auswertung der Einzelmessungen werden über die vier Linienscans die Mittelwerte und Standardabweichungen des reduzierten elastischen Moduls  $E_r$  und der Indentations- und Martenshärten  $H_{Indent}$  und  $H_{Martens}$  als Funktion der Tiefe  $z$  bestimmt.

Da das Messgerät allerdings erst zum Ende der vorliegenden Arbeit verfügbar war, konnten nur exemplarische Messungen an ausgewählten Proben durchgeführt werden.



### *Messbedingungen*

Messgerät: Hysitron TI 900 Tribolindenter mit Feedback Control und nanoDMA, Indenter: Berkovich, optisches Mikroskop: 20x, Belastungs- und Entlastungsgeschwindigkeit: 200 nm/s, Eindringtiefe: 1  $\mu\text{m}$ , Haltezeit: 30 s

## **2.2.7 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)**

Die Diffusion von Metallspezies ins vernetzende und alternde Epoxid wird elektronenmikroskopisch (HAADF-STEM) und –spektroskopisch (EDX, EELS) untersucht (s. Abschnitt 9.1.4), um zu klären, ob Metallionen des Substrats im Polymer gelöst werden und wie weit sie in das Polymer eindiffundieren. Dazu müssen dünne Schnitte durch EP-Metall-Kontakte hergestellt werden. Die EP-Metall-Proben, die wie in Abschnitt 2.2.1 präpariert werden, werden dazu nicht unter einem kleinen Winkel mikrotomiert, sondern senkrecht zum Metallsubstrat. Da sich der Metallfilm dabei leicht ablösen kann, wird die Probe zuvor in einem Epoxidharz (Spoerr) eingebettet und für 6 Stunden bei 60 °C vernetzt. Zusätzlich wird bei der Ultramikrotomie eine recht hohe Schnittdicke von 500 nm gewählt, um eine Delamination des Metallfilms zu verhindern. Die erhaltenen Schnitte werden auf destilliertem Wasser aufgeschwemmt und mit kohlebeschichteten TEM-Grids aufgenommen (Cu-Grids für EP-Al-Proben und Au-Grids für EP-Cu-Proben), bevor sie ins STEM überführt und untersucht werden.

Die aufgenommenen EDX-Spektren werden mit der TIA-Software des Geräteherstellers wie in Abschnitt 9.1.4 beschrieben ausgewertet. Nach Dickekorrektur und Subtraktion der Bremsstrahlung (Untergrundkorrektur) erfolgt die quantitative Elementanalyse mit C, O, Si und Al bzw. Cu als 100 %-Basis.

Die Auswertung der EEL-Spektren erfolgt ebenfalls mit der TIA-Software, weicht aber von der üblichen Vorgehensweise ab. Sie wird daher in Abschnitt 5.4.1 erläutert.

### *Messbedingungen*

Gerät: FEI Tecnai F20 ST Raster-Transmissionselektronenmikroskop, EDX-Detektor: EDAX S-UTW, EEL-Spektrometer: GIF2001, Beschleunigungsspannung: 200 kV, nomineller Elektronenstrahldurchmesser: 1 nm, Probendicke: 500 nm

## **2.3 Integrale Messungen**

Neben den vorgestellten Schnittproben für die Tiefenprofilierung werden weitere Proben für ergänzende integrale Messungen mit DSC oder Spektroskopietechniken benötigt. Ihre Herstellung und Messung wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

### 2.3.1 Kalorimetrie (DSC)

In dieser Arbeit wird DSC (s. Abschnitt 9.1.7) mit verschiedenen Zielen eingesetzt. Zunächst werden die Epoxidsysteme mit unterschiedlichem Härtergehalt nach der RT- und Nachvernetzung charakterisiert, um ihren Glasübergang zu bestimmen. Während der Alterung werden Proben untersucht, um einerseits ihre physikalische Alterung zu verfolgen. Andererseits erlauben Veränderungen des Glasübergangs Rückschlüsse auf chemische Veränderungen des Netzwerks. Schließlich werden Bulkproben mit Metall-modifiziertem DETA, freitragende EP-Filme auf Metallen und unveränderte Bulkproben miteinander verglichen, um den Metall-einfluss auf die Vernetzung zu untersuchen. Die Probenpräparationen werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Die zu untersuchende Probe wird in ein 50  $\mu\text{l}$  fassendes Aluminium-Pfännchen gelegt, mit dem zugehörigen Deckel abgedeckt und mit einer Presse verkapselt. Eine glatte, ebene Probenoberfläche sorgt dabei für einen möglichst guten Wärmekontakt zwischen Probe und Pfännchen. Als Referenz dient eine leere Aluminium-Kapsel. Probe und Referenz durchlaufen unter Stickstoffatmosphäre folgendes Temperaturprogramm:

- Abkühlen auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Stabilisieren der Temperatur während 5 Minuten
- Aufheizen auf  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  (1. Heizlauf)
- Abkühlen auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Stabilisieren der Temperatur während 5 Minuten
- Aufheizen auf  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  (2. Heizlauf)

Aus Gründen der Darstellung werden DSC-Messkurven in allen Abbildungen auf der Wärmestromachse gegeneinander parallelverschoben. Dies ist zulässig, solange die Wärmeströme aus den Messkurven nicht für eine absolute Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität verwendet werden. Relative Änderungen der Wärmekapazität bleiben unbeeinflusst.

Auftretende Glasübergänge werden nach der Tangentenmethode ausgewertet (s. Abbildung 2-14). Dazu werden an den unteren und oberen Ast der Stufe in der Wärmestromkurve Tangenten und an den Wendepunkt eine Wendetangente angelegt. Aus den Schnittpunkten der Tangenten an den oberen und unteren Ast mit der Wendetangente ergeben sich die Anfangs (*Onset*)- und End-Punkte des Glasübergangs und die entsprechenden Temperaturen  $T_{g,onset}$  und  $T_{g,end}$ . Ihre Differenz  $\Delta T_g = T_{g,end} - T_{g,onset}$  charakterisiert die Breite des Glasübergangs [74]. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  schließlich ist die Temperatur, bei der der Wärmestrom die halbe Stufenhöhe zwischen Onset- und End-Punkt erreicht (*Midpoint*). Die Stufenhöhe wird zusätzlich ausgewertet: Sie ist ein Maß für die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  der Probe während des Glasübergangs. Sie kann bei mehrphasigen Systemen zur Abschätzung der Phasenanteile verwendet werden.

Endotherme und exotherme Peaks werden quantitativ ausgewertet, indem ihre Flächen und die Temperaturen am Onset und am Maximum bestimmt werden.

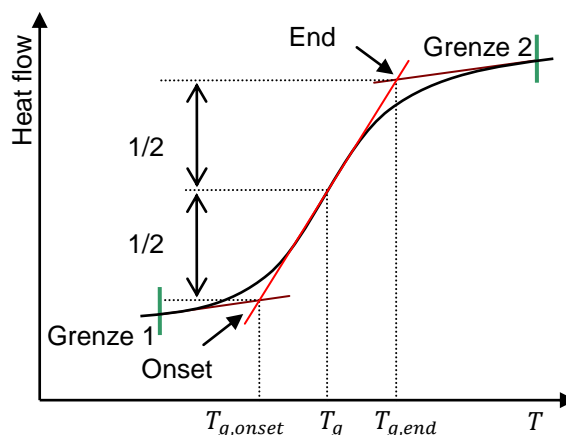


Abbildung 2-14. Bestimmung der Glasübergangstemperatur nach der Wendetangentenmethode

### Messbedingungen

Messgerät: TA Instruments Q100 DSC, Software: Universal Analysis 4.4.0.5, Kühleinheit: RCS90, Spülgas: Stickstoff, Spülgasfluss: 20 ml/min, Aluminiumpfännchen: Perkin Elmer BO 14-3017, Aluminiumdeckel: Perkin Elmer B700-1014.

### 2.3.2 Bulkproben – DSC

Bulkproben im DSC-Format werden hauptsächlich für integrale DSC-Messungen vor und während der Alterung hergestellt (s. Abschnitt 2.3.1). Mit ihrer Hilfe soll die physikalische Alterung des Epoxids und strukturelle Veränderungen während der Alterung verfolgt werden. Ihre Oberfläche wird zusätzlich mit IR-ATR-Mikrospektroskopie untersucht (s. Abschnitt 2.2.3). Sie dienen als Referenz für die modifizierten Bulkproben und Schichtproben (s.u.), aber auch zur Kontrolle, ob ein EP-Ansatz die korrekte Glasübergangstemperatur aufweist.

Zur Herstellung wird ein EP-Ansatz im Handschuhkasten unter getrockneter Luft oder Argon in die Bohrungen ( $\varnothing$  3 mm, Tiefe 0,8 mm) einer PTFE-Platte (Dicke: 1 mm) gegossen, die danach mit einer PTFE-Folie und einem Gewicht abgedeckt wird. Das chemisch inerte PTFE ermöglicht ein leichtes Entformen. Die Proben vernetzen während 72 h bei RT in Argon und werden vor der Alterung evtl. nachvernetzt (1 h 120 °C in Ar). Ihre Masse liegt zwischen 6 mg und 8 mg.

### 2.3.3 Modifiziertes DETA und modifizierte Bulkproben – DSC, IR, UV/Vis

Schon vor der Mischung mit DGEBA wird DETA durch Kontakt mit Metallpulver (s. Abschnitt 2.1.5) modifiziert, um die Wechselwirkung Amin-Metalloberfläche ohne Konkurrenz durch die Vernetzung untersuchen zu können. Dabei wird im Unterschied zu [75] ein gleichzeitiger Kontakt mit Luftfeuchtigkeit vermieden.

Dazu werden 1,5 ml DETA und 0,6 g Metallpulver unter Argon in ein Mikrozentrifugenröhrchen<sup>5</sup> gegeben, das anschließend verschlossen wird. Diese Mischung wird dann während 15 Minuten im Ultraschallbad geschüttelt und anschließend 15 Minuten zentrifugiert, um das modifizierte DETA ohne Metallpartikel entnehmen und mit IR-ATR- (s. Abschnitt 9.1.1.2) und UV/Vis-Spektroskopie (s. Abschnitt 9.1.5) untersuchen zu können.

Zudem werden modifizierte Bulkproben hergestellt, indem bei der Ansatzpräparation das reine DETA durch dieses vorbehandelte Amin ersetzt wird. Die weitere Herstellung durch Abguss in PTFE-Formen erfolgt wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Solche modifizierten Bulkproben sollen die Verhältnisse in einer EP-Metall-Interphase nachstellen, die wegen ihrer geringen Ausdehnung nicht direkt mittels DSC untersucht werden kann. Modifizierte Bulkproben haben dagegen eine ausreichende Masse für DSC-Messungen. Zusätzlich werden sie an vier unterschiedlichen Stellen mit mindestens 200 µm Abstand untereinander mit IR-ATR-Mikrospektroskopie untersucht (s. Abschnitt 2.2.3). So wird überprüft, ob der Metallkontakt die Vernetzung und die chemische Struktur des Epoxids beeinflusst.

#### *Messbedingungen IR-ATR-Spektroskopie*

Messgerät: Biorad Excalibur Series FTS3000 FTIR-Spektrometer, Software: Win-IR Pro 3.4, Detektor: MCT, Strahlteiler: KBr, ATR-Kristall: ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, p-Polarisation, Probenumgebung: getrocknete Luft, Scanzahl: 300, Scanbereich: 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, Auflösung: 4 cm<sup>-1</sup>, Apertur: 2 mm, Scangeschwindigkeit: 20 kHz, Apodisation: Norton-Beer Medium, Zero Filling Factor: 8.

#### *Messbedingungen UV/Vis-Spektroskopie*

Messgerät: Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis-Spektrometer, Probenumgebung: Laborluft, Küvetten: Quarzglas, durchstrahlter Weg: 10 mm, Spektralbereich: 200 - 1100 nm, Auflösung: 1 nm.

### **2.3.4 Bulk und Cu-modifizierter Bulk – NIR-Spektroskopie**

Mit NIR-Messungen soll zum einen untersucht werden, welche funktionellen Gruppen nach der RT- und Nachvernetzung im Netzwerk vorliegen. Abhängig vom DETA-Gehalt sollen insbesondere primäre und sekundäre Amine nachgewiesen werden, um zu klären, welche funktionellen Gruppen während der Alterung umgesetzt werden können. Zum anderen wird die Reaktionskinetik von Cu-modifiziertem Bulk mit nicht modifiziertem Bulk verglichen, um den Einfluss des Metalls auf die Vernetzung in der Interphase zu überprüfen.

NIR-Messungen erfolgen wegen der geringen Absorption von Ober- und Kombinationschwingungen in Transmission (s. Anhang 9.1.1.1). Dazu wird der zu untersuchende flüssige EP-Ansatz in eine Küvette gefüllt, die aus 2 verklebten, NIR-transparenten Glas-Objektträgern im Abstand von 500 µm besteht. Aus der Referenzmessung an der leeren Küvette und der anschließenden Probenmessung an der gefüllten Küvette erhält man durch Division der resultierenden Einkanalspektren das Transmissionsspektrum der Probe.

<sup>5</sup> VWR, Mikrozentrifugenröhrchen, Natur, 2ml, graduiert

Zur Verfolgung der Reaktionskinetik im Bulk und im Cu-modifizierten Bulk werden während der RT-Vernetzung über 72 Stunden regelmäßig Spektren gemessen. Zum Nachweis von Aminogruppen in Abhängigkeit vom DETA-Gehalt werden die Proben erst nach der RT-Vernetzung in der Küvette untersucht. Zusätzlich werden die Proben nachvernetzt (1 h 120 °C in Ar) und erneut gemessen.

### *Messbedingungen*

Messgerät: Bruker IFS 66v/s FTIR-Spektrometer, Software: OPUS 6.0, Detektor: InSb, Strahlteiler: CaF<sub>2</sub>, Probenumgebung: getrocknete Luft, Scanzahl: 500, Scanbereich: 12000-4000 cm<sup>-1</sup>, Auflösung: 4 cm<sup>-1</sup>, Apertur: 1,5 mm, Scangeschwindigkeit: 20 kHz, Apodisation: Blackman-Harris 3-Term, Zero Filling Factor: 4.

Kinetikmessungen: Dauer einer Messung: 265 s; Anzahl und Abstand zwischen den Messungen: 20 · 7,5 min, 12 · 15 min, 36 · 30 min, 48 · 60 min; Gesamtdauer: 72 h.

### **2.3.5 Gravimetrie**

Während aller Alterungsuntersuchungen werden jeweils drei gleiche Bulkproben im DSC-Format als Referenzen mit den übrigen Proben gealtert und regelmäßig gewogen (Perkin Elmer AD-4 Autobalance), um die ihre relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  bezogen auf die ursprüngliche Masse  $m_0$  vor der Alterung zu bestimmen:

$$\Delta m_{rel}(t_{age}) = \frac{m(t_{age}) - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2-6)$$

Aus den Werten der drei Proben des gleichem Vernetzungszustands und des gleichen Härtergehalts werden die mittlere relative Massenänderung und ihre Standardabweichung berechnet.

### **2.3.6 Dünne EP-Filme auf Metallsubstraten und freitragende EP-Filme – DSC**

Neben den Bulkproben und den modifizierten Bulkproben werden dünne EP-Filme (Dicke: 5 µm – 100 µm) auf Metallsubstraten hergestellt und mit DSC untersucht, um die Ausdehnung der Interphase abschätzen zu können. Da DSC-Messungen über das gesamte Probenvolumen integrieren, werden verschiedene Schichtdicken gewählt, so dass die Interphase in dünnen Schichten einen messbaren Beitrag zu den Volumeneigenschaften liefern könnte. Da aber eine Probenmasse von mindestens einem Gramm für die DSC nötig ist, sind keine beliebig dünnen Schichten möglich. Deshalb werden auch modifizierte Bulkproben (s. Abschnitt 2.3.3) untersucht, um zu prüfen, ob das Metall die Vernetzung grundsätzlich beeinflusst.

Als Substrate dienen Al- und Cu-Aufdampfschichten auf Si-Wafern mit einer Au-Trennschicht, die ein einfaches Ablösen der vernetzten Proben erlaubt (s. Abschnitt 2.1.4).

Für 100 µm dicke Filme wird der EP-Ansatz im Handschuhkasten unter getrockneter Luft in eine gelochte PTFE-Folie (Lochdurchmesser: 3 mm, Foliendicke: 100 µm) gegossen, die auf dem Metallsubstrat aufliegt. Anschließend wird der Ansatz mit einem Gewicht abgedeckt, auf

das eine PTFE-Folie aufgeklebt ist. Das Gewicht drückt den Spacer an das Substrat an und sorgt so für eine reproduzierbare EP-Schichtdicke. Nach 72 h RT-Vernetzung lassen sich die etwa 3 mg schweren Proben mit einem Skalpell abheben.

Für dünnere Schichten wird der Ansatz auf den bedampften Wafer gegossen und ohne Spacer mit einer PTFE-Folie und einem Gewicht (3 kg) abgedeckt. Die so hergestellten Schichten werden mit dem Skalpell vom Wafer abgehoben. Sie sind 5 – 10  $\mu\text{m}$  dick. Da die Masse einer einzelnen Probe zu gering für eine DSC-Messung ist, werden mehrere Proben aufeinander gelegt und gleichzeitig gemessen.

Um die Dicke jeder Probe zu bestimmen, wird die Gesamtdicke von Epoxid, Metall und Siliziumwafer mit einer digitalen Bügelmessschraube (Mitutoyo) gemessen. Dann wird das Epoxid mit dem Metallfilm entfernt und der Siliziumwafer vermessen. Die Dicke der Epoxidschicht entspricht der Differenz der beiden Messwerte, da die Metallschicht vernachlässigbar dünn ist.

Neben dünnen Filmen auf Metallsubstraten werden auch freitragende, 100  $\mu\text{m}$  dicke EP-Filme hergestellt. Dazu wird der gelochte PTFE-Spacer nicht auf den bedampften Wafer, sondern auf eine PTFE-Folie aufgelegt, die wiederum auf einer Glasplatte liegt. Dann verläuft der Abguss wie oben beschrieben. Die freitragenden Filme werden vergleichend zu Bulkproben gealtert und mit DSC gemessen. Dadurch soll überprüft werden, wie die chemische Alterung im Oberflächenbereich die physikalische Alterung des gesamten Volumens überlagert oder verändert.

### 2.3.7 DETA-Spincoating-Schichten – ERAS

DETA wird als Schicht auf verschiedene Metallsubstrate nach unterschiedlichen Kontaktzeiten durch Spincoating aufgebracht, um die Wechselwirkung zwischen DETA und den Metalloberflächen mit IR-ERAS zu untersuchen (s. Abschnitt 9.1.1.4). Als Substrate dienen Metallaufdampfschichten auf Silizium-Wafern (s. Abschnitt 2.1.4).

Das Spincoating (Rotationsbeschichtung) findet in einem mit  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -armer Luft gespülten Handschuhkasten statt. Das DETA wird auf das Substrat aufpipettiert, das mittels Unterdruck auf dem Probenhalter fixiert ist. Nach der gewählten Kontaktzeit (0 min, 15 min, 60 min) wird das überschüssige DETA bei 10.000 U/min während 5 s abgeschleudert. Die resultierende Schicht wird umgehend mit ERAS untersucht. Dazu wird die Probe noch im Handschuhkasten in einen verschließbaren IR-Probenhalter eingespannt. Er schützt die Probe während des Transports in das Spektrometer vor dem Einfluss von feuchter Laborluft.

Zur Interpretation der Dünnschichtspektren werden ATR-Spektren von DETA herangezogen. Ein direkter Vergleich von ATR-Spektren mit ERA-Spektren ist jedoch nicht möglich (s. Abschnitt 9.1.1.5). Deshalb wird Spektrenrechnung eingesetzt. Die Vorgehensweise wird im Folgenden nur knapp geschildert. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [19].

Aus ATR-Spektren wird die optische Funktion der untersuchten Substanz im Bulk bestimmt (spektrale Rückrechnung). Zusammen mit den optischen Funktionen der Metallsubstrate und ihrer Oxide lassen sich damit ERA-Spektren der Substanz mit Bulkeigenschaften berechnen (spektrale Vorwärtsrechnung). Solche Spektren würde man messen, wenn es keine chemischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Dünnschicht und dem Substrat gäbe. Diese bulkartigen Dünnschichtspektren werden mit den tatsächlich gemessenen ERA-Spektren verglichen, um Abweichungen der Dünnschichtproben vom Bulkverhalten zu erfassen.

Mit Hilfe der optischen Funktion von DETA aus [19] werden bulkartige ERA-Spektren von DETA-Schichten auf Metallen simuliert, um damit Wechselwirkungen zwischen DETA und Metallsubstraten in Dünnschichten vergleichend diskutieren zu können. Dazu wird die Software SCOUT 2 eingesetzt [76].

### *Messbedingungen*

Messgerät: Biorad Excalibur Series FTS3000 FTIR-Spektrometer, Software: OPUS 6.0, Detektor: MCT, Strahlteiler: KBr, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation, Probenumgebung: getrocknete Luft, Scanzahl: 300, Scanbereich: 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , Auflösung: 4  $\text{cm}^{-1}$ , Apertur: 2 mm, Scangeschwindigkeit: 20 kHz, Apodisation: Norton-Beer Medium, Zero Filling Factor: 8.

## **2.4 Alterungsbedingungen**

Im Gegensatz zur natürlichen Alterung von Klebungen unter schwankenden Anwendungsbedingungen werden die Proben in dieser Arbeit unter zeitlich konstanten, definierten Bedingungen künstlich gealtert. Dadurch sind die Versuche einerseits gut reproduzierbar, andererseits sind die Ergebnisse leichter interpretierbar. Die gewählten Alterungsbedingungen orientieren sich an der Literatur [19, 77-85], so dass die Ergebnisse vergleichend diskutiert werden können. Insgesamt werden drei Alterungsregimes verwendet:

- Alterung in getrockneter Luft (Taupunkt: -70 °C) bei 120 °C („TL120“)
- Alterung in getrockneter Luft (Taupunkt: -70 °C) bei 60 °C („TL60“)
- Alterung in feuchter Luft (relative Luftfeuchtigkeit: 90%) bei 60 °C („FL60“)

Durch die Wahl von zwei Temperaturen bei getrockneter Luft soll der Einfluss von Sauerstoff auf die Alterung und die Abhängigkeit der Alterungsprozesse von der Temperatur untersucht werden. Insbesondere stellt sich die Frage, ob eine Temperaturerhöhung die Alterungsprozesse lediglich beschleunigt, ob sich die Ausprägung der Mechanismen verändert oder ob gar andere Mechanismen aktiviert werden, die eine Übertragung der Effekte auf mildere Anwendungsbedingungen unmöglich machen.

Durch die Alterung unter feuchter und getrockneter Luft bei derselben Temperatur sollen die Einflüsse von Wasser und Sauerstoff auf die Alterung unterschieden werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass der Wassereinfluss in getrockneter Luft vernachlässigt werden kann.

Echte trockene Bedingungen lassen sich unter experimentellen Bedingungen jedoch nicht aufrechterhalten. Stattdessen werden möglichst „trockene“ Bedingungen mit Hilfe von getrockneter Luft mit geringem Wassergehalt eingestellt, deren Taupunkt bei  $-70\text{ °C}$  liegt. Folglich muss abgeschätzt werden, wie stark das darin enthaltene Wasser mit den Proben wechselwirkt und wie stark sich der Wassereinfluss unter den feuchten und trockenen Alterungsbedingungen unterscheidet.

Entscheidend für die Wechselwirkung des atmosphärischen Wassers mit den Proben ist sein chemisches Potential  $\mu_{H_2O}$  unter den gewählten Alterungsbedingungen, denn Unterschiede im chemischen Potential sind die thermodynamische Triebkraft für Prozesse wie Wasseraufnahme, Diffusion und auch für chemische Wechselwirkungen.  $\mu_{H_2O}$  hängt von der absoluten Temperatur  $T$  und von der Aktivität  $a$  des Wassers ab:

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0(p, T) + RT \ln a_{H_2O} \quad (2-7)$$

$R = 8,314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  ist die ideale Gaskonstante.  $\mu_{H_2O}^0(p, T)$  bezeichnet das chemische Potential von reinem Wasserdampf. Es hängt vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  ab. Unter den gewählten Alterungsbedingungen bleibt der Druck konstant bei Atmosphärendruck, es gilt also näherungsweise  $p = p^0 = 1013,25\text{ hPa}$  (Standarddruck). Dagegen weicht die Temperatur von der Standardtemperatur  $T^0 = 298,15\text{ K}$  ( $25\text{ °C}$ ) ab. Die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{H_2O}^0(p, T)$  wird durch eine lineare Annäherung berücksichtigt:

$$\mu_{H_2O}^0(p^0, T) = \mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) + \alpha \cdot (T - T^0) \quad (2-8)$$

mit  $\mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) = -228,59\text{ kJ/mol}$  (gasförmig),  $\alpha = -188,72\text{ J/mol}$  [86].

Gasgemische verhalten sich bei niedrigem Druck und hoher Temperatur annähernd ideal. Unter der Annahme, dass diese Bedingungen hinreichend erfüllt sind, lässt sich die Aktivität mit  $a_{H_2O} = a_{H_2O}^{ideal} = p_{H_2O}/p^0$  beschreiben. Mit dem Partialdruck  $p_{H_2O}$  und dem Standarddruck  $p^0 = 1013,25\text{ hPa}$  gilt dann:

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) + \alpha \cdot (T - T^0) + RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p^0} \quad (2-9)$$

Unter trockenen Alterungsbedingungen wird  $p_{H_2O}$  von der getrockneten Luft bestimmt. Ihr Taupunkt liegt bei  $-70\text{ °C}$ , also herrscht bei  $-70\text{ °C}$  Sättigungsdampfdruck. Folglich ist unter trockenen Alterungsbedingungen  $p_{H_2O} = p_{H_2O}^{Sätt}(-70\text{ °C}) = 0,51948\text{ Pa}$  [87].

Unter feuchten Bedingungen wird eine definierte relative Luftfeuchtigkeit von 90 % eingestellt. Die relative Luftfeuchtigkeit  $rF$  ist das prozentuale Verhältnis zwischen dem momenta-



nen Wasserdampfdruck  $p_{H_2O}$  und dem Sättigungswasserdampfdruck  $p_{H_2O}^{Sätt}$  [88] (s. Tabelle 2-6):

$$rF = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{Sätt}} \cdot 100 \% \quad (2-10)$$

Unter feuchten Bedingungen ist also  $p_{H_2O} = 90\% \cdot p_{H_2O}^{Sätt}(60\text{ °C}) = 179,40\text{ Pa}$ . Mit den Alterungstemperaturen  $T$  und den herrschenden Wasserdampfdrücken  $p_{H_2O}$  lassen sich für die drei gewählten Alterungsbedingungen die chemische Potentiale  $\mu_{H_2O}$  berechnen.

Als zusätzliches Feuchtemaß wird neben der relativen auch die absolute Luftfeuchtigkeit  $\rho_{H_2O}$  berechnet. Sie gibt die Dampfdichte oder –konzentration an, also die Wasserdampfmasse in einem bestimmten Luftvolumen, und ist somit ein Maß für die Wassermenge, die während der Alterung auf die Proben einwirken kann. Mit der spezifischen Gaskonstante des Wassers  $R_{H_2O} = 461,52\text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  gilt [88]:

$$\rho_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{ges}} = \frac{p_{H_2O}}{R_{H_2O} \cdot T} \quad (2-11)$$

Sättigungsdampfdruck  $p_{H_2O}^{Sätt}$  [87], Partialdruck  $p_{H_2O}$ , relative bzw. absolute Luftfeuchtigkeit  $rF$  bzw.  $\rho_{H_2O}$  und das chemische Potential  $\mu_{H_2O}$  sind für die drei gewählten Alterungsbedingungen in Tabelle 2-6 zusammengefasst. Als Referenz sind die Werte für Laborbedingungen bei 25 °C und 50 % rF angegeben.

Tabelle 2-6. Sättigungsdampfdruck  $p_{H_2O}^{Sätt}$ , Partialdruck  $p_{H_2O}$ , relative bzw. absolute Luftfeuchtigkeit  $rF$  bzw.  $\rho_{H_2O}$  und chemisches Potential  $\mu_{H_2O}$  in Abhängigkeit von den Alterungsbedingungen

Alterungsregime	$T$ (K)	$p_{H_2O}^{Sätt}$ (Pa)	$p_{H_2O}$ (Pa)	$rF$ (%)	$\rho_{H_2O}$ (g/m <sup>3</sup> )	$\mu_{H_2O}$ (J/mol)
TL120	393,15	$1,99 \cdot 10^5$	0,51948	0,00026	$2,863 \cdot 10^{-3}$	-286,33
TL60	333,15	199,3309	0,51948	0,26	$3,379 \cdot 10^{-3}$	-268,93
FL60	333,15	199,3309	179,4	90	1,167	-244,30
25 °C, 50 % rF	298,15	31,6874	15,84	50	0,1151	-250,31

Während sich unter den beiden trockenen Alterungsbedingungen die relativen Luftfeuchtigkeiten deutlich unterscheiden, liegen die absoluten Luftfeuchtigkeiten in der gleichen Größenordnung. Beide trockenen Alterungsbedingungen sind also bezüglich der Wasserkonzentration vergleichbar. Das chemische Potential des Wassers liegt unter beiden Bedingungen weit unter dem Referenzwert für Laborbedingungen.

In der feuchten Luft liegen die relative und die absolute Luftfeuchte um drei Größenordnungen über den Werten unter trockenen Bedingungen. Zudem ist das chemische Potential des Wassers in der feuchten Luft deutlich höher als in der getrockneten Luft: Es liegt auch über dem Referenzwert für Laborbedingungen. Dadurch sind in feuchter Luft höhere thermodynamische Triebkräfte für eine Wasseraufnahme des Epoxids zu erwarten als in getrockneter Luft. Steigen dadurch die Wasserkonzentration und damit die Aktivität des Wassers  $a_{H_2O}^{EP}$  im Epoxid, steigen nach (2-7) auch das chemische Potential des Wassers  $\mu_{H_2O}^{EP}$  im Epoxid und folglich auch die Triebkräfte für chemische Wechselwirkungen zwischen dem aufgenommenen Wasser und dem Polymer. Daher ist unter feuchten Alterungsbedingungen ein stärkerer Einfluss des Wassers auf die Alterung der Proben zu erwarten.

Allerdings ist  $\mu_{H_2O}^{EP}$  unbekannt. Aus diesem Grund kann nicht eindeutig vorhergesagt werden, ob die Alterungsbedingungen trocken genug ( $\mu_{H_2O}^{TL} < \mu_{H_2O}^{EP}$ ) bzw. feucht genug ( $\mu_{H_2O}^{FL} > \mu_{H_2O}^{EP}$ ) gewählt sind, so dass es zu keiner bzw. zu einer signifikanten Wasseraufnahme und Wechselwirkung im Netzwerk kommt. Dies lässt sich jedoch experimentell anhand der Wasseraufnahme überprüfen. Sie wird in dieser Arbeit daher gravimetrisch verfolgt.

#### 2.4.1 Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Die Proben lagern auf einer Präzisionsheizplatte (Präzitherm PZ 28-2 SR, Harry Gestigkeit GmbH) bei  $(120 \pm 0,5)$  °C. Zwischen den Proben und der Heizplatte befindet sich eine PTFE-Folie, um ein Ankleben und eine Wechselwirkung der Proben mit der Aluminiumoberfläche zu vermeiden. Die Heizplatte ist mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Der Probenraum wird mit getrockneter Luft gespült (Taupunkt: -70 °C, Volumenstrom: 500 l/h).

#### 2.4.2 Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

Die Proben werden in einem Ofen bei  $(60 \pm 1)$  °C gelagert, der mit getrockneter Luft gespült wird (Taupunkt: -70 °C, Volumenstrom: 20 l/h). Die  $\mu$ -ATR-Proben stehen voneinander durch Gummibänder separiert mit der zu untersuchenden Seite nach oben in einem Probenhalter aus POM (Abbildung 2-15). Seine Füße aus PP-Schrauben mit einem PVC-Zylinder als Abstandshalter erlauben es, mehrere Halter mit einem ausreichenden Abstand zu stapeln, ohne dass die Proben sich berühren. Dadurch werden sie gut mit getrockneter Luft umspült. Die Bulkproben für DSC-Messungen und die Referenzen für die Wägung werden in getrennten PS-Kästchen gelagert.



Abbildung 2-15. Probenhalter aus POM für die Alterung von Keilproben

### 2.4.3 Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60)

Zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit von 90 % r.F. wird in einem Exsikkator eine gesättigte wässrige  $\text{KNO}_3$ -Salzlösung angesetzt [81, 89]. Der geschlossene Exsikkator selbst steht in einem Ofen bei  $(60 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . In der Luft über der Salzlösung stellt sich dann der Gleichgewichtsdampfdruck von 90 % r.F. ein. In dieser Atmosphäre werden die Proben gelagert. Wie in getrockneter Luft werden die  $\mu$ -ATR-Proben stehend und getrennt in einem POM-Probenhalter gelagert, während die DSC-Proben und die Referenzen für die Wägung in PS-Kästchen liegen.



### 3 EP-Bulk nach RT- und nach Nachvernetzung

Ausgangspunkt aller Untersuchungen ist der RT- oder der nachvernetzte Zustand des EP-Bulks. Einerseits sind dies die Ausgangszustände der Alterung, auf die die weitere Entwicklung bezogen wird. Andererseits dienen sie als Referenz für die Untersuchungen des Metallinflusses in der Interphase, die sich gerade dadurch auszeichnet, dass ihre Eigenschaften vom Bulk abweichen.

In diesem Kapitel werden IR-spektroskopische, kalorimetrische und rasterkraftmikroskopische Messungen am Bulk mit verschiedenen Härtergehalten vorgestellt. Damit soll die chemische und morphologische Strukturbildung in Abhängigkeit von der Stöchiometrie erfasst werden. Die verwendeten Auswertetechniken werden ausführlich präsentiert. Auf sie wird bei den Untersuchungen der Interphase und der Alterung zurückgegriffen.

Zunächst wird der Stand des Wissens zur Vernetzung und Strukturbildung in Epoxiden insbesondere mit aminischen Härtern erörtert.

#### 3.1 Vernetzung und Strukturbildung in Epoxiden

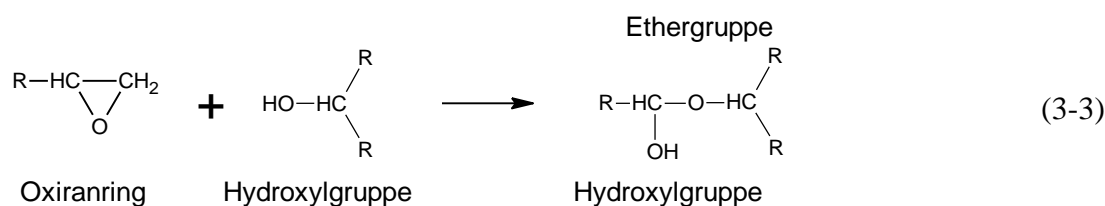
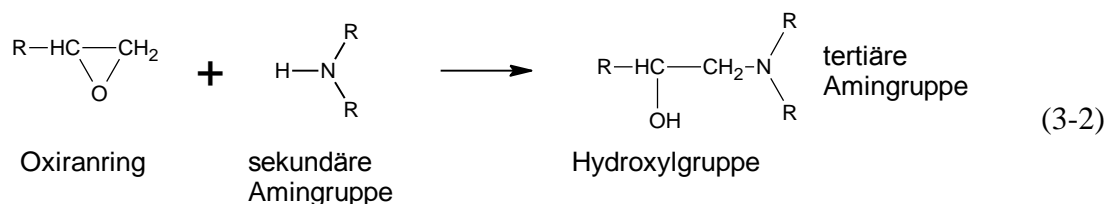
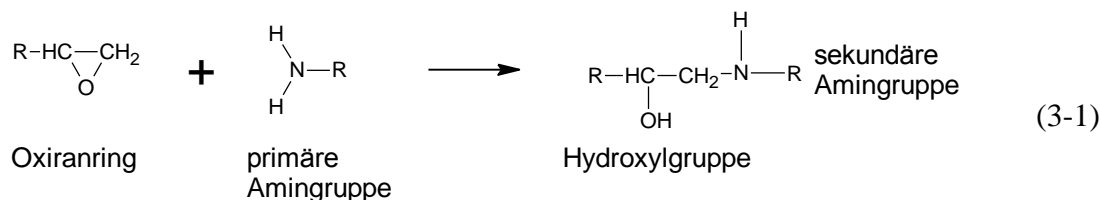
DGEBA und DETA bilden ein RT-aushärtendes Zweikomponentensystem aus der Klasse der weit verbreiteten, aminisch vernetzenden Epoxide. Beide Komponenten reagieren in einer Polyaddition zu einem dreidimensionalen, duromeren Netzwerk. Die wesentlichen Aspekte der Netzwerkbildung von Epoxiden werden im Folgenden vorgestellt. Weitere Informationen finden sich in [40-42, 90].

##### 3.1.1 Chemische Vernetzung

Ausgangspunkt der Vernetzung von Epoxiden ist die Öffnung des Oxiranrings, die entweder durch einen nukleophilen Angriff auf eines der beiden Kohlenstoffatome des Oxiranrings oder durch einen elektrophilen Angriff auf das Sauerstoffatom erfolgt. Härter wie das DETA tragen reaktive Wasserstoffatome, die sich an den Ringsauerstoff anlagern und den Ring öffnen können. Dabei bildet sich eine Hydroxylgruppe. Der Rest des Härtermoleküls lagert sich an der frei werdenden Bindung des wasserstoffärmsten Ringkohlenstoffs an. Nach diesem Mechanismus der nukleophilen Substitution können nicht nur Aminogruppen, sondern auch die Hydroxylgruppen reagieren, die durch die Ringöffnung gebildet werden. Daher können auch unterstöchiometrische Harz-Härter-Mischungen unter günstigen Reaktionsbedingungen vollständig ausreagieren.

Damit der Härter mit dem difunktionellen DGEBA ein Netzwerk ausbilden kann, muss er mindestens drei reaktive Wasserstoffe tragen, die bei aminischen Härtern in primären und sekundären Aminogruppen vorliegen können. Die Polymerisation erfolgt dann als Polyadditi-

on von Harz- und Härtermolekülen. Dabei laufen in der Regel mehrere konkurrierende Teilreaktionen parallel zueinander ab, aber mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit. Es gibt drei Grundreaktionen der Vernetzung von Epoxiden mit aminischen Härtern:



Die schnellste Teilreaktion ist die Addition primärer Amine nach (3-1), die bei gleicher Konzentration etwa die doppelte Reaktionsgeschwindigkeit von sekundären Aminen aufweisen [91]. Es entsteht eine sekundäre Aminogruppe und eine sekundäre Hydroxylgruppe, also ein linearer Kettenabschnitt. Zu Beginn der Reaktion kommt es demnach hauptsächlich zur Kettenverlängerung, nicht zur Vernetzung.

Mit dem Verbrauch an primären Aminen steigt die Konzentration an sekundären Aminen, so dass ihre Addition nach (3-2) im Laufe der Reaktion zunehmend an Bedeutung gewinnt [91]. Zusätzlich zu den nach (3-1) gebildeten sekundären Aminogruppen kann auch der Härter selbst sekundäre Amine enthalten, wie dies bei DETA der Fall ist. Bei der Addition an einen Epoxidring entstehen eine tertiäre Aminogruppe und eine sekundäre Hydroxylgruppe. Tertiäre Amine sind Netzwerkknoten und können selbst nicht mehr mit Oxiranringen reagieren. Sie werden als „Netzwerkknoten erster Art“ bezeichnet. Erst die Addition sekundärer Amine führt also zur Ausbildung eines Netzwerks.

Die bei Ringöffnung entstandenen Hydroxylgruppen katalysieren ebenso wie Wasser die Addition [92, 93]: Beide können einerseits Wasserstoffbrücken zu primären oder sekundären Aminen ausbilden, die dann die Protonierung des Oxiranrings erleichtern. Besonders aliphati-

sche Amine wie DETA gehen leicht Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser ein. Andererseits schwächen Wasserstoffbrücken zwischen Wasser oder einer Hydroxylgruppe und dem Oxiranring seine C-O-Bindung, so dass er sich leichter öffnet. Auch die entstandenen tertiären Amine katalysieren die Vernetzung [94]. Ihr katalytischer Effekt wird aber als geringer als der von Hydroxylgruppen eingestuft [92]. Die Polyaddition beschleunigt sich also autokatalytisch. Dies wurde auch für das hier verwendete System aus DGEBA und DETA in [19] nachgewiesen.

Darüber hinaus können Hydroxylgruppen selbst nach (3-3) mit Oxiranringen reagieren, da sie ebenso wie Amine reaktive Wasserstoffatome tragen und den Epoxidring öffnen können. Dabei bilden sich wiederum eine Hydroxylgruppe und eine Etherbrücke. Neben sekundären Hydroxylgruppen entstehen dadurch „Netzwerkknoten zweiter Art“. Allerdings ist die Reaktivität von Hydroxylgruppen deutlich geringer als die von Aminen [95]. Daher verläuft die Addition von Oxiran- und Hydroxylgruppen sehr langsam und setzt hohe Temperaturen über 150 °C sowie genügend Zeit voraus [41, 96-98]. In Abwesenheit von Aminen kommt es bei einer Temperatur von 240 °C nach neun Stunden nur zu einem Umsatz von 25 % der Oxiranringe mit stöchiometrisch zugesetztem Octadecylalkohol [99]. Tertiären Aminen wurde ein katalytischer Einfluss auf diese Etherbildung zugeschrieben [42]. Allerdings wurden die zugrunde liegenden Untersuchungen oft mit mobilen, niedermolekularen Modellsubstanzen in der flüssigen Phase durchgeführt, während tertiäre Amine als Netzwerkknoten sowohl sterisch behindert als auch immobil sind. Andere Arbeiten stufen daher sowohl ihre katalytische Wirkung auf die Etherbildung als auch die Etherbildung selbst als unbedeutend für die aminische Aushärtung von Epoxidsystemen ein, wenn genügend Amine für einen vollständigen Epoxidumsatz vorliegen [90, 92, 98]. Sie kann aber bei Aminmangel eine Rolle spielen [90, 97].

Die radikalische Homopolymerisation von Oxiranringen läuft ebenfalls nur bei hohen Temperaturen ( $T > 150$  °C) ab. Sie wird bei ausreichender Verfügbarkeit anderer Reaktionspartner und bei niedrigeren Vernetzungstemperaturen als irrelevant eingestuft [90, 99, 100].

Für die vorliegende Arbeit leiten sich aus der vorausgehenden Betrachtung folgende Schlussfolgerungen und Fragen ab:

Bei ausreichendem DETA-Gehalt dominiert die Polyaddition von Aminen an Oxiranringe des DGEBA die Vernetzung des Systems sowohl während der Raumtemperaturvernetzung als auch während der Nachvernetzung. Es bleibt aber offen, bei welchem Vernetzungsgrad die Reaktion bei Raumtemperatur chemisch einfriert. Welche funktionellen Gruppen verbleiben dann im Netzwerk, die während der Alterung umgesetzt werden können? Werden insbesondere die primären Aminogruppen wegen ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit auch bei hohen Aminüberschüssen vollständig zu sekundären Aminen umgewandelt? Die gleichen Fragen stellen sich für den nachvernetzten Zustand.

Bei unterstöchiometrischen Ansätzen sollte die RT-Vernetzung ebenfalls nur durch Aminreaktionen erfolgen. Während der Nachvernetzung werden aber alle Amine abreagieren.

Werden dann weitere Oxiranringe durch Hydroxylgruppen geöffnet und Etherbrücken gebildet?

Diese Fragen sollen mit IR-spektroskopischen Untersuchungen beantwortet werden.

### 3.1.2 Chemische Verglasung und Strukturrelaxation

Während der chemischen Vernetzung bleiben die gebildeten Moleküle wegen der Multifunktionalität der Monomere reaktionsfähig. Sie wachsen durch Anbinden weiterer Monomere und durch Verknüpfung miteinander weiter und bilden immer längere Ketten, aber auch Netzwerkknoten und Seitenketten, so dass verzweigte, wachsende Oligomere entstehen. In diesem Anfangsstadium bestimmen die Geschwindigkeitskonstanten der Vernetzungsreaktionen den Reaktionsfortschritt: Die Vernetzung ist chemisch kontrolliert. Die Molmassenverteilung im Reaktionsgemisch aus Monomeren und Oligomeren ist breit und ändert sich ständig, bis sich das wachsende Netzwerk durch das gesamte Reaktionsgefäß erstreckt (Gelpunkt<sup>6</sup>). Im weiteren Verlauf der Vernetzung steigt die Anzahl der Netzwerkknoten, so dass die Beweglichkeit einzelner Moleküle und Netzwerkbögen abnimmt. Gleichzeitig nimmt das freie Volumen um die Moleküle ab, das für kooperative Bewegungen von Molekülsegmenten nötig ist [101]. Daher kann es im Lauf der Reaktion zum Glasübergang kommen, bei dem die kooperative Bewegungen der Netzwerkbögen „einfrieren“ und das System vom viskoelastischen in den verglasten Zustand übergeht [102]. Wegen der chemischen Induzierung durch die Vernetzung spricht man vom chemischen Glasübergang.

Während der Verglasung sinken die Beweglichkeit der Moleküle und mit der Zahl der Freiheitsgrade auch die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der Probe [74]. Der Glasübergang ist daher durch eine charakteristische  $c_p$ -Stufe gekennzeichnet. Ihre Höhe entspricht der Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$ . Das System DGEBA-DETA im Massenverhältnis 100 : 14 verglast bei RT über einen Zeitraum von 2 h zwischen 200 min und 320 min nach dem Mischen der Komponenten [80].

Mit der Verglasung ändern sich nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch das Diffusionsverhalten im Netzwerk. Translatorische Diffusion von Monomeren und kleinen Molekülen und rotatorische Diffusion von Kettenenden und Seitengruppen werden so stark eingeschränkt, dass die Diffusion der Reaktionspartner zueinander zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der weiteren Reaktion wird: die Vernetzung ist von nun an diffusionskontrolliert [103]. Im Vergleich zum viskoelastischen Zustand läuft sie stark verlangsamt weiter und hemmt sich durch die stetige Zunahme der Netzwerkdichte zunehmend selbst, bis sie praktisch zum Erliegen kommt. Bei Raumtemperatur vernetzt das System DGEBA-DETA im Massenverhältnis 100 : 14 innerhalb von 48 h nur bis zu einem Epoxidumsatz von ca. 67 %

---

<sup>6</sup> Am Gelpunkt divergiert die Viskosität des Reaktionsgemisches. Messtechnisch kann der Gelpunkt aber nur ungenau bestimmt werden, und hat keine unmittelbaren Auswirkungen auf die Vernetzung. Er wird daher in dieser Arbeit nicht ausgewertet.



( $\mu$ -ATR) und erreicht eine Glasübergangstemperatur  $T_g = 55,5 \pm 0,1$  °C (DSC) [80]. Der Netzwerkaufbau bleibt also unvollständig<sup>7</sup>.

Wenn das System verglast (Vernetzungstemperatur  $T_c = T_g$ ), kann es kein thermodynamisches Gleichgewicht mehr erreichen, da strukturelle Relaxationsprozesse wegen der reduzierten kooperativen Beweglichkeit langsamer ablaufen als die chemische Vernetzung, die die Gleichgewichtslage fortlaufend ändert. Dennoch lagern sich auch im Glaszustand Ketten so um, dass freies Volumen abgebaut wird. Es entstehen nahgeordnete Bereiche mit einer erhöhten Packungsdichte der Molekülsegmente; in ihnen steigen die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, so dass nicht nur das freie Volumen, sondern auch die Enthalpie abnimmt [104, 105]. Man spricht daher von einer Enthalpie- oder Strukturrelaxation<sup>8</sup>. Sie setzt unmittelbar nach der Verglasung ein, wenn  $T_g$  nur leicht über  $T_c$  liegt. Steigen die Vernetzungsdichte und damit  $T_g$  weiter, so wird sie zunehmend behindert [105]. Wird das System später in der DSC aufgeheizt, muss eine zusätzliche Wärmemenge zugeführt werden, um die nahgeordneten Bereiche aufzulösen. Dies führt zu einem Enthalpietardationspeak, der das Hochtemperaturrende des Glasübergangs überlagert [104, 105]. Im System DGEBA-DETA 100 : 14 tritt erstmalig nach 250 min ein Enthalpietardationspeak auf, also noch während der Verglasung; er wächst mit zunehmender Weitervernetzung im Glaszustand [80].

Erhöht man die Vernetzungstemperatur  $T_c$  über  $T_g$ , wechselt das System wieder in den viskoelastischen Zustand, der einerseits eine Gleichgewichtseinstellung ermöglicht und so die reversiblen Effekte der Strukturrelaxation auslöscht. Andererseits schreitet die Vernetzung chemisch kontrolliert fort, bis die Vernetzung entweder erneut chemisch einfriert oder aus Mangel an Reaktionspartnern endet. Dann ist das Netzwerk vollständig aufgebaut und die höchstmögliche Glasübergangstemperatur  $T_{g,\infty}$  erreicht. Zur vollständigen Aushärtung werden Epoxidnetzwerke häufig bei erhöhter Temperatur nachvernetzt. Für das System DGEBA-DETA wird oft eine Nachvernetzungstemperatur von 120 °C verwendet [16, 18, 19, 39, 75, 79, 80, 83, 106].

$T_{g,\infty}$  hängt stark von den eingesetzten Harz- und Härter-Komponenten ab. Kurzkettige, aliphatische Ethylamine wie DETA führen zu engmaschigen Netzwerken [40]. Für das System DGEBA-DETA im Massenverhältnis 100 : 14 liegt  $T_{g,\infty}$  bei 132 °C [80].

Zusätzlich ist  $T_{g,\infty}$  stark vom Mischungsverhältnis von Harz und Härter abhängig: Im stöchiometrischen Verhältnis, bei dem für jeden Oxiranring ein Reaktionspartner zur Verfügung

---

<sup>7</sup> Daher muss die Vernetzungstemperatur  $T_c$  in der Praxis so gewählt werden, dass einerseits innerhalb von technisch sinnvollen Zeiten ein ausreichender Vernetzungsgrad für die geforderte kohäsive Festigkeit erreicht wird. Andererseits muss die Reaktionsgeschwindigkeit klein genug bleiben, um den Klebstoff während einer ausreichend langen „Topfzeit“ verarbeiten zu können.

<sup>8</sup> Oft wird die Strukturrelaxation während der Vernetzung mit „physikalischer Alterung“ gleichgesetzt, die ebenfalls eine Enthalpielaxation im Glaszustand beschreibt (s. Abschnitt 4.1.1). Dies ist jedoch nicht korrekt. Bei der physikalischen Alterung führt eine Temperaturänderung ein chemisch vollständig aufgebautes Polymer ins Ungleichgewicht, hier eine isotherme chemische Vernetzung.

steht, bilden sich die dichtesten Netzwerke mit maximaler Glasübergangstemperatur, während mit zunehmender Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis zunehmend mehr Harz- oder Härtergruppen keinen Reaktionspartner finden [107]. Dies führt zu längeren Kettensegmenten zwischen den Netzwerkknoten und zu losen Seitenketten. Beide steigern die Beweglichkeit des Netzwerks und senken dadurch  $T_{g,\infty}$ . Dies wurde für das vollvernetzte System DGEBA-DETA u.a. in [75] gezeigt. Auch die mechanischen Eigenschaften hängen von der Netzwerkknotendichte ab [107]: Der elastische Modul ist oberhalb von  $T_{g,\infty}$  für die stöchiometrische Zusammensetzung von DGEBA und bis-p-Aminocyclohexylmethan maximal und fällt mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie. Unterhalb von  $T_{g,\infty}$  ist er für die stöchiometrische Zusammensetzung dagegen minimal, da lose Seitenketten und kleine Moleküle das freie Volumen reduzieren und daher antiplastifizierend wirken.

In dieser Arbeit werden RT- und nachvernetzte DGEBA-DETA-Netzwerke mit variierendem Harz-Härter-Verhältnis verwendet. Deshalb werden kalorimetrisch ihre Glasübergangstemperaturen nach RT- und Nachvernetzung untersucht und in Beziehung zum Härtergehalt gesetzt.

### 3.1.3 Inhomogenität des Netzwerks

In technischen Epoxidsystemen enthaltene Additive wie Füllstoffe, Farbpigmente oder Radikalfänger führen grundsätzlich zu einer heterogenen Struktur; in Einkomponentensystemen kann auch der Härter dispergiert als zweite, feste Phase im Harz vorliegen. Bei Zweikomponentensystemen ohne Additive sind solche Heterogenitäten ausgeschlossen. Hier ist entscheidend, ob eine homogene Harz-Härter-Mischung hergestellt werden kann, ob das Reaktionsgemisch im gesamten Verlauf der Vernetzung nicht entmischt und ob die Reaktion zu einer homogenen Netzwerkstruktur führt [108]. Wegen der Komplexität der physikalischen und chemischen Prozesse im sich ständig verändernden Reaktionsgemisch kann auf diese Fragen allerdings keine allgemeingültige Antwort gegeben werden.

Einen ersten Eindruck von der Homogenität eines Polymers liefern seine optischen Eigenschaften. Dichteschwankungen sind mit Schwankungen im Brechungsindex  $n$  verbunden und führen bei ausreichendem  $\Delta n$  zur Lichtstreuung. In opaken Proben sind Dichteschwankungen größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, also  $> 200$  nm, vorhanden; in transparenten Proben sind sie entweder kleiner oder wegen zu geringem  $\Delta n$  nicht sichtbar.

Ethylenamine gelten als schlecht mit Epoxidharzen mischbar, weshalb sie langsam aus dem Ansatz ausschwitzen, was zu klebrigen Oberflächen und weißen Schleiern führt (*blooming, blushing*) [43]. In [109, 110] wird von einer sichtbaren Phasenseparation in mehreren aminisch gehärteten Epoxidsystemen berichtet. Kugelförmige Flöckchen sind regelmäßig und dicht gepackt in einer interstitiellen Flüssigkeit angeordnet, die dem Ausgangsmaterial ähnelt. Die Größe der Flöckchen variiert mit der Vernetzungsgeschwindigkeit und liegt um  $50 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ . In der Oberflächenzone wird ein Eigenschaftsgradient beobachtet, der mehrere  $100 \mu\text{m}$  in den Bulk reicht und der von der Atmosphäre abhängen soll. Diese Beobachtungen

lassen sich jedoch durch die Reaktionen von Aminen mit Wasser und CO<sub>2</sub> aus der Luft erklären [44-48] (s. Abschnitt 2.1.1). Wenn an getrockneter, CO<sub>2</sub>-armer Luft oder an Argon präpariert wird, lässt sich diese atmosphärisch induzierte Phasenseparation an der Oberfläche vollständig unterdrücken [19, 111].

In dieser Arbeit muss solch eine Phasenseparation und ein Eigenschaftsgradient in der Oberflächenzone vermieden werden. Er wäre wegen der mangelnden Kontrolle der Luftfeuchte und des CO<sub>2</sub>-Gehaltes nicht reproduzierbar und würde daher die Bewertung der Alterung an der Oberfläche erschweren. Deshalb wird in dieser Arbeit ausschließlich an getrockneter, CO<sub>2</sub>-armer Luft oder an Argon präpariert.

Auch bei kontrollierter Atmosphäre kann die Probenpräparation die Homogenität der Proben beeinflussen, wenn die Komponenten beispielsweise nur handgerührt und dadurch nicht ausreichend vermischt werden, oder wenn die Reaktionswärme der exothermen Vernetzungsreaktionen wegen zu großer Ansatzmengen nicht effektiv abgeführt werden kann [97]. Beides soll durch die erprobte Präparationsvorschrift vermieden werden.

Neben den genannten sichtbaren Inhomogenitäten wird auch in transparenten Polymeren von Inhomogenitäten im Größenbereich von 10 - 100 nm berichtet, die elektronenmikroskopisch (TEM) an Dünnschnitten oder rasterkraftmikroskopisch (SFM) an Oberflächen nachgewiesen wurden. Die knotenartigen Strukturen, sogenannte Noduli, unterscheiden sich in ihrer Dichte, in ihrem Quellverhalten oder in ihren mechanischen Eigenschaften von der Matrix, in die sie eingebettet sind [80]. Zwei grundsätzliche Mechanismen werden als Ursache von heterogenen Netzwerkstrukturen in der Größenordnung von einigen 10 nm diskutiert [80, 106, 112, 113]:

Einerseits kann eine thermodynamische Entmischungstendenz der Monomere bzw. ihrer Reaktionsprodukte zur Entmischung des Reaktionsansatzes führen. Dadurch variiert die Konzentration der funktionellen Gruppen in den harz- oder härterreichen Phasen lokal. Dies führt zu unterschiedlichen Vernetzungsdichten. Die Entmischung steht jedoch in Konkurrenz zur chemischen Vernetzung, die die Diffusion zunehmend hemmt und die entstandene Entmischungsstruktur schließlich konserviert. Je nach Geschwindigkeit von Entmischung und Vernetzung variieren deshalb die Größe und Verteilung der Inhomogenitäten.

Andererseits können Inhomogenitäten chemisch bedingt sein, wenn verschiedene Reaktionsmechanismen miteinander konkurrieren, z.B. im System DGEBA-DDA. Nach dieser Vorstellung entstehen durch intramolekulare Vernetzung in einem sogenannten Mikrogel hochvernetzte Bereiche, die von einer geringer vernetzten Matrix, der Solphase, umgeben sind und auf ihre Kosten wachsen.

Auch für transparente Epoxidsysteme wird allgemein von einer strukturellen Inhomogenität berichtet [114-116]. Insbesondere die Inkompatibilität der Komponenten soll zu einer Entmischungstendenz führen [97, 110]. Auch ein Überschuss von Harz oder Härter wird als Ursache der Heterogenität vermutet [112]. Eine nodulare Mikrostruktur wird mit TEM [106] und SFM [71, 80, 111, 117-127] beobachtet. Die Noduli werden als Bereiche hoher Netz-

werkdichte in einer geringer vernetzten Matrix gedeutet. Mit Kleinwinkelneutronenstreuung lässt sich zeigen, dass die Mikrostruktur des Epoxids tatsächlich von Domänen aus stärker und schwächer vernetzten Bereichen gebildet wird, da sie unterschiedlich viel deuteriertes Aceton aufnehmen [111]. Als mögliche Ursache der Noduli wird eine Mikrogelbildung diskutiert, die auf die Aggregation von Oligomeren wegen Wasserstoffbrückenbindungen ihrer Hydroxylgruppen zurückgehen soll [97]. Folgende Einflüsse auf die nodulare Mikrostruktur in Epoxiden werden genannt.

In einem System aus DGEBA und dem aminischen Härter 4,4'-Methyldianilin steigen mit dem Härterüberschuss der Zusammenhang der weichen Matrix und die Nodulgröße auf 100 nm [117]. Gleichzeitig steigt die Bruchzähigkeit durch eine höhere Energieabsorption der weichen Phase, während  $T_g$  sinkt [117]. Ein Härtermangel führt ebenfalls zu geringerem  $T_g$  und einem höherem Zusammenhang der weichen Matrix, aber auch zu kleineren Noduli von nur noch 30 nm und einem höheren Phasenanteil der Matrix [117]. In stöchiometrischen EP-Systemen mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte wird beobachtet, dass die Nodulgröße mit abnehmender Vernetzungsdichte steigt [119]. Beide Untersuchungen deuten also darauf hin, dass lockere Netzwerke größere Noduli ausbilden. Nach [128] sinkt dagegen die Nodulgröße mit dem Härtergehalt. Für das voll vernetzte System DGEBA-DETA wird ebenfalls berichtet, dass ein annähernd stöchiometrischer Härtergehalt (Massenverhältnis 100 : 11) zu kleineren Noduli mit höherer Netzwerkichte führt als ein unterstöchiometrischer Ansatz (100 : 8) [106]. Aus den TEM-Bildern wird eine Größe von 20 nm – 30 nm abgelesen [106]. Es wird gefolgert, dass die höhere Reaktionsgeschwindigkeit in überstöchiometrischen Ansätzen zur stärkeren Mikrogelbildung und damit kleineren Noduli führt [121]. Offensichtlich wurde also bisher kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen Nodulgröße, Stöchiometrie und Netzwerkichte gefunden, der die Beobachtungen für alle untersuchten Epoxidsysteme erklären kann.

Auch der Vernetzungsgrad beeinflusst die Nodulgröße: So sinkt im System DGEBA-DETA (Massenverhältnis 100 : 14) die Nodulgröße von etwa 50 nm - 90 nm im RT-vernetzten Zustand auf 10 nm - 20 nm für den voll vernetzten Zustand [80]. Dies passt zu Berichten, dass eine höhere Vernetzungstemperatur zu kleineren Noduli führt [97].

Im Vergleich mit anhydridisch härtenden Epoxiden wird die Inhomogenität von aminisch härtenden Systemen jedoch als klein bewertet [97]. Manche Studien weisen vergleichbare Strukturen mit denselben Methoden auch in Thermoplasten wie Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) nach und folgern daraus, dass die Noduli in Epoxiden nicht auf eine inhomogene Vernetzung zurückzuführen sind [108, 129, 130]. TEM-Beobachtungen werden als Artefakt der Probenpräparation gedeutet, und für einfache Systeme aus Epoxiden auf Bisphenol A-Basis und Ethylenaminen werden Argumente für eine homogene Vernetzung und gegen eine heterogene Mikrostruktur angeführt [80].

Die Mikrostruktur von vernetzten Epoxiden wird in der Literatur also noch kontrovers diskutiert und unterschiedlich gedeutet. Es herrscht auch keine Einigkeit über ihre Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis. Daher wird sie in dieser Arbeit rasterkraftmikroskopisch untersucht. Im Ausblick auf die Alterung und den Metalleinfluss auf die Vernetzung ist die Mikrostruktur des Bulks zudem als Referenz anzusehen.

Für IR-spektroskopische Untersuchungen ist die Mikrostruktur indes unbedeutend, da sie deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge ist und nicht aufgelöst werden kann.

## 3.2 IR-ATR-Mikrospektroskopie ( $\mu$ -ATR)

Bevor die chemische Struktur im EP-System IR-spektroskopisch untersucht und bewertet werden kann, müssen zunächst die IR-Spektren und die charakteristischen Banden der Komponenten bekannt sein. Eine Bandenzuordnung für DGEBA und DETA erfolgte bereits in [19, 131, 132] auf der Grundlage von Bandenkatalogen und von quantenmechanischem Molecular-Modelling mit anschließender Normalkoordinatenanalyse, das für die Komponenten DGEBA und DETA am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Bremen) durchgeführt wurde. In den nächsten Abschnitten wird auf diese Ergebnisse zurückgegriffen, um die für die Vernetzung und Alterung wichtigen Banden vorzustellen.

### 3.2.1 Bandenzuordnung für DGEBA und DETA

In Abbildung 3-1 ist ein IR-ATR-Spektrum von **DGEBA** (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel:  $60^\circ$ , s-Polarisation) gezeigt, in dem die Banden den funktionellen Gruppen des DGEBA zugeordnet wurden [19].

Im Bereich von  $3100\text{ cm}^{-1}$  -  $2800\text{ cm}^{-1}$  liegen die C-H-Streckschwingungen des DGEBA. Sie sind wenig spezifisch für ihre Nachbargruppen, können sich aber während Vernetzung und Alterung ändern.

Die Banden bei  $1607\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$  gehören zu Streckschwingungen der Phenylenringe. Sie setzen sich jeweils aus den Normalschwingungen der beiden Phenylenringe des DGEBA-Moleküls zusammen. Da diese unterschiedliche Orientierungen im Molekül haben, sind ihre Streckschwingungen nicht anfällig für mögliche Vorzugsorientierungen in Substratnähe. Da die Phenylenringe zudem nicht an Vernetzungsreaktionen teilnehmen, ändern sich ihre Bandenintensitäten während der Vernetzung nicht. Dies wurde experimentell bestätigt [19]. Deshalb wird die stärkste Phenylenbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  auch in dieser Arbeit als Referenzbande für die Normierung von IR-Spektren verwendet.

Als Maß für den Gehalt an Epoxidgruppen eignet sich am besten die Bande bei  $915\text{ cm}^{-1}$ , die ausreichend intensiv und von ihren Nachbarn separiert ist. Auch hier addieren sich zwei un-

terschiedlich orientierte Normalschwingungen der Oxiranringe. Deshalb wird sie zur Auswertung des Epoxidumsatzes herangezogen.

Die Etherbrücken an den Phenylenringen absorbieren um  $1237\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1034\text{ cm}^{-1}$ . Beide Schwingungen werden jedoch von Oxiran-, Phenylen- und Gerüstschwingungen überlagert, so dass eine quantitative Auswertung nur dann sinnvoll erscheint, wenn sich die Bande stark ändert. Dies ist während der Vernetzung nicht der Fall, aber während der Alterung nicht auszuschließen.

Es ist zu beachten, dass die Etherbrücke am Phenylenring wegen der unterschiedlichen Nachbargruppen nicht mit dem möglichen Reaktionsprodukt aus der Addition einer Hydroxylgruppe an einen Oxiranring nach (3-3) gleichzusetzen ist. Deshalb ist von unterschiedlichen Bandenlagen auszugehen.

Abbildung 3-2 zeigt ein IR-ATR-Spektrum von **DETA** (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel:  $60^\circ$ , s-Polarisation), in dem die Banden den funktionellen Gruppen des DETA zugeordnet wurden [19].

Die primären Aminogruppen absorbieren bei  $3355\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3280\text{ cm}^{-1}$  durch asymmetrische bzw. symmetrische Streckschwingungen. Sekundäre Amine schwingen ebenfalls bei  $3280\text{ cm}^{-1}$ . Da starke Wasserstoffbrücken die Schwingungen grundsätzlich zu kleineren Wellenzahlen verschieben, können stark intermolekular gebundene primäre Amine bei  $3187\text{ cm}^{-1}$  absorbieren. Alle Streckschwingungen lassen sich prinzipiell quantitativ auswerten, werden im reagierenden Epoxidsystem jedoch von Hydroxylbanden verdeckt.

Bei  $1597\text{ cm}^{-1}$  findet sich die isolierte Deformationsschwingung primärer Amine, die gut zur quantitativen Auswertung geeignet wäre, wenn sie im Klebstoff nicht von den Phenylenbanden des DGEBA bei  $1607\text{ cm}^{-1}$  und  $1582$  verdeckt würde. Weitere Deformationsschwingungen primärer Amine liegen um  $850\text{ cm}^{-1}$ , die Bande bei  $750\text{ cm}^{-1}$  wird sekundären Aminen zugeordnet. Diese Banden erfassen jedoch die Deformation des ganzen Moleküls und überlappen sich gegenseitig, so dass sie nicht quantitativ ausgewertet werden können.

Die CH-Streckschwingungen bei  $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$  sind wenig spezifisch und nicht separierbar, die CH-Deformationsschwingungen von  $1500\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$  wenig lokalisiert und von den Aminogruppen abhängig. Auch die Gerüstschwingungen zwischen  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind für eine quantitative Analyse ungeeignet. Im DETA-Spektrum findet sich also keine geeignete Referenzbande.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im MIR der Umsatz der Aminogruppen nicht verfolgt werden kann, weil sie von Banden des DGEBA oder der entstehenden Hydroxylgruppen verdeckt werden. Die Auswertung der Epoxidbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  erlaubt zusammen mit der Referenzbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  aber eine quantitative Auswertung des Umsatzes an Oxiranringen. Sie wird im Abschnitt 3.2.3 erläutert.

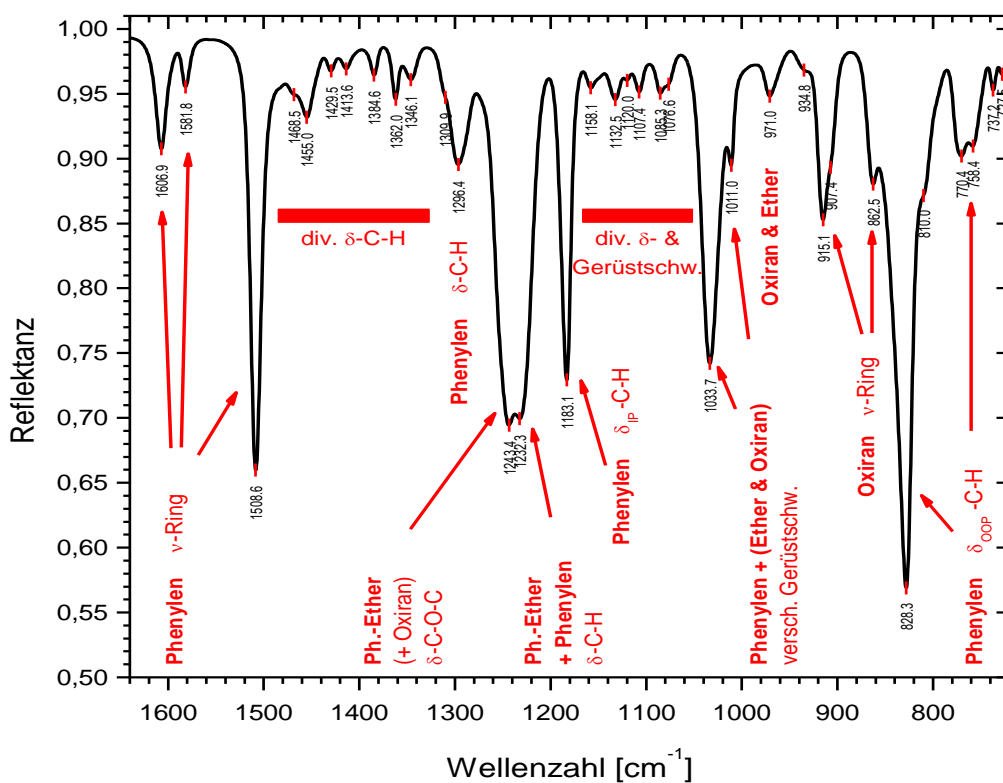
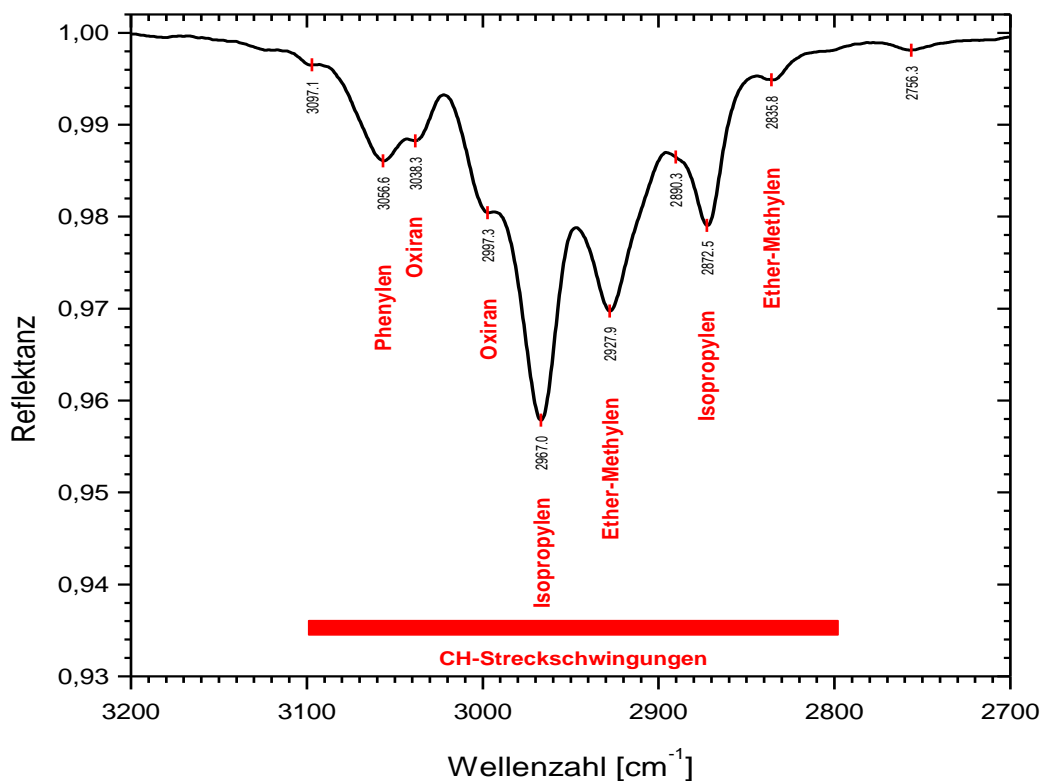


Abbildung 3-1. IR-ATR-Spektrum von DGEBA (ZnSe-Hemispähre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation)

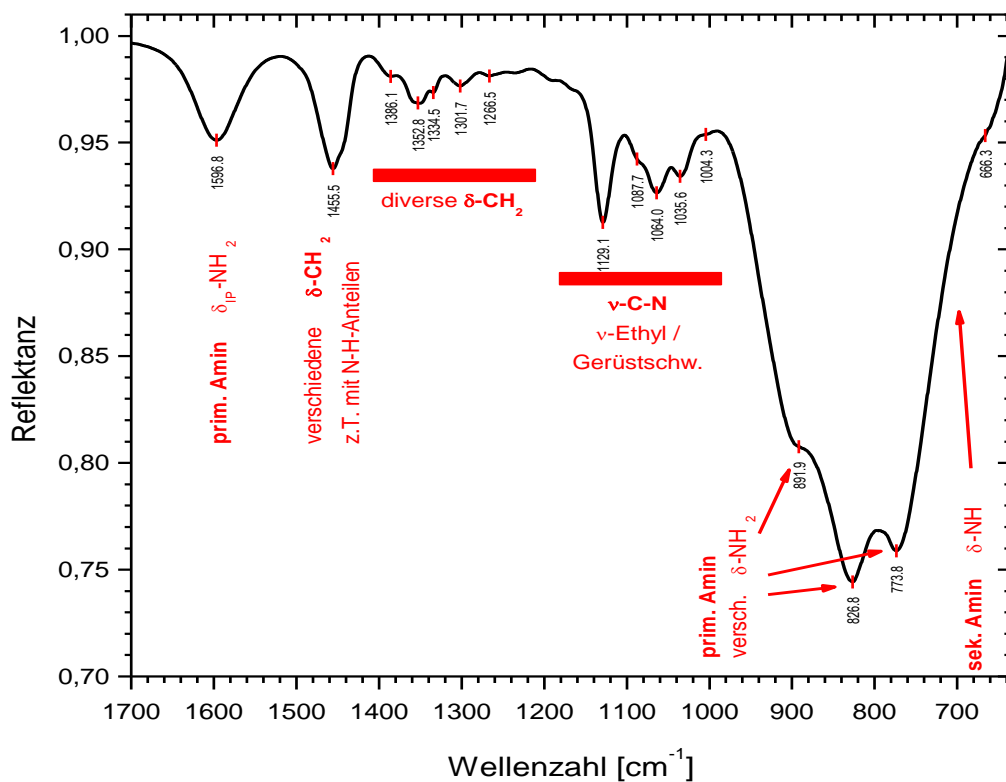
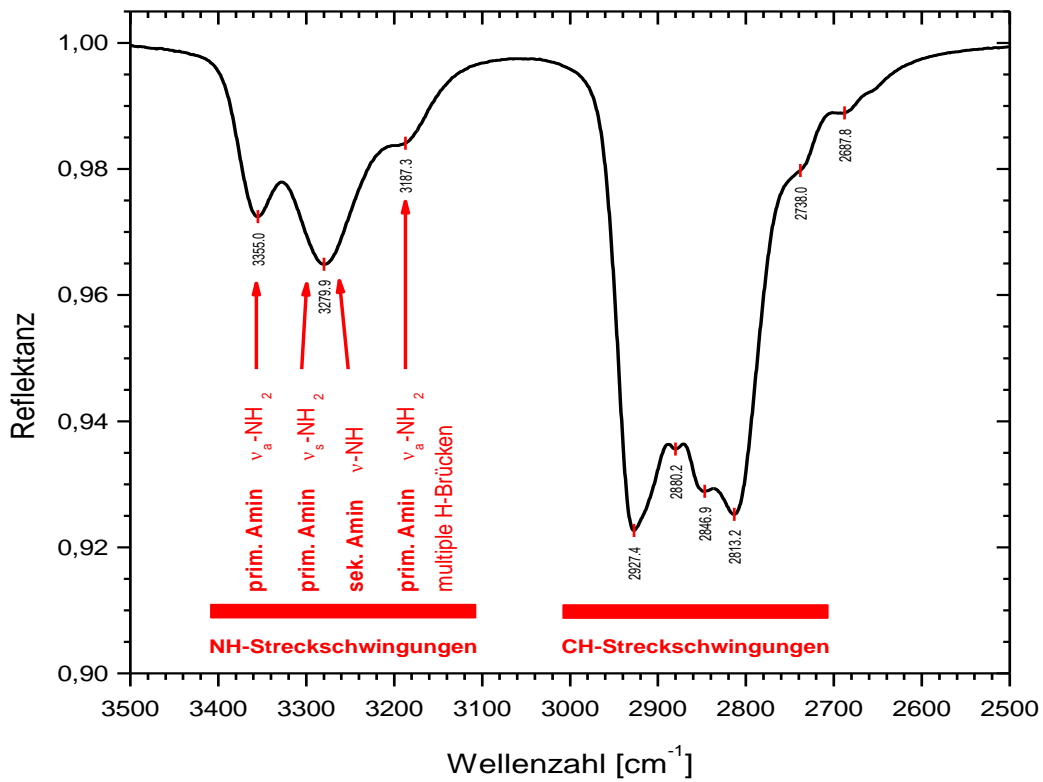


Abbildung 3-2. IR-ATR-Spektrum von DETA (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel:  $60^\circ$ , s-Polarisation) und Bandenzuordnung



### 3.2.2 $\mu$ -ATR-Spektren des EP-Bulks im RT- und nachvernetzten Zustand

Nachdem die Spektren der Komponenten und ihre charakteristischen IR-Banden bekannt sind, kann das vernetzte System IR-spektroskopisch untersucht werden. Dazu werden wie in Abschnitt 2.2 beschrieben EP-Bulk-Proben hergestellt, unter einem Winkel von  $2^\circ$  mikrotomiert und mit IR-ATR-Mikrospektroskopie charakterisiert. Abbildung 3-3 zeigt  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten, die ca. 1 mm unter der Oberfläche der Proben aufgenommen wurden, und eine Bandenzuordnung zu den funktionellen Gruppen im Epoxidsystem.

DGEBA dominiert den überwiegenden Teil des Spektrums. Deshalb kann der Umsatz von Oxiranringen an ihren charakteristischen Banden bei  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $865\text{ cm}^{-1}$  und  $971\text{ cm}^{-1}$  nachvollzogen werden. Die Epoxidbanden nehmen mit zunehmendem DETA-Gehalt während der RT-Vernetzung weiter ab. Diese Abhängigkeit wird durch eine quantitative Umsatzauswertung genauer untersucht.

Wegen der überlagernden Banden des DGEBA entziehen sich die Aminbanden bei  $1596\text{ cm}^{-1}$  und um  $750\text{ cm}^{-1}$  -  $850\text{ cm}^{-1}$  einer quantitativen Auswertung. In der Region der NH-Streckschwingungen ( $3400\text{ cm}^{-1}$  -  $3150\text{ cm}^{-1}$ ) hat sich zudem eine breite Bande der Hydroxylgruppen entwickelt, die durch die Addition von Aminen und Oxiranringen entstanden sind. Deshalb lässt sich der Verbrauch an Aminogruppen nicht quantitativ bestimmen, ebenso wie die Bildung tertiärer Amine, die keine charakteristischen Banden aufweisen.

Die breite und intensive Hydroxylgruppe deutet darauf hin, dass die Vernetzung von der Addition von Aminen an Oxiranringen dominiert wird. Eine mögliche Addition von Hydroxylgruppen würde dagegen zu neuen Etherbanden bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  -  $1060\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a\text{-CO}$ ) und  $890\text{ cm}^{-1}$  -  $820\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s\text{-CO}$ ) führen [133, 134]. Wegen der geringen Vernetzungstemperatur (RT) und der höheren Reaktivität von Aminogruppen sollte keine Etherbildung beobachtet werden, solange kein Aminmangel herrscht [41, 96-98]. In den Systemen EP7 und EP10 ist dies aber der Fall. Durch den Vergleich ihrer Spektren mit den Spektren von EP12, EP14 und EP18 mit stöchiometrischem bzw. überstöchiometrischem Amingehalt müssten neu entstandene Etherbanden identifiziert werden können. In den in Frage kommenden Spektralbereichen finden sich aber keine signifikanten Abweichungen. Folglich spielt die Etherbildung bei Raumtemperatur keine Rolle.

Auch der C-H-Streckschwingungsbereich wird von DGEBA dominiert. Nur die Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  steigt mit dem DETA-Gehalt. Bereits DETA absorbiert in diesem Bereich (s. Abbildung 3-2). Die Bande wächst aber während der RT-Vernetzung [19], und auch die Bildung von tertiären Aminen soll zu einer Bande in dieser Region führen [135]. Sie wird daher der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet, die an eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe des DETA angebunden ist [19]. Solche  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Stellung zu Aminogruppen finden sich bereits im DETA-Molekül, doch sie entstehen auch, wenn sich bei der Addition von Aminen der Oxiranring öffnet. Mit fortschreitender Polyaddition steigt also ihre Konzentration, die

Bande wächst. Zu dieser Erklärung passt, dass die Bandenhöhe mit dem DETA-Gehalt steigt: Zum einen, weil mehr DETA und damit mehr Aminogruppen im System enthalten sind, zum anderen, weil mehr Oxiranringe umgesetzt und damit mehr neue CH<sub>2</sub>-Gruppen gebildet werden.

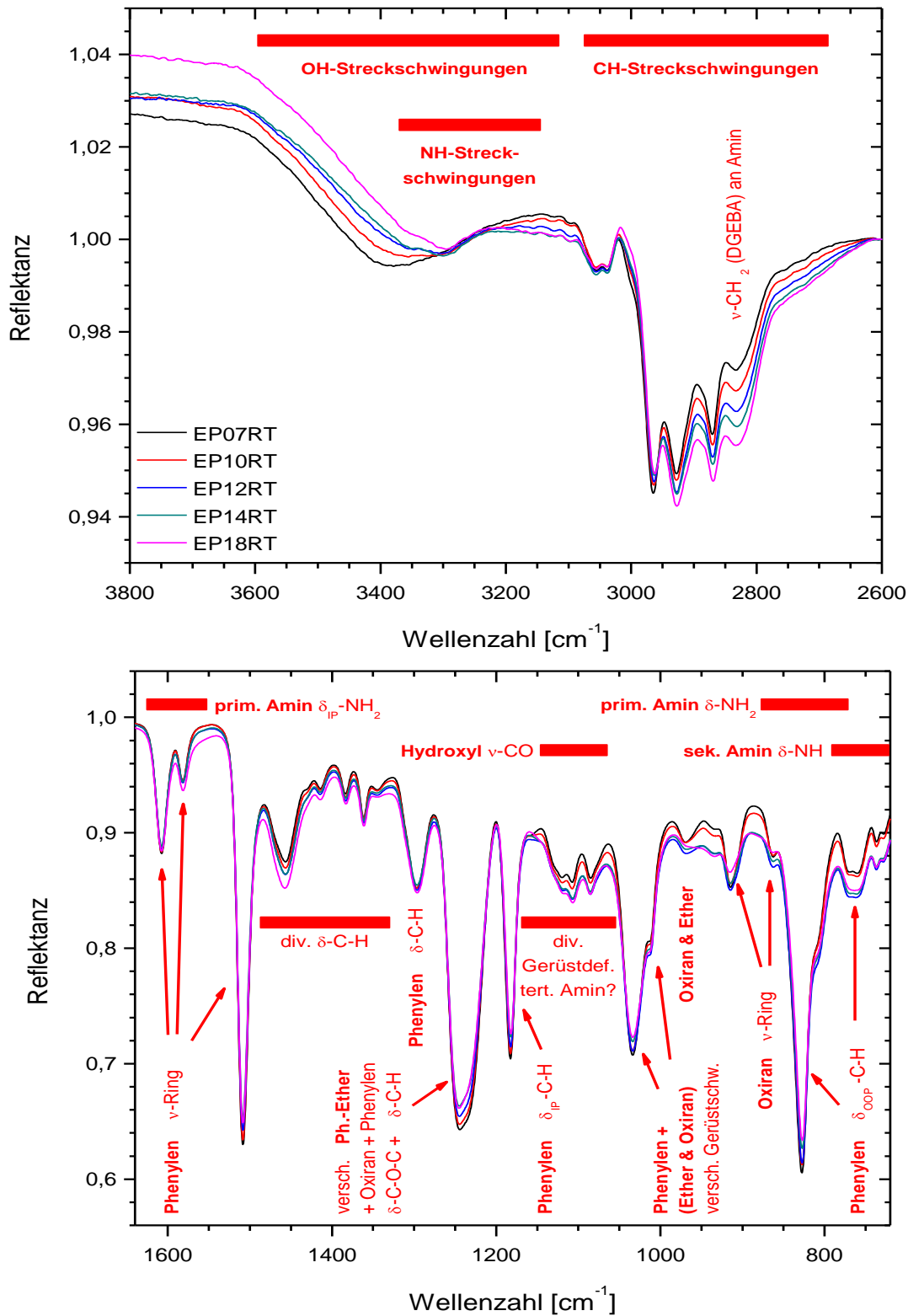


Abbildung 3-3. μ-ATR-Spektren von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten und Bandenzuordnung

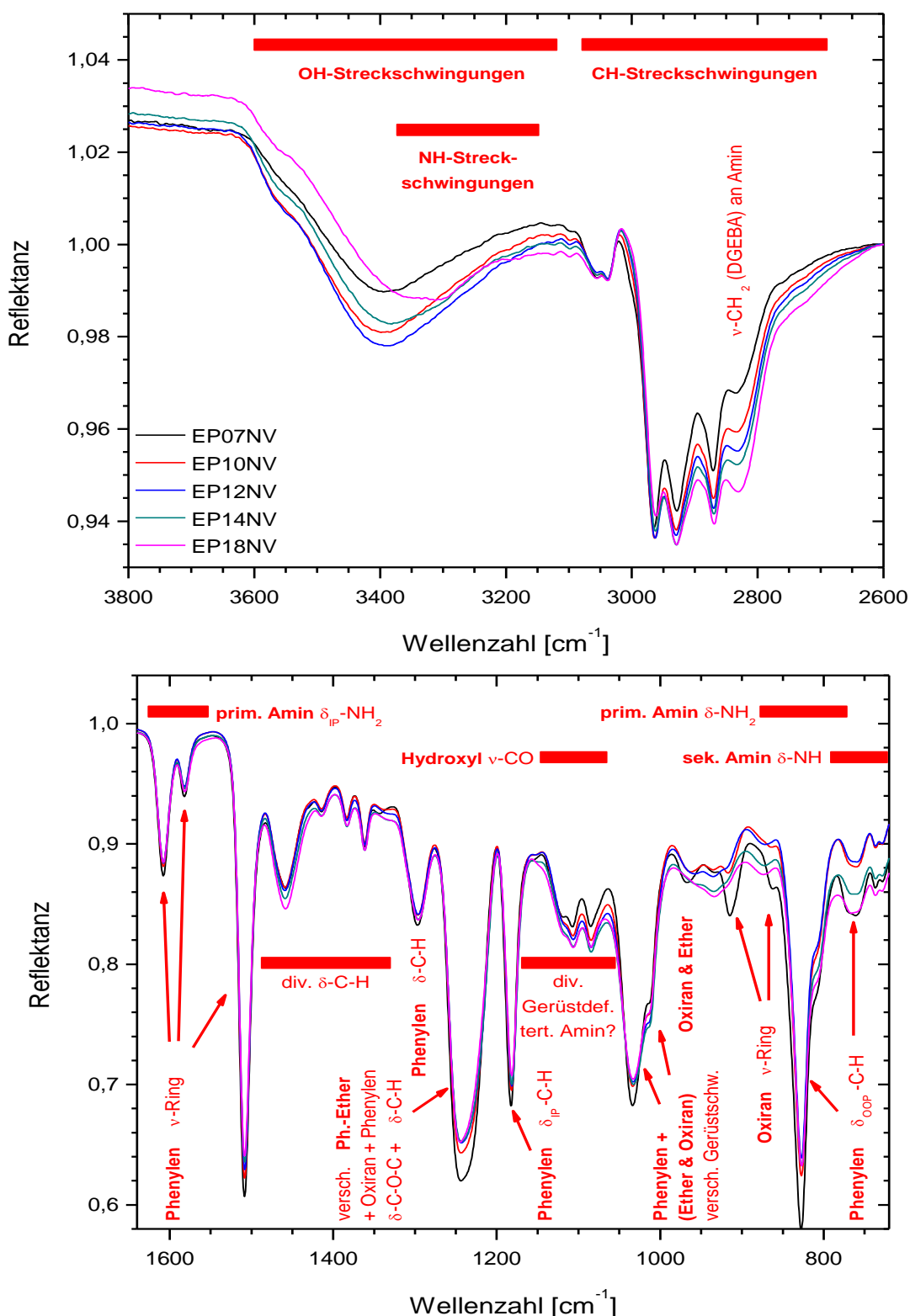


Abbildung 3-4. μ-ATR-Spektren von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten und Bandenzuordnung

In Abbildung 3-4 sind μ-ATR-Spektren von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten dargestellt. Ein weiterer Verbrauch an Aminogruppen sowie die Entstehung tertiärer Amine kann nicht sicher festgestellt werden (s. o.). Die starke Zunahme der Hydro-

xylbande sowie der  $\text{CH}_2$ -Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  und die Abnahme der Epoxidbanden belegen aber den weiteren Umsatz von Oxiranringen mit Aminogruppen. Hier unterscheiden sich die verschiedenen Mischungsverhältnisse allerdings deutlich: In Systemen ohne Härtermangel (EP12, EP14, EP18) verschwinden die Epoxidbanden durch die Nachvernetzung vollständig, während mit dem Härtermangel (EP7, EP10) die Bandenhöhe steigt. Es bleiben also umso mehr Oxiranringe übrig, je mehr Amin zu ihrer Umsetzung fehlt, während sie bei ausreichendem Amingehalt vollständig verbraucht werden. Auch während der Nachvernetzung verläuft die Addition von Hydroxylgruppen also zumindest deutlich langsamer als die Addition von Aminen und setzt bei weitem nicht alle verbleibenden Oxiranringe um.

Zudem liefert der Spektrenvergleich von Systemen mit und ohne Aminmangel keinen eindeutigen Hinweis auf neue Etherbanden ( $1150\text{ cm}^{-1}$  -  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{ cm}^{-1}$  -  $820\text{ cm}^{-1}$ ). Zwar sind besonders in EP7 die Banden bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  und  $827\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den Systemen ohne Aminmangel erhöht. Dies setzt jedoch die Tendenz fort, dass mit abnehmendem DETA-Gehalt die Banden von Phenyl- und Phenyl-Ethergruppen wachsen (z.B.  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1243\text{ cm}^{-1}$ ), da Systeme mit Härtermangel mehr DGEBA enthalten. Es kann also nicht eindeutig entschieden werden, ob die Etherbildung zur Nachvernetzung von unterstöchiometrischen Systemen beiträgt. Der unvollständige EP-Umsatz zeigt aber sicher, dass dieser Beitrag nur gering sein kann.

Wie gezeigt wurde, basiert die Vernetzung des Epoxidsystems im Wesentlichen auf der Addition von Aminen an Oxiranringe. Während Aminbanden im mittleren Infrarot nicht ausreichend isoliert sind, kann sie anhand des Umsatzes von Oxiranringen verfolgt werden. Er wird daher quantitativ ausgewertet.

### 3.2.3 Spektroskopischer EP-Umsatz und Mischungsspektrum

Die quantitative Bandenauswertung erfolgt mit Hilfe der Spektrometer-Software OPUS 6.0, in der für jede Bande eine geeignete Peakdefinition hinterlegt wird (s. Anhang 9.1.1.6, Tabelle 9-2). Mit ihrer Hilfe wird auch der spektroskopische Umsatz anhand der Epoxidbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

In Abbildung 3-5 ist ein Spektrenausschnitt einer RT-vernetzten EP12-Probe mit der Epoxidbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Zusätzlich sind sechs Wellenzahlen mit einer vertikalen Linie markiert. Zur Festlegung der Grundlinie werden die Intensitäten zwischen dem 1. und 2. sowie dem 3. und 4. Grundlinienpunkt (blau) gemittelt. Sie ergeben mit den Wellenzahlen des 3. und 4. Grundlinienpunktes die Koordinaten der Punkte, die die Grundlinie festlegen. Zwischen den rot markierten Grenzen wird das Maximum des Peaks gesucht und dort die relative Intensität zur Grundlinie, also die Bandenhöhe bestimmt. Dies ist die gesuchte Bandenintensität  $I_{915}$ , die hier als grüne Linie dargestellt ist.

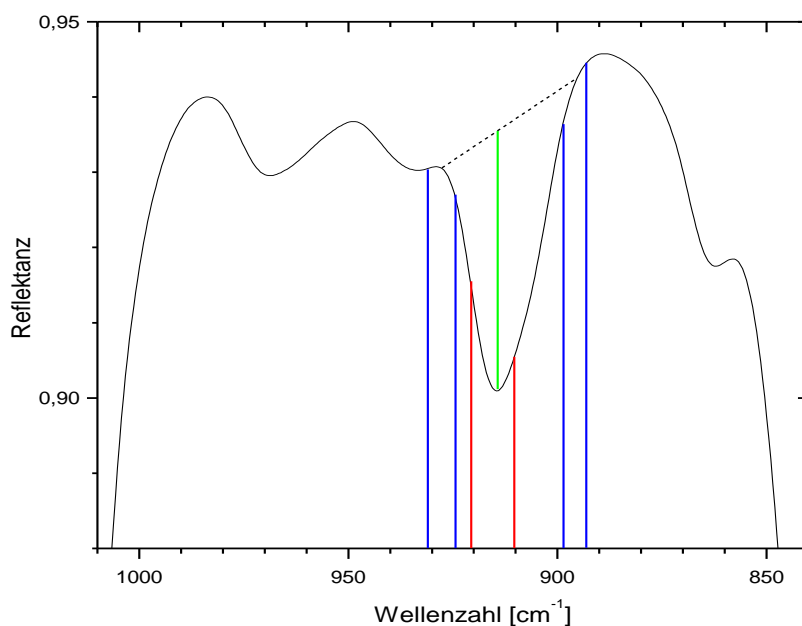


Abbildung 3-5. Spektralausschnitt aus dem  $\mu$ -ATR-Spektrum von EP12RT: Peakdefinition zur Auswertung der Epoxidbande

Als Referenzbande im verwendeten EP-System wird die Phenylenbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  verwendet, weil der aromatische Ring keine Rolle in den Vernetzungsreaktionen spielt und auch keine chemische Veränderung während der Alterung beobachtet wird. Zudem verändern sich die Banden in Nachbarschaft der Phenylenbande nicht, so dass sie die Intensität der Phenylenbande nicht beeinflussen. Daher ist ihre Bandenhöhe  $I_{1510}$  zeitlich und örtlich konstant und gut anhand ihrer Höhe auswertbar.

Damit lässt sich die normierte Epoxidbandenhöhe  $I_{915}/I_{1510}$  berechnen. Zur Bestimmung eines Reaktionsumsatzes muss diese gemessene Intensität auf die normierte Epoxidbandenhöhe vor der Reaktion  $I_{915}^0/I_{1510}^0$  bezogen werden, die zum Zeitpunkt des Mischens bestimmt werden müsste. Dies ist wegen der Reaktivität des Systems bei RT allerdings nicht möglich. Deshalb muss dieser Ausgangszustand simuliert werden. Dazu werden die Komponenten DGEBA und DETA mit derselben Methode wie die untersuchte Probe charakterisiert (hier:  $\mu$ -ATR). Aus beiden Spektren wird für jedes verwendete Massenverhältnis DGEBA : DETA ein volumetrisches Mischungsspektrum<sup>9</sup> berechnet [80]:

$$I^0(\tilde{\nu}) = \frac{m_{DGEBA}/\rho_{DGEBA} \cdot I_{DGEBA}(\tilde{\nu}) + m_{DETA}/\rho_{DETA} \cdot I_{DETA}(\tilde{\nu})}{m_{DGEBA}/\rho_{DGEBA} + m_{DETA}/\rho_{DETA}} \quad (3-4)$$

Abbildung 3-6 zeigt die gemessenen  $\mu$ -ATR-Spektren von DGEBA und DETA und das resultierende volumetrische Mischungsspektrum für das Massenverhältnis 100 : 12.

<sup>9</sup> Wechselwirkungen zwischen den Monomeren DGEBA und DETA werden also nicht berücksichtigt. Die volumetrische Wichtung ist plausibel, da sich beide Spezies das Informationsvolumen der ATR-Messung teilen. Sie vernachlässigt allerdings auch das Mischungsvolumen  $\Delta V_{mix}$ .

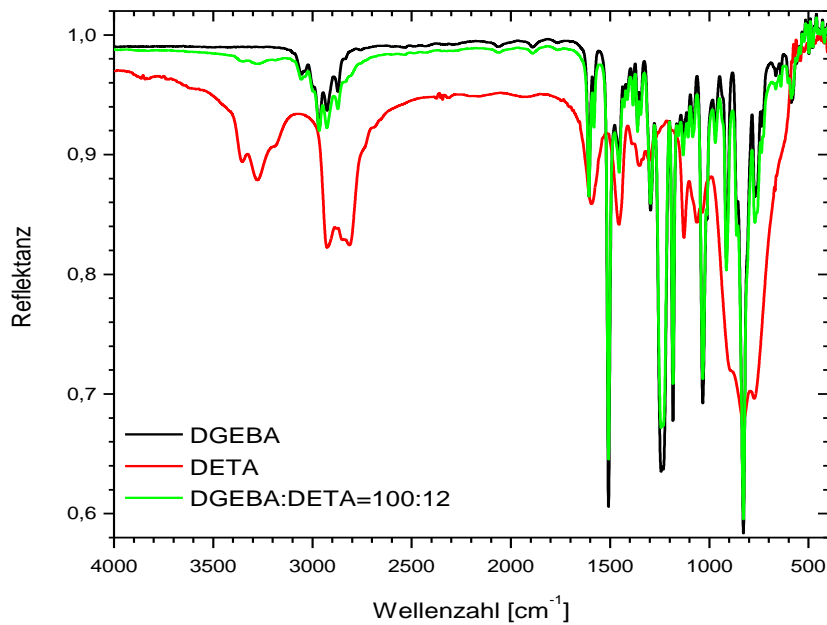


Abbildung 3-6.  $\mu$ -ATR-Spektren von DGEBA und DETA und volumetrisches Mischungsspektrum für DGEBA : DETA = 100 : 12. Das DETA-Spektrum wurde zur besseren Darstellung vertikal verschoben.

In den Mischungsspektren werden  $I_{915}^0$  und  $I_{1510}^0$  ausgewertet und die normierten Epoxidbandenhöhen zum Zeitpunkt des Mischens  $I_{915}^0/I_{1510}^0$  für alle Massenverhältnisse berechnet (s. Tabelle 3-1). Damit lässt sich schließlich der spektroskopische EP-Umsatz  $U_{EP}^{MIR}$  berechnen, beispielweise in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  und von der Reaktions- oder Alterungszeit  $t$ :

$$U_{EP}^{MIR}(z, t) = \left( 1 - \frac{I_{915}(z, t)/I_{1510}(z, t)}{I_{915}^0/I_{1510}^0} \right) \cdot 100\% \quad (3-5)$$

Es sei daran erinnert, dass es sich beim spektroskopischen EP-Umsatz nicht direkt um den chemischen Umsatz handelt, da der Extinktionskoeffizient der Epoxidringe nicht linear von der Konzentration abhängt und der Zusammenhang unbekannt ist. Tatsächlich weicht  $U_{EP}^{MIR}$  im System DGEBA-DDA um bis zu 35 % vom durch Titration bestimmten chemischen Umsatz ab und er hängt davon ab, wie die Bande ausgewertet wurde [136]. Dennoch ist  $U_{EP}^{MIR}$  ein quantitatives Maß für den Reaktionsfortschritt, so dass Unterschiede im spektroskopischen Umsatz tatsächlich einen Unterschied im chemischen Vernetzungsgrad widerspiegeln.

Tabelle 3-1. Normierte Epoxidbandenhöhe im volumetrischen Mischungsspektrum für die verwendeten Massenverhältnisse DGEBA : DETA

Massenverhältnis DGEBA : DETA	100:7	100:10	100:12	100:14	100:18
$I_{915}^0/I_{1510}^0$	0,33899	0,33872	0,33854	0,33834	0,33796

### 3.2.4 EP-Umsatz im EP-Bulk nach RT- und Nachvernetzung

Mit dem eingeführten spektroskopischen EP-Umsatz lässt sich der Vernetzungszustand in Bulkproben nach der RT- und Nachvernetzung charakterisieren. Dabei sind vor dem Hintergrund des Standes des Wissens zur EP-Vernetzung (Abschnitt 3.1) folgende Fragen zu klären:

- Vernetzt der EP-Bulk auf Mikrometerskala homogen?
- Mit welcher Genauigkeit lässt sich der Vernetzungszustand charakterisieren?
- Sind präparationsbedingte Eigenschaftsgradienten an der Grenzfläche zur Atmosphäre zu erkennen?
- Wie wirkt sich der Härtergehalt auf den Umsatz nach der RT-Vernetzung aus?
- Sind nachvernetzte Proben ohne Härtermangel vollvernetzt?
- Reagieren in Proben mit Härtermangel Hydroxylgruppen mit Oxiranringen zu Etherbrücken?

Dazu werden EP-Bulk-Proben wie in Abschnitt 2.2 beschrieben hergestellt, unter einem Winkel von  $2^\circ$  mikrotomiert und mit  $\mu$ -ATR untersucht. Die resultierenden EP-Umsatzprofile in der Oberflächenzone sind in Abhängigkeit von Vernetzungszustand und Härtergehalt in Abbildung 3-7 dargestellt.

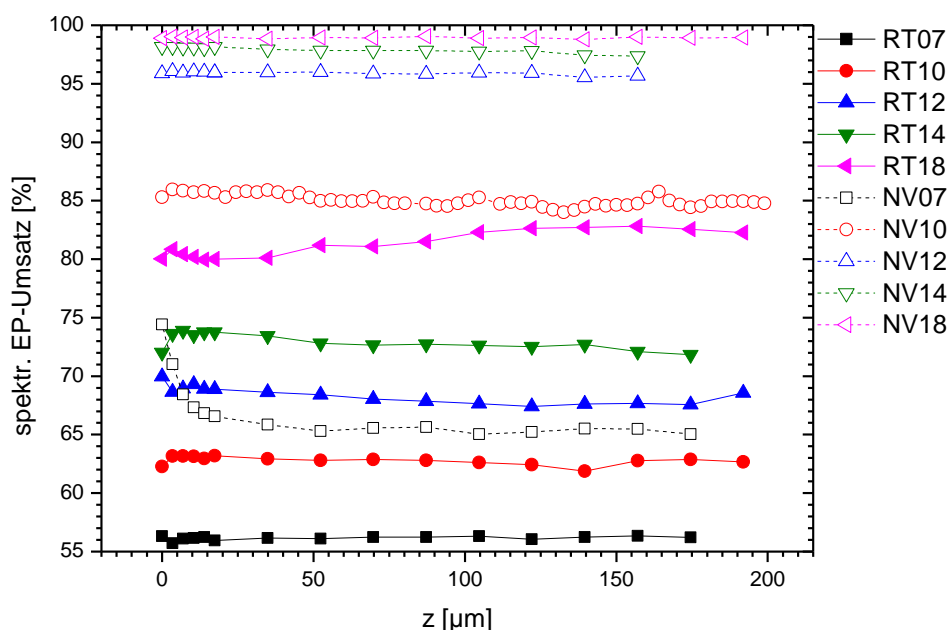


Abbildung 3-7. Spektroskopischer EP-Umsatz in der Oberflächenzone von RT- und nachvernetztem EP-Bulk in Abhängigkeit der Tiefe  $z$ , des Vernetzungszustands und des Härtergehalts

Betrachtet man zunächst die RT-vernetzten Proben, so ist keine nennenswerte Ortsabhängigkeit des EP-Umsatzes zu erkennen. Die Vernetzung verläuft also in allen Mischungsverhältnissen auf Mikrometerskala homogen. Dies bestätigt, dass die Ansatzpräparation die Komponenten ausreichend gut vermischt. Auch an der Oberfläche bleibt der EP-Umsatz konstant. Die gewählte Probenpräparation in Silikonformen mit PTFE-Abdeckung und an getrockneter,

CO<sub>2</sub>-armer Luft verhindert folglich effektiv eine atmosphäreninduzierte Phasentrennung und Eigenschaftgradienten durch parasitäre Reaktionen (s. Abschnitt 3.1.3). Die Proben sind daher ausreichend homogen für vergleichende Untersuchungen mit Metallinterphasen oder Alterungszonen.

Deshalb lassen sich aus den lokalen Messungen des spektroskopischen EP-Umsatzes an einer Probe der Mittelwert  $\overline{U_{EP}^{MIR}}$  und die Standardabweichung  $\sigma$  berechnen (s. Tabelle 3-2), die ein Maß für die Genauigkeit der Umsatzbestimmung ist (zur Berechnung s. Abschnitt 3.5.2). Sie liegt bei 0,2 % – 1,1 %. Unterscheiden sich zwei Umsatzwerte also um mehr als 1,1 %, so ist dieser Unterschied statistisch signifikant.

Tabelle 3-2. Mittlerer spektroskopischer EP-Umsatz  $\overline{U_{EP}^{MIR}}$  und Standardabweichung  $\sigma$  im RT-vernetzten EP-Bulk

Bulk	RT7	RT10	RT12	RT14	RT18
$\overline{U_{EP}^{MIR}}$ [%]	56,2	62,8	68,4	72,9	81,3
$\sigma$ [%]	0,2	0,4	0,7	0,7	1,1

Der Härtergehalt wirkt sich deutlich auf den erreichten EP-Umsatz nach der RT-Vernetzung aus. Er steigt annähernd linear mit zunehmendem Verhältnis von Aminwasserstoffen zu Epoxidgruppen a/e (s. Abbildung 3-8). Die chemische Vernetzung kommt also umso früher praktisch zum Erliegen, je weniger Amin zur Verfügung steht. Dies lässt sich dadurch erklären, dass DETA im System als innerer Weichmacher wirkt [113], der die Beweglichkeit im Netzwerk erhöht. Umso höher der DETA-Gehalt ist, umso mehr kann DETA ins Netzwerk eingebaut werden, ohne die weichmachende Wirkung zu verlieren und damit der chemischen Verglasung entgegenzuwirken. Dadurch wird ein höherer EP-Umsatz erreicht.

In allen Mischungsverhältnissen bleibt die Vernetzung aber unvollständig. Alterungsprozessen stehen also abhängig vom Härtergehalt unterschiedlich viele reaktive Epoxid- und Aminogruppen in RT-vernetzten Bulkproben zur Verfügung. Ob allerdings primäre oder sekundäre Aminogruppen im Netzwerk vorliegen, kann im mittleren Infrarot nicht geklärt werden.

Auch in nachvernetzten Proben ohne Härtermangel (EP12 - EP18) hängt der EP-Umsatz nicht von der Tiefe ab (s. Abbildung 3-7). Sie können damit als homogen angesehen werden. Mit zunehmendem DETA-Gehalt steigt der EP-Umsatz von 95 % (EP12) auf 99 % (EP18). Diese geringen Unterschiede sind zwar nicht voll belastbar, da die Umsatzbestimmung bei solch hohen Umsätzen wegen der geringen Epoxidbandenhöhe und der lokalen Basisliniendefinition (s. Anhang 9.1.1.6) an Genauigkeit verliert; dennoch deuten sie darauf hin, dass in EP12 und in EP14 nicht alle Oxiranringe reagiert haben. Dies ist plausibel, da die Reaktionspartner im Netzwerk eingebaut sind und daher aus sterischen Gründen nicht vollständig ausreagieren



können. Bei hohem Härterüberschuss in EP18 werden die Oxiranringe im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig umgesetzt.

In Proben mit Härtermangel (EP7, EP10) wird durch die Nachvernetzung kein vollständiger EP-Umsatz erreicht, da nicht genug aminische Wasserstoffe vorliegen, um alle Oxiranringe zu öffnen. Ein spektroskopischer Hinweis auf eine Etherbildung durch Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe wird nicht gefunden. Während der erreichte Umsatz im EP10-Bulk auch an der Oberfläche konstant bei  $(85,1 \pm 0,8) \%$  liegt, nimmt er in der EP7-Probe von  $(65,4 \pm 0,3) \%$  im Bulk zur Oberfläche hin über ca.  $35 \mu\text{m}$  um  $10 \%$  zu (s. Abbildung 3-7). Eine Etherbildung kann diese Ortsabhängigkeit des EP-Umsatzes nicht erklären, da sie überall in der Probe ablaufen sollte. Auch eine Wechselwirkung mit der inerten Argonatmosphäre ist auszuschließen. Wahrscheinlich ist daher, dass wegen des großen Härterdefizits monomeres DGEBA in der Probe verbleibt. Es kann während der Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur zur Oberfläche diffundieren und aus der Probe abdampfen. Dadurch werden der Probe Oxiranringe entzogen, die EP-Bande nimmt ab. Folglich steigt der EP-Umsatz scheinbar an. Auch die Form und die Breite des Anstiegs passen zu einem Diffusionsgradienten. Unabhängig von der genauen Ursache ist festzuhalten, dass die Oberflächenzone von EP7 inhomogen ist. Dies würde die Interpretation von Prozessen während der Alterung erschweren. Im EP10-Bulk ist dagegen keine solche Verarmungszone erkennbar, weil offensichtlich nicht genug mobile DGEBA-Monomere vorliegen. Deshalb werden während der Alterung nur EP10-Proben als Vertreter von EP-Systemen mit Härtermangel untersucht.

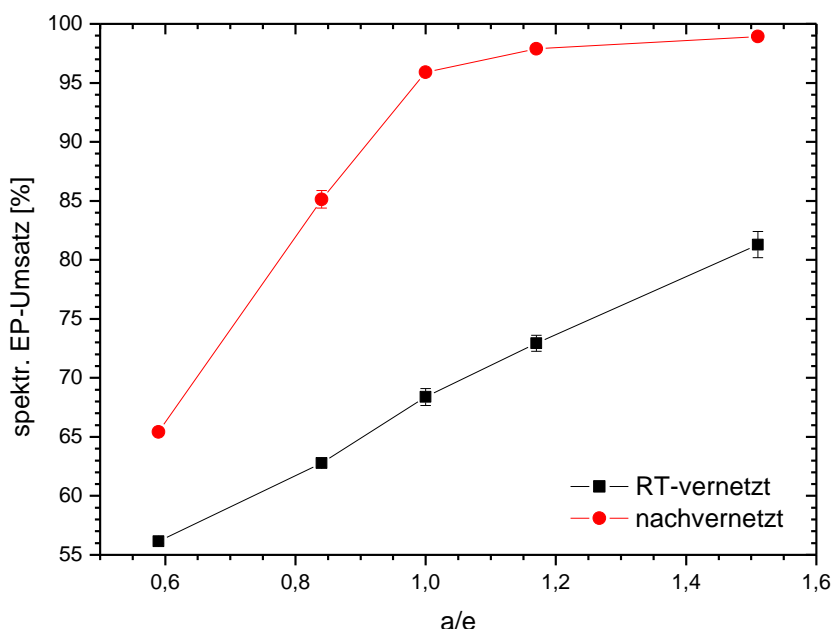


Abbildung 3-8. Spektroskopischer EP-Umsatz in der Oberflächenzone von RT- und nachvernetztem EP-Bulk in Abhängigkeit vom Verhältnis der Aminwasserstoffe zu Epoxidgruppen  $a/e$  und vom Vernetzungszustand

### 3.3 NIR-Spektroskopie

Im mittleren Infrarot lässt sich die Vernetzung nur anhand des Umsatzes an Epoxidringen verfolgen, weil die Banden von primären und sekundären Aminen von anderen, intensiven Banden überlagert sind. Im nahen Infrarot dagegen sind auch Aminbanden separiert und auswertbar. Mit NIR-Spektroskopie kann daher geklärt werden, welche Amine nach RT- und Nachvernetzung im Netzwerk zurückbleiben. Dazu werden EP-Bulkproben (EP10, EP12, EP14, EP18) wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben im RT-vernetzten und nachvernetzten Zustand mit NIR-Spektroskopie in Transmission untersucht. Zur Bandenzuordnung wurde [137] herangezogen, die Peakdefinitionen sind in Tabelle 9-3 zusammengefasst.

Abbildung 3-9 zeigt NIR-Transmittanzspektren des stöchiometrischen EP12-Bulks 10 min nach dem Mischen der Komponenten, nach RT- und nach Nachvernetzung. Darin sind die charakteristischen NIR-Banden den funktionellen Gruppen im System zugeordnet.

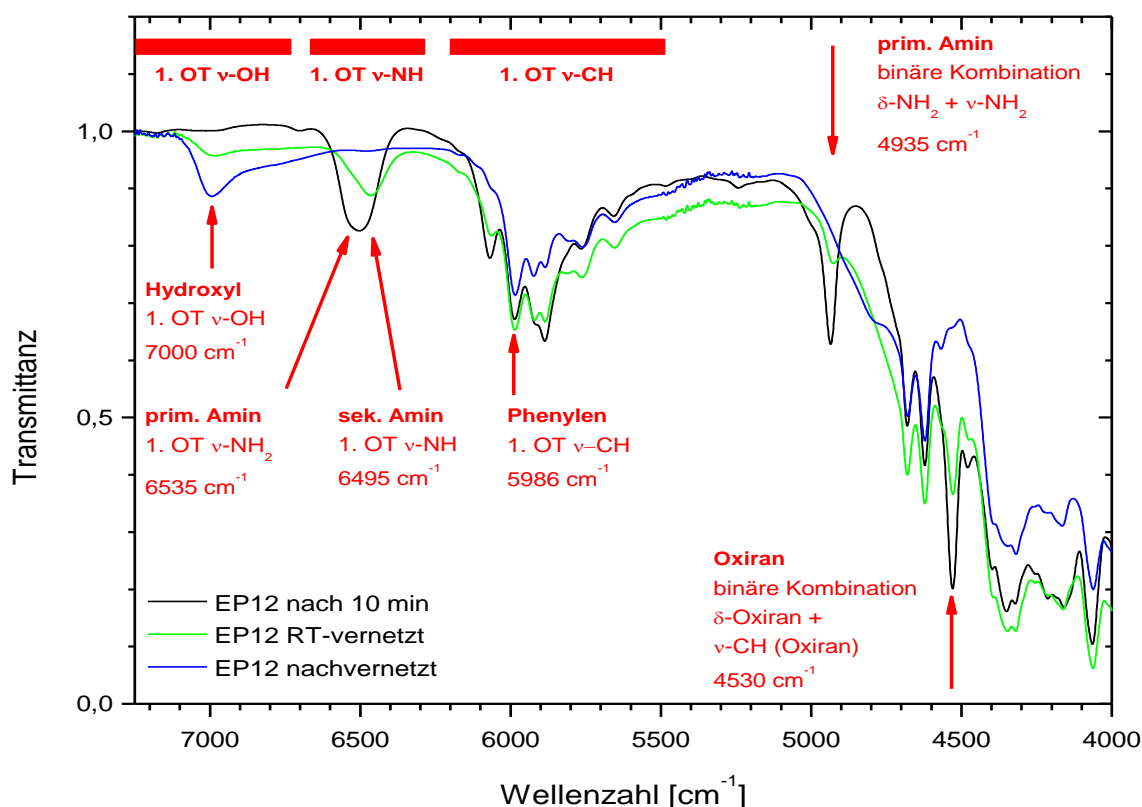


Abbildung 3-9. NIR-Transmittanzspektren des EP12-Bulks 10 min nach dem Mischen der Komponenten und nach RT- und Nachvernetzung

Im nahen Infrarot wird die Epoxidbande bei  $4530\text{ cm}^{-1}$  zur Auswertung des EP-Umsatzes eingesetzt [75]. Sie nimmt während der RT-Vernetzung ab und ist im nachvernetzten Zustand nicht mehr sichtbar. Im mittleren Infrarot lag der EP-Umsatz allerdings nur bei 95 %. Es können also noch Oxiranringe im Netzwerk verbleiben, deren Zahl unter der Nachweisgrenze der NIR-Spektroskopie liegt.

Die während der Vernetzung entstehenden Hydroxylgruppen absorbieren bei  $7000\text{ cm}^{-1}$ . Ihre Bande nimmt erwartungsgemäß zu.

Der Umsatz der primären Aminogruppen lässt sich im NIR anhand der isolierten Bande bei  $4935\text{ cm}^{-1}$  verfolgen. Nach der RT-Vernetzung ist sie noch sichtbar. Also sind noch primäre Amine im Netzwerk enthalten. Erst nach der Nachvernetzung sind sie nicht mehr nachweisbar.

Sekundäre Amine absorbieren bei  $6495\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande wird allerdings von einer weiteren Bande primärer Amine bei  $6535\text{ cm}^{-1}$  überlagert, so dass keine separate Bewertung möglich ist. Die gemeinsame, breite Bande lässt sich dennoch diskutieren. Im Laufe der RT-Vernetzung nimmt sie ab und wird zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Also hat sich im Vergleich zum Vernetzungsbeginn das Verhältnis von primären zu sekundären Aminen zugunsten der sekundären Amine geändert. Das ist plausibel, da primäre Amine schneller reagieren als sekundäre Amine und zudem sekundäre Amine bilden. Im nachvernetzten Zustand ist die Doppelbande vollständig verschwunden. Es bleibt also keine nachweisbare Zahl reaktiver Aminogruppen im vollvernetzten stöchiometrischen Netzwerk zurück.

Nun werden auch die Systeme untersucht, die von der Stöchiometrie abweichen. Abbildung 3-10 zeigt NIR-Transmittanzspektren des EP-Bulks für die Mischungsverhältnisse EP10, EP12, EP14 und EP18 nach RT- und Nachvernetzung.

Im RT-vernetzten Zustand zeigen alle Proben eine Epoxidbande bei  $4530\text{ cm}^{-1}$ . Sie wird mit zunehmendem DETA-Gehalt schwächer. Dies entspricht der Beobachtung im MIR, dass der EP-Umsatz mit dem Härtergehalt steigt. Im nachvernetzten Zustand ist nur noch für EP10 eine Epoxidbande bei  $4530\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, weil das System wegen des Aminmangels nicht alle Oxiranringe verbrauchen kann.

Die Bande der primären Aminogruppen bei  $4935\text{ cm}^{-1}$  ist nach der RT-Vernetzung für alle Mischungsverhältnisse vorhanden und wächst mit dem DETA-Gehalt. Die gemeinsame Bande von primären und sekundären Aminen bei  $6495\text{ cm}^{-1}$  -  $6535\text{ cm}^{-1}$  wächst mit dem Härtergehalt, und gleichzeitig verschiebt sich ihr Maximum zur Seite der primären Amine. Nach der RT-Vernetzung enthalten also alle Netzwerke neben sekundären auch noch primäre Amine. Ihre Anzahl steigt mit dem Härtergehalt.

Nach der Nachvernetzung sind primäre Amine nur noch in EP18 nachweisbar (s. Abbildung 3-10). Nur beim höchsten DETA-Überschuss bleibt also eine größere Anzahl primärer Amine im Netzwerk. Die Bande bei  $6495\text{ cm}^{-1}$  -  $6535\text{ cm}^{-1}$  ist nur noch in EP14 und EP18 sichtbar. Da in EP14 keine primären Amine gefunden werden, ist die Bande hauptsächlich auf sekundäre Amine zurückzuführen. Die größere Bande von EP18 setzt sich aus der Absorption von primären und sekundären Aminen zusammen.

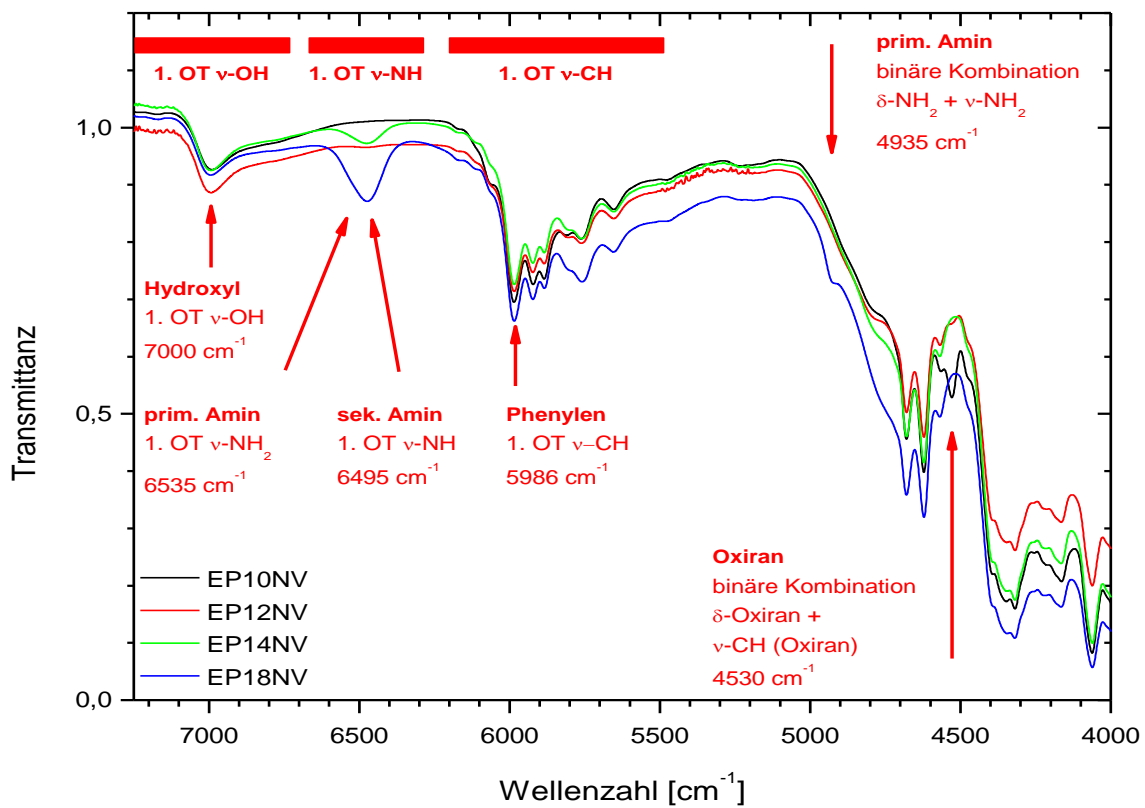
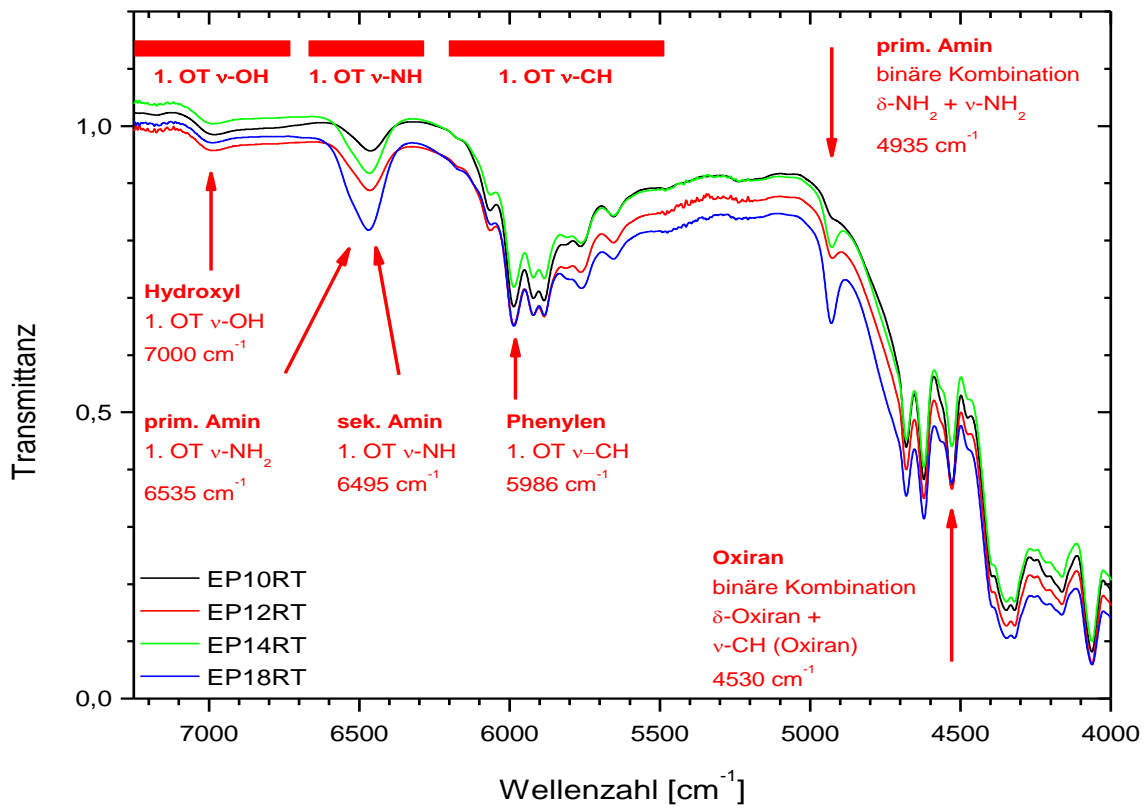


Abbildung 3-10. NIR-Transmittanzspektrern des EP-Bulks für die Mischungsverhältnisse EP10, EP12, EP14 und EP18 nach RT- (oben) und nach Nachvernetzung (unten)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im RT-vernetzten Zustand bei allen Mischungsverhältnissen primäre und sekundäre Amine und Oxiranringe im Netzwerk enthalten sind, allerdings in unterschiedlichen Konzentrationen. Erst im nachvernetzten Zustand unterscheiden sich die Systeme deutlicher. Oxiranringe finden sich dann nur noch im unterstöchiometrischen EP10 in hoher Zahl. Im stöchiometrischen EP12 lassen sich keine Oxiranringe und primären bzw. sekundären Aminogruppen nachweisen. Bei geringem Aminüberschuss bleiben in EP14 sekundäre Amine zurück, bei hohem Überschuss in EP18 finden sich auch primäre Aminogruppen.

Neben diesen nachgewiesenen funktionellen Gruppen können im Netzwerk auch weitere Gruppen in geringen Konzentrationen verbleiben, die unter der Nachweisgrenze der NIR-Spektroskopie liegen. Es ist aber davon auszugehen, dass nur die funktionellen Gruppen, die in den vier Systemen in messbaren Mengen im Netzwerk verbleiben, ihr chemisches Verhalten maßgeblich beeinflussen. Sie stellen neben den Hydroxylgruppen und den tertiären Aminen die funktionellen Gruppen dar, die während der Alterung umgesetzt werden können (Tabelle 3-3). Durch ihren unterschiedlichen Gehalt an Oxiranringen und primären bzw. sekundären Aminen können die gewählten Mischungsverhältnisse dazu beitragen, Reaktionsmechanismen dieser Gruppen zu identifizieren.

Tabelle 3-3. NIR-spektroskopisch nachweisbare funktionelle Gruppen im RT- und nachvernetzten EP-Bulk

Funkt. Gruppen	EP10		EP12		EP14		EP18	
	RT	NV	RT	NV	RT	NV	RT	NV
Oxiranringe	X	X	X		X		X	
Primäre Amine	X		X		X		X	X
Sekundäre Amine	X		X		X	X	X	X
Tertiäre Amine	X	X	X	X	X	X	X	X
Hydroxylgruppen	X	X	X	X	X	X	X	X

### 3.4 Kalorimetrie

Die Epoxidsysteme mit unterschiedlichem Härtergehalt werden nach der Vernetzung kalorimetrisch charakterisiert, um ihre Homogenität zu überprüfen und ihre Glasübergangstemperaturen zu bestimmen. Sie sind Bezugspunkte für die Untersuchungen während der Alterung und zum Metalleinfluss auf die Netzwerkbildung in der Interphase. Dazu werden RT- und nachvernetzte Bulkproben im DSC-Format hergestellt (s. Abschnitt 2.3.2) und in zwei Heizläufen (*Cycles*) mit DSC charakterisiert (s. Abschnitt 2.3.1).

### 3.4.1 DSC am RT-vernetzten EP-Bulk

Repräsentative DSC-Kurven beider Heizläufe von RT-vernetzten Proben mit verschiedenen DETA-Gehalten sind in Abbildung 3-11 dargestellt.

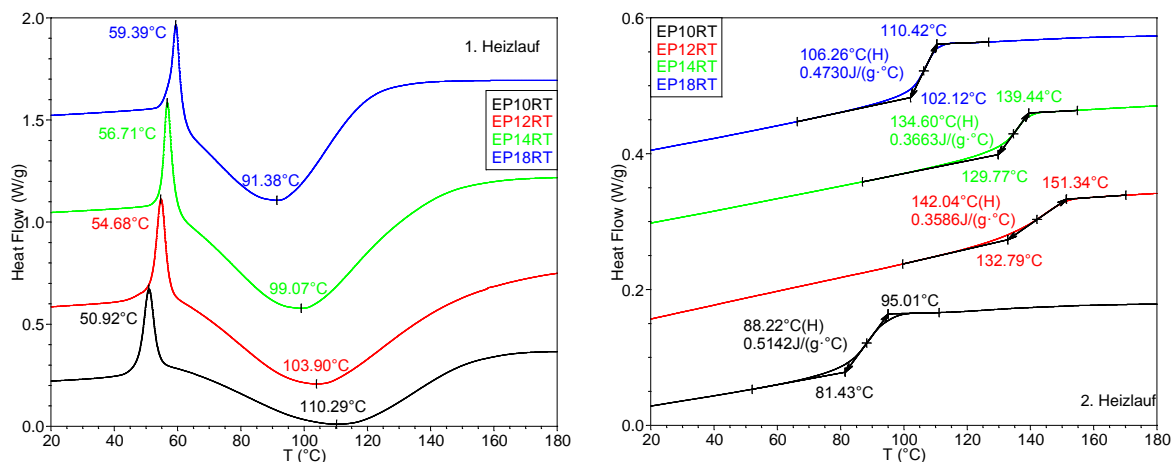


Abbildung 3-11. DSC-Kurven (links: 1. Heizlauf, rechts: 2. Heizlauf, parallel verschoben) von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten. Die Glasübergangsstufen des ausreagierten Bulks (rechts) sind beispielhaft mit der Wendetangentenmethode (s. Abschnitt 2.3.1) ausgewertet.

Im ersten Heizlauf erkennt man zwischen 50 °C und 60 °C Enthalpieretardationspeaks, die auf die Strukturrelaxation nach der chemischen Verglasung bzw. während der weiteren Vernetzung im Glaszustand zurückzuführen sind (s. Abschnitt 3.1.2). Dabei bilden sich dicht gepackte Bereiche im Netzwerk. Der Peak markiert den Glasübergang des RT-vernetzten Bulks, da er sein Hochtemperaturende überlagert. Die Temperaturlage des Peaks und damit des Glasübergangs des Bulks steigen mit dem Härtergehalt. In Abschnitt 3.2.4 wurde gezeigt, dass mit dem DETA-Gehalt auch der spektroskopische EP-Umsatz im RT-vernetzten Bulk steigt. Demnach führt der höhere Umsatz auch zu einer höheren Glasübergangstemperatur.

Wenn die Temperatur den Enthalpieretardationspeak überschritten hat, sind das Netzwerk und die nahgeordneten Bereiche „aufgetaut“. Es sind also wieder kooperative Bewegungen und eine schnelle Diffusion von Reaktanten möglich. Daher beschleunigt sich die im Glas äußerst langsame, exotherme Vernetzungsreaktion deutlich und führt zu einem Nachvernetzungspeak im Wärmestrom. Sein Minimum entspricht der Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist. Diese Peaktemperatur fällt mit steigendem DETA-Gehalt von 110 °C auf 91 °C. Auch das Peakende liegt mit steigendem DETA-Gehalt bei kleineren Temperaturen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass den Oxiranringen einerseits mehr Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Andererseits ist ihr Umsatz während der RT-Vernetzung bereits weiter fortgeschritten, was sich im höheren spektroskopischen EP-Umsatz äußert, so dass weniger Oxiranringe während des Aufheizschrittes reagieren müssen. Mit steigendem Härterüberschuss ist die Reaktion also früher beendet.

Dass die Reaktion im ersten Heizlauf vollständig abläuft, zeigt sich im zweiten Heizlauf (s. Abbildung 3-11): Hier sind keine Nachvernetzungspeaks zu erkennen, sondern nur die Glasübergangsstufen des ausreagierten Bulks.

Zur statistischen Absicherung wurden für jedes EP-System mindestens fünf Proben gemessen. Für jede Probe wurden die Glasübergangstemperatur und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  im 2. Heizlauf mit der Wendetangentenmethode (s. Abschnitt 2.3.1) ausgewertet. Die Mittelwerte sind in Abhängigkeit vom Amin-Epoxid-Verhältnis  $a/e$  in Abbildung 3-12 dargestellt und in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

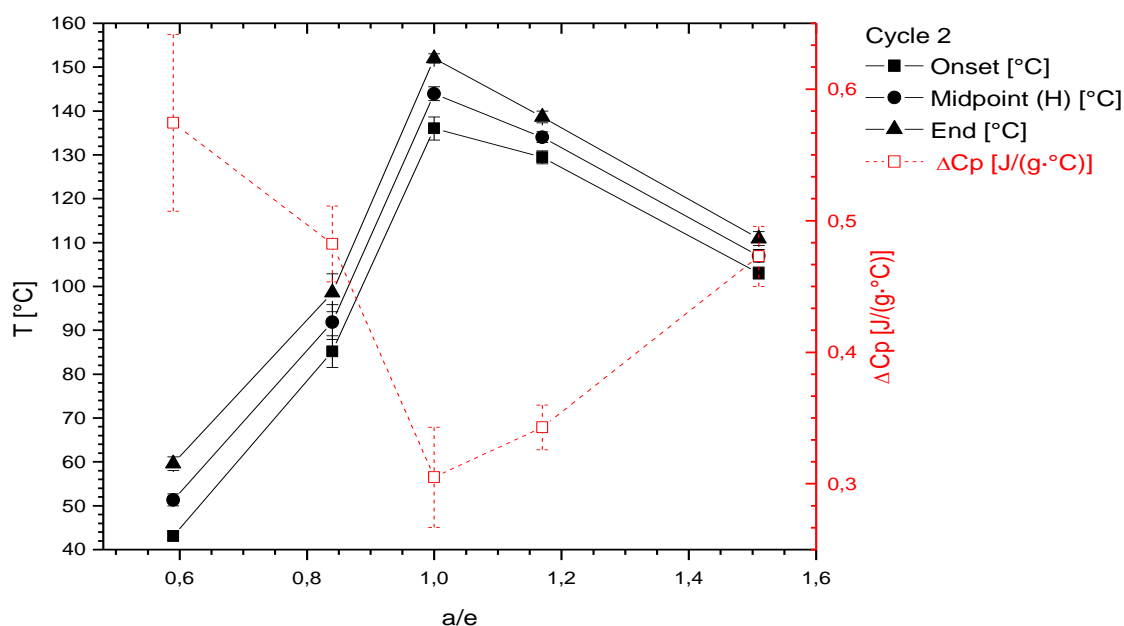


Abbildung 3-12. Glasübergangstemperaturen  $T_{g,onset}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,end}$  und  $\Delta c_p$  im 2. DSC-Heizlauf von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen Amin-Epoxid-Verhältnissen  $a/e$

Wie in [75] beschrieben, erreicht das stöchiometrische System EP12 die höchste Glasübergangstemperatur  $T_g$ ; mit steigendem Härtergehalt (EP14, EP18), aber auch bei Aminmangel (EP7, EP10) sinkt  $T_g$ . Dies liegt daran, dass bei nichtstöchiometrischen Mischungen Harz- oder Härtergruppen keinen Reaktionspartner finden. Dadurch entstehen längere Kettensegmente und lose Seitenketten, die die Beweglichkeit im Netzwerk erhöhen;  $T_g$  sinkt. Folgerichtig steigt  $\Delta c_p$  mit der Abweichung von der Stöchiometrie, weil durch die hohe Beweglichkeit von längeren Kettensegmenten und losen Seitenketten im viskoelastischen Zustand mehr Freiheitsgrade zur Verfügung stehen als im dichten, stöchiometrischen Netzwerk. Der Unterschied zum verglasten Zustand steigt also mit der Abweichung von der Stöchiometrie.

Tabelle 3-4. Glasübergangstemperaturen  $T_{g,onset}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,end}$  und  $\Delta c_p$  im 2. DSC-Heizlauf von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen Amin-Epoxid-Verhältnissen a/e

System	a/e	$T_{g,onset}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{g,end}$ [°C]	$\Delta c_p$ [J/(g·°C)]
EP7	0,59	43.1 ± 1.1	51.3 ± 1.3	59.6 ± 1.5	0.57 ± 0.07
EP10	0,84	85.2 ± 3.6	91.9 ± 4.0	98.6 ± 4.3	0.48 ± 0.03
EP12	1	136.0 ± 2.6	143.9 ± 1.6	152.0 ± 1.1	0.30 ± 0.04
EP14	1,17	129.5 ± 1.5	134.0 ± 1.2	138.6 ± 1.3	0.34 ± 0.02
EP18	1,51	103.0 ± 1.4	107.0 ± 1.4	110.9 ± 1.6	0.47 ± 0.02

### 3.4.2 DSC am nachvernetzten EP-Bulk

Nachvernetzte Proben wurden ebenfalls mit DSC untersucht. Repräsentative DSC-Kurven beider Heizläufe von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten sind in Abbildung 3-13 dargestellt. Über zwei Proben wurden die Glasübergangstemperatur und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  im 2. Heizlauf gemittelt und in Abhängigkeit vom Amin-Epoxid-Verhältnis a/e in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Die Wärmestromkurven beider Heizläufe von EP10 und EP18 liegen jeweils übereinander und zeigen keinen exothermen Vernetzungspike (s. Abbildung 3-13). Sie reagieren während der Nachvernetzung also vollständig aus. Da ihre Glasübergänge unter der Nachvernetzungstemperatur von 120 °C liegen, bleiben sie während der Nachvernetzung im viskoelastischen Zustand. Daher tritt keine Strukturrelaxation auf.

EP12 und EP14 dagegen frieren im Laufe der Nachvernetzung erneut chemisch ein. Deshalb ist im ersten Heizlauf ein Enthalprieretardationspik erkennbar, der auf die Strukturrelaxation während der Nachvernetzung im Glaszustand zurückgeht. Im zweiten Heizlauf ist er verschwunden, da die naheordneten Bereiche während des ersten Heizlaufs aufgelöst wurden.

Der Enthalprieretardationspik liegt im stöchiometrischen System EP12 bei 139 °C und damit deutlich unter  $T_{g2,end} = 150,6$  °C im zweiten Heizlauf. EP12 ist nach der Nachvernetzung also nicht vollständig ausreagiert, sondern vernetzt während des 1. Heizlaufs weiter. Tatsächlich kann dessen Wärmestromverlauf nach dem Enthalprieretardationspik als schwacher, breiter Nachvernetzungspik gedeutet werden. Auch der spektroskopische EP-Umsatz des nachvernetzten EP12-Bulks ist mit 95 % nicht vollständig (s. Abschnitt 3.2.4). Es ist bekannt, dass bei solch hohen Vernetzungsgraden bereits geringe Umsatzänderungen hohe Änderungen der Glasübergangstemperatur bewirken [80]. Also vernetzt EP12 während der Nachvernetzung nicht vollständig. Dies ist plausibel, da die reaktiven Gruppen im Netzwerk eingebaut sind und ihr Kontakt dadurch sterisch behindert wird. Zudem ist die Mobilität im Glaszustand stark eingeschränkt. Im viskoelastischen Zustand erhöht die kooperative Beweglichkeit die



Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes reaktiver Gruppen, also die Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb vernetzt das System nach Überschreiten des Glasübergangs im 1. Heizlauf weiter.

Auch in EP14 liegt der Enthalpieretardationspeak (136,0 °C) etwas unter  $T_{g,2end} = 138,8$  °C (s. Tabelle 3-4). Hier ist im ersten Heizlauf ebenfalls ein schwacher Nachvernetzungspeak sichtbar. Auch EP14 ist also nach der Nachvernetzung noch nicht vollständig ausreagiert, auch wenn hier die Weiterreaktion im ersten Heizlauf deutlich schwächer ausfällt als in EP12. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beide Systeme während der Nachvernetzung erneut verglasten. Die geringe Mobilität im Glas verhindert einen vollständigen Netzwerkaufbau.

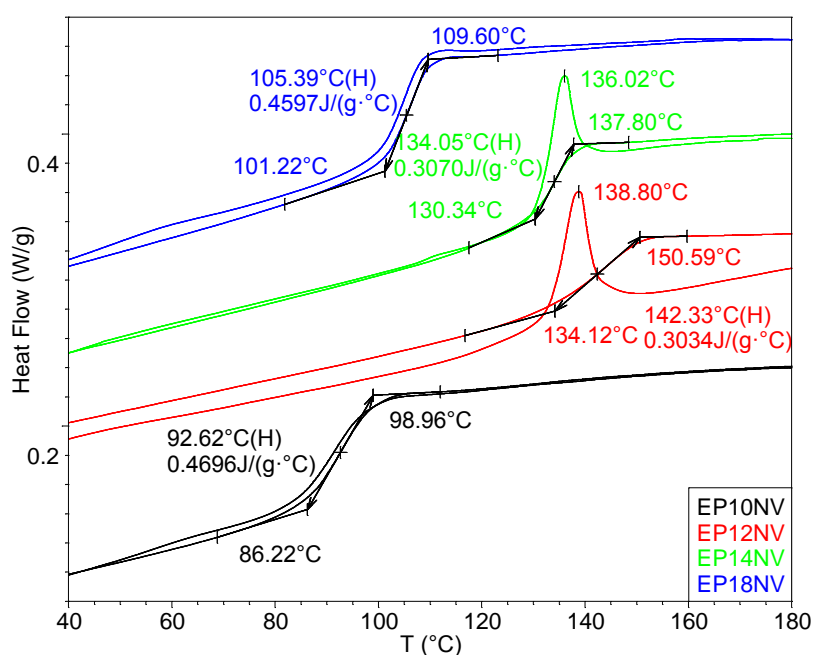


Abbildung 3-13. DSC-Kurven von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten (beide Heizläufe, parallel verschoben)

Vergleicht man RT- und nachvernetzte Proben bezüglich ihrer Glasübergangstemperaturen und Stufenhöhen im zweiten Heizlauf (s. Tabelle 3-4 vs. Tabelle 3-5), stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Unabhängig vom gewählten Vernetzungsregime stellen sich also nach dem ersten Heizlauf vergleichbare Netzwerkzustände ein. Folglich ist die Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsreaktionen (s. Abschnitt 3.1.1) nicht entscheidend für den Netzwerkaufbau. Dies lässt sich damit erklären, dass die Vernetzung im Wesentlichen von der schnelleren Addition primärer und sekundärer Amine getragen wird, während die langsamere Etherbildung unter den gewählten Vernetzungsbedingungen und während der DSC-Messung keinen maßgeblichen Beitrag leistet.

Tabelle 3-5. Glasübergangstemperaturen  $T_{g,onset}$ ,  $T_g$  und  $T_{g,end}$  und  $\Delta c_p$  im 2. DSC-Heizlauf von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen Amin-Epoxid-Verhältnissen a/e

System	a/e	$T_{g,onset}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{g,end}$ [°C]	$\Delta c_p$ [J/(g·°C)]
EP10	0,84	86,3 ± 0.8	92.6 ± 0.3	98.8 ± 0.2	0.48 ± 0.03
EP12	1	137.8 ± 1.3	144.7 ± 0.7	151.7 ± 0.5	0.28 ± 0.02
EP14	1,17	130.4 ± 0.4	134.4 ± 0.2	138.4 ± 0.4	0.33 ± 0.01
EP18	1,51	102.0 ± 1.2	106.2 ± 1.1	110.3 ± 1.0	0.46 ± 0.02

Es wurde gezeigt, dass das EP-System während der RT-Vernetzung chemisch einfriert. Die Reaktion bleibt daher unvollständig. Erhöht man die Temperatur während der DSC-Messung oder der Nachvernetzung (120 °C), setzt die Vernetzung erneut ein. Im Fall von EP10 und EP18 liegen die Glasübergänge im vollvernetzten Zustand unter 120 °C. EP12 und EP14 dagegen verglasen während der Nachvernetzung erneut. Dies verhindert einen vollständigen Netzwerkaufbau, der erst nach einer Temperaturerhöhung im viskoelastischen Zustand komplettiert wird. Die unterschiedliche Lage des Glasübergangs unter oder über 120 °C kann während der Alterung bedeutend werden, da EP10 und EP18 bei 120 °C im viskoelastischen Zustand vorliegen, EP12 und EP14 aber verglast sind. Dies kann sich auf die Diffusion im Polymer und damit auf den Transport von Sauerstoff im Epoxid auswirken.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist, dass das EP-System unabhängig von dem Härtergehalt stets nur einen Glasübergang zeigt. Alle Systeme erscheinen daher einphasig, also homogen. Allerdings ist unklar, ab welcher Größenordnung Inhomogenitäten in der DSC nachgewiesen werden können. Deshalb wird die Morphologie des Epoxids rastkraftmikroskopisch untersucht.

### 3.5 Rasterkraftmikroskopie

Die Mikrostruktur von vernetzten Epoxiden und ihre Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis wird in der Literatur kontrovers diskutiert (s. Abschnitt 3.1.3). Daher wird sie in dieser Arbeit rastkraftmikroskopisch untersucht, auch mit Blick auf spätere Untersuchungen zum Metalleinfluss auf die Vernetzung und zur Alterung, für die die Mikrostruktur des Bulks den Referenzzustand darstellt.

Dazu werden EP-Bulk-Proben wie in Abschnitt 2.2 beschrieben hergestellt, unter einem Winkel von 2° mikrotomiert und mit SFM im Tapping Mode an verschiedenen Positionen untersucht. Die Rohdaten werden in der SFM-Software Nanoscope 5.31r1 lediglich mit der *Flatten*-Funktion bearbeitet, die die unvermeidliche Verkippung der Probe bei der Messung korrigiert.

### 3.5.1 Topographie- und Phasenkontrast

Abbildung 3-14 zeigt Topographie- und Phasenbilder mit einer Kantenlänge von 2  $\mu\text{m}$ , die zeitgleich an einer beliebigen Stelle im RT-vernetzten EP12-Bulk aufgenommen wurden.

Im Phasenbild erkennt man die nodulare Mikrostruktur, die in der Literatur beschrieben wird: helle, harte Noduli in einer dunklen, weichen Matrix (s. Abschnitt 3.1.3). Die Mikrostruktur des Epoxids ist also heterogen. Die Vernetzung erscheint IR-spektroskopisch dagegen homogen (s. Abschnitt 3.2.4). Dies liegt an der begrenzten Ortsauflösung der IR-ATR-Mikrospektroskopie, die in ihrem Informationsvolumen sowohl in ihrer Tiefe (ca. 2  $\mu\text{m}$ ) als auch lateral (100  $\mu\text{m}$ ) über die Mikrostruktur mittelt. Kalorimetrisch ist nur eine Phase nachweisbar (s. Abschnitt 3.4). Dies kann einerseits bedeuten, dass Matrix und Noduli zu ähnlich sind, um ihre Glasübergänge zu unterscheiden. Dagegen spricht aber der deutliche Phasenkontrast. Andererseits könnten Matrix und Noduli nicht als scharf getrennte Phasen mit unterschiedlicher kooperativer Beweglichkeit vorliegen, sondern ineinander übergehen. Dafür sprechen die breiten Glasübergänge in der DSC und die graduellen Übergänge zwischen Noduli und Matrix im Phasenkontrastbild.

Das Topographiebild zeigt etwa gleichverteilte, rundliche Erhebungen von einigen 10 nm Größe, deren Höhe aber innerhalb der Höhenskalierung des Bildes von 10 nm liegt. Die dargestellte Topographie ist also sehr flach. Dies bestätigt die Güte der Oberflächenpräparation mit Ultramikrotomie (s. Abschnitt 2.2.2). Gleichzeitig ist die Topographie nicht unmittelbar zu verstehen, da sie nicht vom Diamantmesser stammen kann.

Beide Bilder zusammen erklären aber das Topographiebild: Noduli und Matrix bestehen aus vernetztem Epoxid und sollten sich nicht so sehr in ihren adhäsiven Eigenschaften, wohl aber in ihrer Steifigkeit, also den mechanischen Eigenschaften unterscheiden, da sich zwischen ihnen ein Phasenkontrast zeigt. Nun ist bekannt, dass die Spitze in weichere Materialien weiter eindringt als in harte, so dass der Materialkontrast bei flacher Topographie in das Topographiebild übersprechen kann [138]. Die Noduli werden daher im Topographiebild als Erhebungen sichtbar, während die Matrix tiefer erscheint. Dies bestätigt zudem, dass die höhere, hell dargestellte Phasenverschiebung der Noduli tatsächlich mit einer höheren Steifigkeit gegenüber der Matrix korreliert [138].

Da der Materialkontrast in die Topographie überspricht, ist nur das Phasenkontrastbild zur Beurteilung der Mikrostruktur geeignet, das einen deutlichen Kontrast zwischen den harten Noduli und der weichen Matrix zeigt.

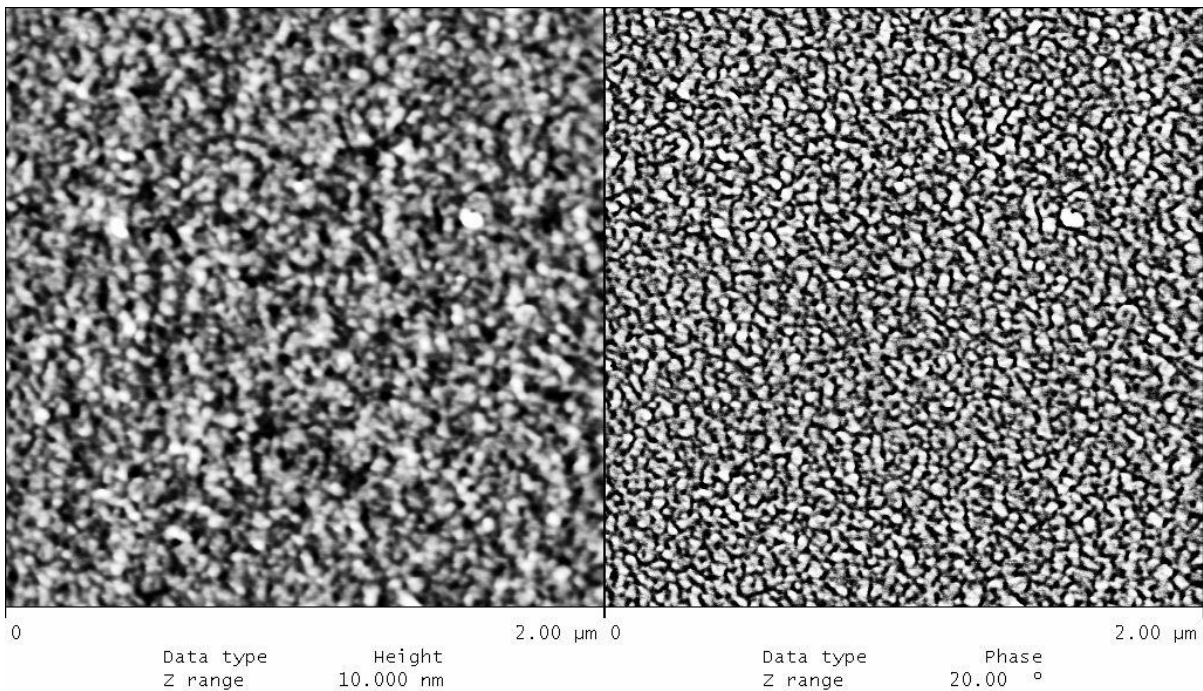


Abbildung 3-14. TM-SFM-Topographie- und Phasenkontrastbild (512 × 512 Pixel, 2 µm × 2 µm) von RT-vernetztem EP12-Bulk

### 3.5.2 Quantitative Auswertung von SFM-Phasenbildern

Die Phasenkontrastbilder von verschiedenen Proben oder von verschiedenen Positionen derselben Probe lassen sich qualitativ vergleichen, um Einflüsse der Stöchiometrie, der Metallsubstrate oder der Alterung auf die Morphologie zu untersuchen. Neben der qualitativen Begutachtung ist aber eine quantitative Bildauswertung hilfreich, die vergleichbare Kennwerte für die Nodulgröße und die Anteile an harter und weicher Phase liefert. Die SFM-Software Nanoscope 5.31r1 bietet jedoch keine geeigneten Auswertemöglichkeiten. Deshalb wurde mit LabVIEW 8.0 und Vision Assistant 8.0 von National Instruments die Auswertesoftware „NGP“ (Akronym für Nodul-Größe und Phasenanteil) erstellt und in [139] etabliert. Hier werden Funktionsweise und Nutzung zusammengefasst.

Das graphische Programmiersystem LabVIEW eignet sich besonders zur Datenerfassung und -verarbeitung. LabVIEW-Programme werden als Virtuelle Instrumente (VI) bezeichnet und bestehen aus zwei Komponenten: das Frontpanel als Benutzerschnittstelle und das Blockdiagramm als Programmieroberfläche mit dem graphischen Programmcode. Vision Assistant 8.0 ist ein eigenständiges Programm zur Bildauswertung, dessen Funktionen vollständig als VIs in LabVIEW integriert werden können.

Das Frontpanel von NGP ist in Abbildung 3-15 dargestellt. Hier werden zuerst die Größe und die Auflösung des Bildes angegeben, um Pixelabstände in Längen umrechnen zu können (Normierung). Nach dem Programmstart werden in einer Dialogbox ein oder mehrere Bilder gewählt, die nacheinander ausgewertet werden. Im Folgenden werden die wesentlichen

Schritte der Bildverarbeitung und -analyse am Beispiel eines Phasenbildes des RT-vernetzten EP14-Bulks beschrieben (s. Abbildung 3-16.a). Einen ausführlichen Überblick zum Thema Bildverarbeitung geben [140, 141], Details zur Umsetzung mit NI Vision Assistant finden sich in [142].

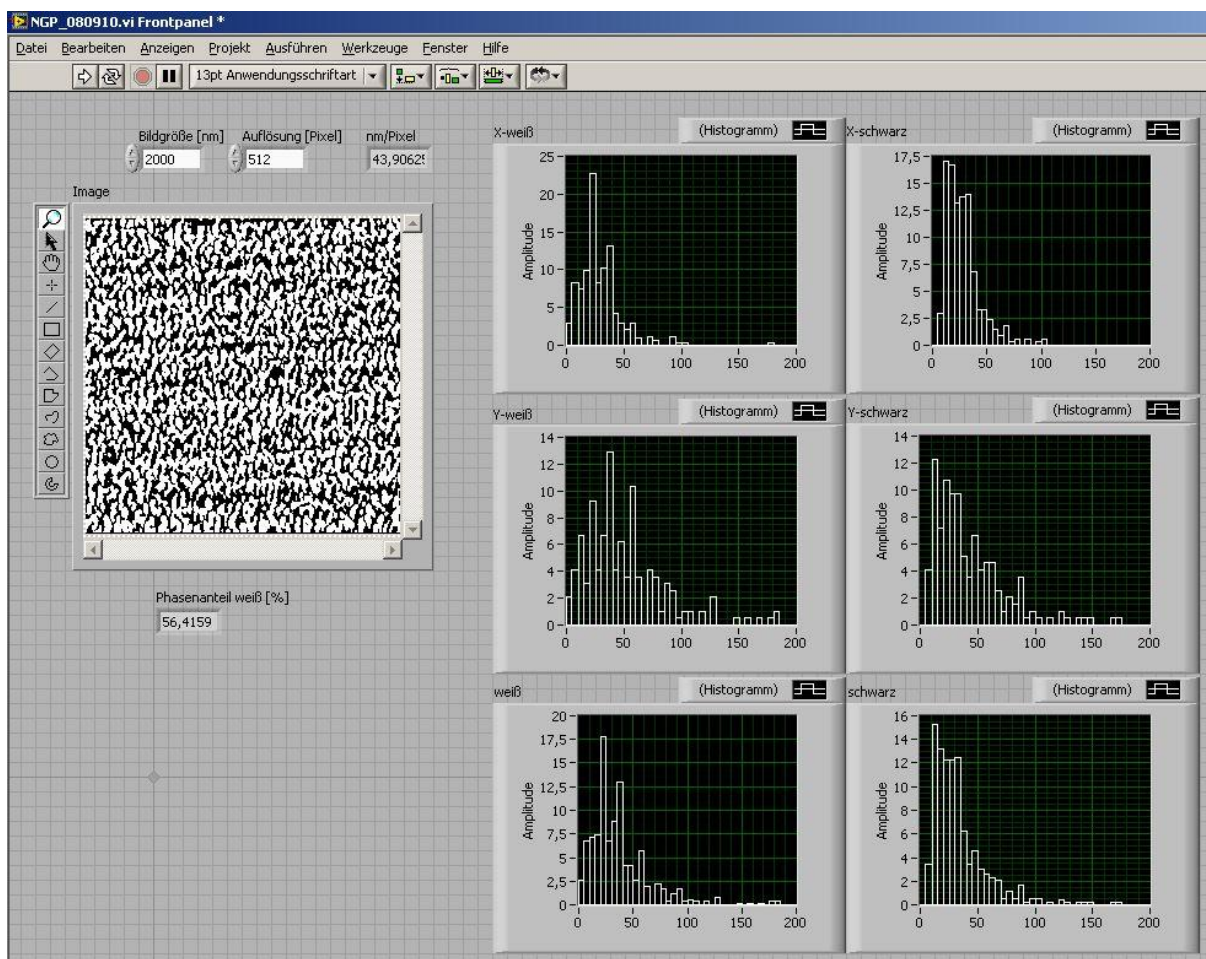


Abbildung 3-15. Frontpanel des LabVIEW-Programms NGP zur Bestimmung der Nodulgrößenverteilung und der Phasenanteile in TM-SFM-Phasenbildern

Beim Bildimport in NGP wird zunächst das Phasenbild aus dem Bildschirmfoto der Nanoscope-Software extrahiert (freigestellt), das neben dem Phasenbild auch zusätzliche Informationen zeigt. Dann wird es in ein Graustufenbild umgewandelt.

Die anschließende Binarisierung ist der zentrale Schritt der Bildverarbeitung, denn hier wird das Bild in schwarze und weiße Bereiche segmentiert, die möglichst den Noduli des Epoxids entsprechen sollen. Zur Binarisierung werden Segmentierungsverfahren wie die pixelorientierten Schwellwertalgorithmen eingesetzt, die den Helligkeitswert jedes Pixels mit einem Schwellwert  $t$  (engl. *threshold*) vergleichen. Liegt die Helligkeit darüber, wird das Pixel dem Segment 1 zugeordnet und weiß dargestellt, liegt sie darunter, wird das Pixel schwarz und gehört zu Segment 0. Schwellwertverfahren segmentieren das Bild immer vollständig und überdeckungsfrei und erzeugen ein Binärbild.

Einen großen Einfluss auf das Resultat der Segmentierung hat die Wahl des Schwellwerts. Er kann global für das ganze Bild festgelegt werden. Dadurch wird die Segmentierung jedoch anfällig für lokale Helligkeitsänderungen im Bild. Bei lokalen Schwellwertverfahren wird das Bild daher in Regionen eingeteilt, in denen unabhängige Schwellwerte gewählt werden, ohne dass dies die Segmentierung in anderen Regionen beeinflusst. An den Rändern der Regionen kann es dadurch allerdings zu Versatz kommen. Dies wird bei dynamischen Schwellwertverfahren vermieden, indem um jedes Pixel ein Fenster vorgegebener Größe betrachtet und auf Basis dieser Nachbarpixel ein eigener Schwellwert für dieses Pixel berechnet wird.

Zur Binarisierung der Phasenbilder wurde das dynamische Schwellwertverfahren nach Niblack verwendet [143]. Der lokale Schwellwert  $t$  wird mit Hilfe des Mittelwerts  $m$  und der Standardabweichung  $s$  der Grauwerte aller Nachbarpixel im Fenster um das betrachtete Pixel berechnet:

$$t = m + k \cdot s \quad \text{mit} \quad k = 0,2 \quad (3-6)$$

Die Größe des Fensters (s. Abbildung 3-16.d) wurde mit  $51 \times 51$  Pixeln so gewählt, dass es immer mehrere Noduli enthält, aber dennoch lokale Helligkeitsschwankungen ausgleichen kann [139]. So wird die Fehleranfälligkeit der Segmentierung in der Nähe von Riefen oder am Bildrand reduziert, die im Phasenbild heller oder dunkler abgebildet werden können (s. Abschnitt 9.1.2).

Im letzten Schritt der Bildverarbeitung werden kleine schwarze und weiße Bildobjekte entfernt, die auf Bildrauschen zurückzuführen sind. Das resultierende Binärbild und der Flächenanteil der weißen Phase, also des weißen Segments, werden im Frontpanel gezeigt (s. Abbildung 3-15). Für das Beispiel des RT-vernetzten EP14-Bulks ist das Binärbild in Abbildung 3-16.b dargestellt.

Die anschließende Bildanalyse der nodularen EP-Struktur soll eine charakteristische Nodulgröße liefern, anhand derer Einflüsse der Stöchiometrie, der Metallsubstrate oder der Alterung auf die Morphologie erkennbar sind. Dafür sind prinzipiell verschiedene Analysemethoden denkbar.

Für regelmäßig geformte Objekte eignet sich eine modellbasierte Bildanalyse, die im Bild eine vorgegebene Form erkennt (*Template Matching*). Im Falle von Kreisen würde ihr Durchmesser als Kenngröße bestimmt, anhand derer sich unterschiedlich große Kreise zuverlässig unterscheiden ließen. Die Noduli sind allerdings unregelmäßig geformt. Deshalb kann einerseits keine feste Form für eine modellbasierte Bildanalyse vorgegeben werden. Andererseits fehlt auch eine charakteristische, geometrische Kenngröße wie der Durchmesser, die bestimmt werden könnte.

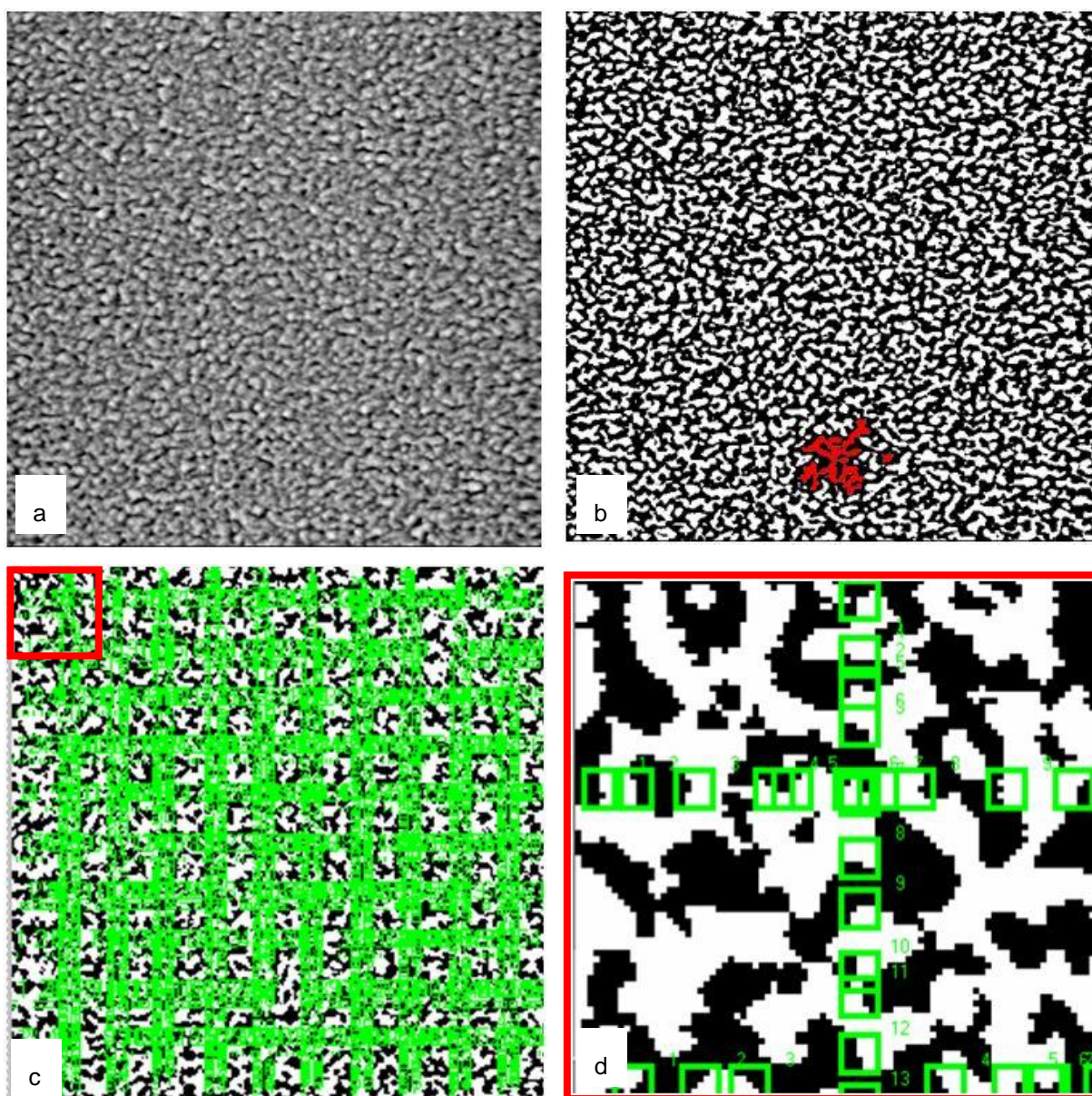


Abbildung 3-16. a. TM-SFM-Phasenbild des EP14RT-Bulks. b. Binärbild nach Segmentierung mit Schwellwertverfahren nach Niblack (Fenstergröße:  $51 \times 51$  Pixel); in rot: zwei zusammenhängende Objekte des weißen Segments. c. Binärbild mit markierten Kanten (nach Kantenerkennung). d. Binärbildausschnitt (rot) in der Größe des Niblack-Fensters mit markierten Kanten ( $51 \times 51$  Pixel).

Unregelmäßige, diskrete Objekte können mit kantenorientierten Verfahren analysiert werden, die aus dem Kantenbild Objektsilhouetten rekonstruieren. Damit lassen sich Flächeninhalt und Umfang als charakteristische Kenngrößen bestimmen. In Abbildung 3-15.b wird aber deutlich, dass die Noduli nicht scharf voneinander abgegrenzt sind: beide zusammenhängenden Objekte des weißen Segments, die im Binärbild zur Verdeutlichung rot hervorgehoben sind, unterscheiden sich stark in Größe und Form. Zudem hängt die Größe der zusammenhängenden Bereiche stark von der Segmentierung ab. Wenige Pixel entscheiden, ob zwei weiße Bereiche getrennt sind oder einen deutlich größeren Bereich mit entsprechend größerem

Umfang bilden. Das schwarze Segment hängt sogar fast vollständig zusammen, so dass von weißen, also steifen Noduli in einer schwarzen, weichen Matrix gesprochen werden kann. Flächeninhalt und Umfang sind also keine verlässlichen Kenngrößen für die Nodulstruktur.

Die gewählte Bildanalyse verzichtet deshalb völlig auf eine Formerkennung, sondern basiert nur auf der Kantenerkennung zwischen weißen und schwarzen Bereichen. Dazu werden im Abstand von 46 Pixeln 10 Linien in x-Richtung (horizontal, Schneidrichtung) und 10 Linien in y-Richtung (vertikal) definiert, entlang derer die Kanten zwischen weißen und schwarzen Objekten gesucht werden. Dabei werden nur Kanten berücksichtigt, die mindestens zwei Pixel voneinander entfernt sind. Dadurch werden Segmentierungsfehler aufgrund von Bildrauschen ignoriert, die nicht durch das Entfernen kleiner Objekte eliminiert wurden. In Abbildung 3-16.c sind die detektierten Kanten im Binärbild markiert, Abbildung 3-16.d zeigt einen Ausschnitt in der Größe des Niblack-Fensters.

Anhand der Kantenpolarität, die zwischen Schwarz-Weiß- und Weiß-Schwarz-Übergängen unterscheidet, und der Koordinaten der detektierten Kanten werden für alle Linien in x- und y-Richtung die Abstände zwischen den Kanten  $x_i$  berechnet. Die Kantenabstände im weißen Segment sind ein Maß für die Nodulgröße  $NG$ , die Kantenabstände im schwarzen Segment beschreiben den Nodulabstand  $NA$ . Die Werte werden folgendermaßen zu Stichproben zusammengefasst:

- Nodulgröße  $NG_x$  (weißes Segment) in Linien in x-Richtung (Schneidrichtung)
- Nodulgröße  $NG_y$  (weißes Segment) in Linien in y-Richtung
- Nodulgröße  $NG$  (weißes Segment) in allen Linien (richtungsunabhängig)
- Nodulabstand  $NA_x$  (schwarzes Segment) in Linien in x-Richtung (Schneidrichtung)
- Nodulabstand  $NA_y$  (schwarzes Segment) in Linien in y-Richtung
- Nodulabstand  $NA$  (schwarzes Segment) in allen Linien (richtungsunabhängig)

Die sechs entsprechenden Histogramme der Stichproben werden im Frontpanel angezeigt (s. Abbildung 3-15) und als Textdateien abgespeichert.

Die Kantenerkennung erfolgt also entlang fest definierter Linien, die ein Objekt willkürlich schneiden. Der Abstand zwischen den zwei Schnittpunkten kann daher alle Werte zwischen zwei Pixeln (s.o.) und der größten Länge des zusammenhängenden Objekts annehmen. Dies führt unweigerlich zu stark unterschiedlichen Einzelmesswerten. Deshalb sind die ermittelten Verteilungen in Abbildung 3-15 breit. Dennoch sind die Werte nicht gleichverteilt. Vielmehr weisen die Verteilungen deutliche Maxima auf, so dass statistische Kennwerte ermittelt werden können, die für die Morphologie charakteristisch sind. Für jede Stichprobe werden folgende statistische Daten erhoben (mit Kantenabständen  $x_i$  und Stichprobengröße  $N$ ) und als Textdateien abgespeichert:



$$\text{Arithmetischer Mittelwert} \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (3-7)$$

$$\text{Zentralwert (Median)} \quad \tilde{x} = \begin{cases} x_{(N+1)/2}, & N \text{ ungerade} \\ \frac{1}{2}(x_{N/2} + x_{N/2+1}), & N \text{ gerade} \end{cases} \quad (3-8)$$

$$\text{Schiefe} \quad v(X) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3}{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)^{3/2}} \quad (3-9)$$

$$\text{Varianz}^{10} \quad \text{Var}(X) \approx s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (3-10)$$

$$\text{Standardabweichung}^{10} \quad \sigma = \sqrt{\text{Var}(X)} \approx s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (3-11)$$

Der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}$  gibt den Durchschnittswert der Stichprobe an. Der Zentralwert oder Median  $\tilde{x}$  ist der mittlere Wert der geordneten Stichprobe, in der die  $x_i$  aufsteigend sortiert sind. Die Hälfte aller Messwerte ist also größer bzw. kleiner als der Median. Mittelwert und Median sind als Lageparameter Kennwerte für die Nodulgröße. Die Schiefe  $v(X)$  beschreibt die Neigungsstärke der Verteilung und zeigt an, wie stark sie nach rechts (positive Schiefe) oder nach links (negative Schiefe) geneigt ist. Bei linksschiefen Verteilungen liegt der Median über dem Mittelwert, bei rechtsschiefen darunter.

Alle Verteilungen von Nodulgröße und -abstand sind rechtsschief (s. Abbildung 3-15). Es kommen also Einzelwerte vor, die deutlich über dem Mittelwert liegen. Gegen solche Ausreißer ist der Median robuster als das arithmetische Mittel. Die Varianz  $\text{Var}(X)$  und die Standardabweichung  $\sigma$  beschreiben, wie stark die Messwerte um den Mittelwert streuen. Durch die Epoxidstruktur und die Auswertemethode bedingt, streuen die Einzelwerte sehr stark, so dass beide Parameter nur geringe Aussagekraft haben.

<sup>10</sup> Die Varianz  $\text{Var}(X)$  wird mit der korrigierten Stichprobenvarianz  $s^2$  abgeschätzt, da der Erwartungswert  $E(X)$  der Zufallsvariablen  $X$  nicht bekannt ist, sondern nur mit dem empirischen Mittelwert  $\bar{x}$  aus den Messwerten abgeschätzt wird. Analog wird die Standardabweichung  $\sigma$  mit der Stichprobenstandardabweichung  $s$  abgeschätzt.

Diese Kenndaten der Verteilungen, insbesondere Mittelwert und Median, können für verschiedenen Messpositionen auf den mikrotomierten Proben bestimmt und für die Nodulgröße (weißes Segment) und die Nodulabstände (schwarzes Segment) als Funktion der Tiefe  $z$  dargestellt werden, um Änderungen der Morphologie durch Alterung und Metallsubstrate zu diskutieren. In den nächsten Abschnitten wird zunächst der Einfluss der Stöchiometrie auf die Nodulgröße untersucht.

### 3.5.3 Mikrostruktur im RT-vernetzten EP-Bulk

Mit der eingeführten Bildauswertung lässt sich die Mikrostruktur in Bulkproben nach RT- und Nachvernetzung charakterisieren. Mit Blick auf den Stand des Wissens zur EP-Vernetzung (Abschnitt 3.1.3) ist zu klären, wie sich unterschiedliche Härtergehalte auf die Nodulgröße und die Phasenanteile von Noduli und Matrix auswirken.

Typische TM-SFM-Phasenkontrastbilder von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten sind in Abbildung 3-17 gezeigt. Die Mikrostruktur aller Proben ist nodular. Man erkennt jedoch keine systematische Abhängigkeit vom Härteranteil. Deshalb werden die Bilder mit NGP ausgewertet.

Abbildung 3-18 stellt die Mittelwerte und Zentralwerte der Nodulgrößenverteilung (weißes Segment) im RT-vernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte dar. 3- 7 Bilder einer Probe wurden getrennt ausgewertet und liefern getrennte Mittel- und Zentralwerte, so dass anhand ihrer Streuung die Genauigkeit der Nodulgrößenbestimmung abgeschätzt werden kann.

Die Mittelwerte aller Proben liegen zwischen 24 nm und 33 nm. Dies stimmt gut mit der Nodulgröße überein, die elektronenmikroskopisch ermittelt wurden [106]. Allerdings schwanken die Werte um ca. 5 nm. Die schwache Tendenz, dass die Nodulgröße mit dem Härtergehalt zunimmt, ist daher nicht belastbar.

Die Zentralwerte der Nodulgrößenverteilungen streuen zwischen 20 nm und 26 nm. Sie liegen also ca. 5 nm unter den Mittelwerten. Dies liegt an der Schiefe der Verteilungen. Die Zentralwerte streuen ähnlich stark wie die Mittelwerte und lassen ebenfalls keine signifikante Tendenz erkennen. Ihre höhere Robustheit gegenüber Ausreißern verbessert die statistische Genauigkeit also nicht.

Abbildung 3-19 zeigt die Mittelwerte und Zentralwerte der Verteilung des Nodulabstands (schwarzes Segment) im RT-vernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte. Die Mittelwerte liegen zwischen 25 nm und 36 nm und sind damit gut mit der mittleren Nodulgröße vergleichbar. Die Zentralwerte betragen 20 nm bis 30 nm. Sie sind ebenfalls mit den Zentralwerten der Nodulgrößenverteilung vergleichbar. Der Nodulabstand hängt wie die Nodulgröße demnach nicht vom DETA-Gehalt ab.

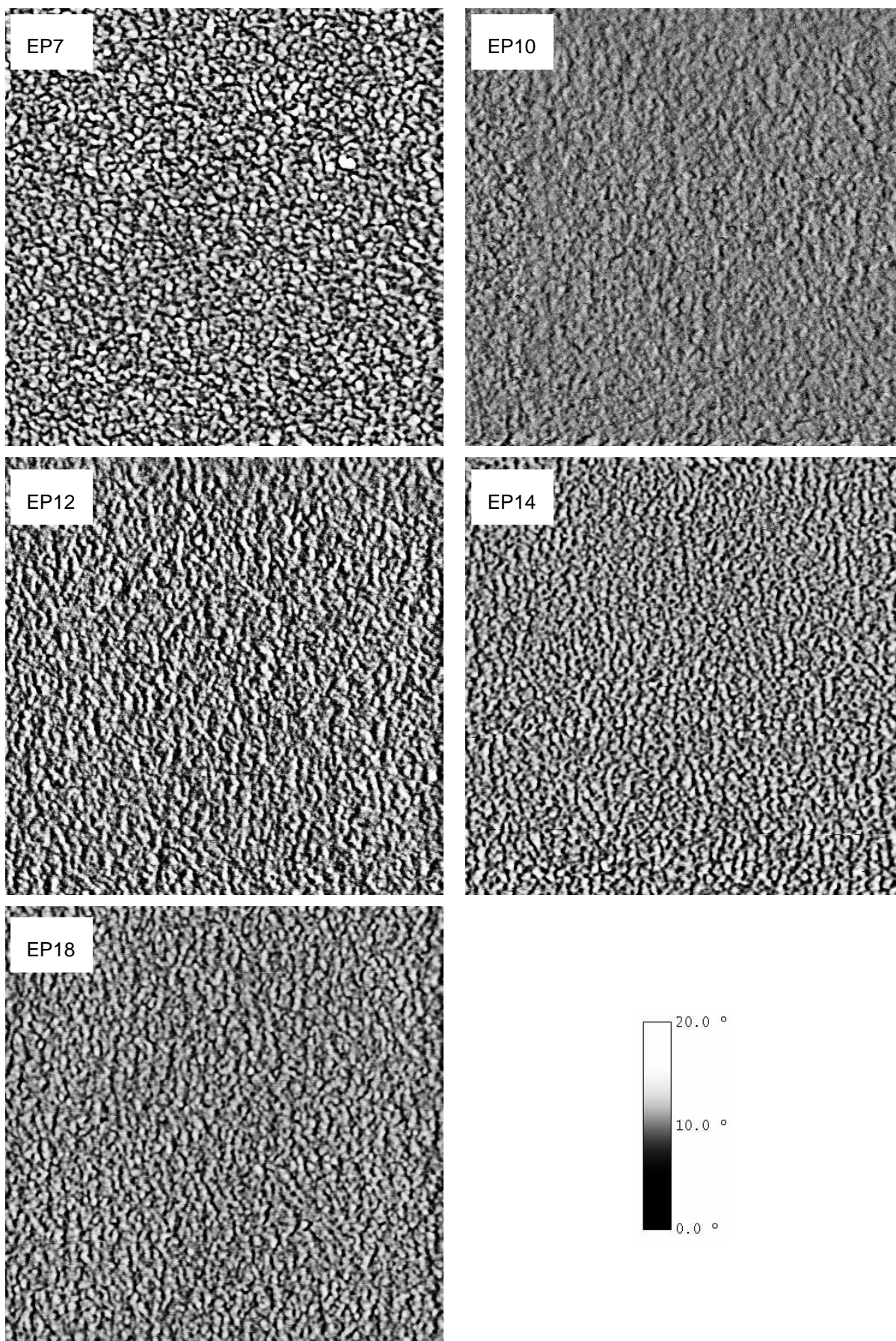


Abbildung 3-17. TM-SFM-Phasenkontrastbilder (512 × 512 Pixel, 2 μm × 2 μm) von RT-vernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten

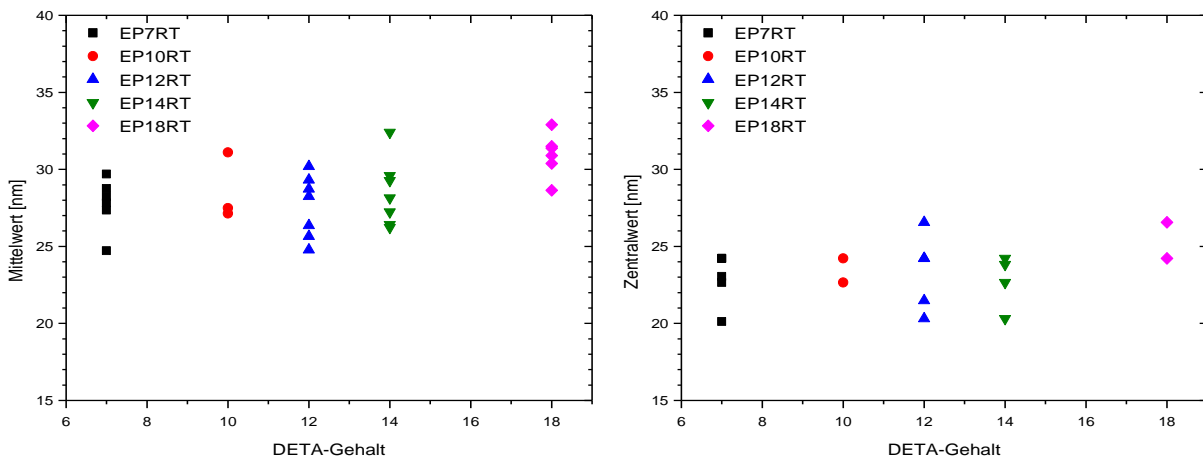


Abbildung 3-18. Mittelwerte und Zentralwerte der Größenverteilung der Noduli (weißes Segment) im RT-vernetzten EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten

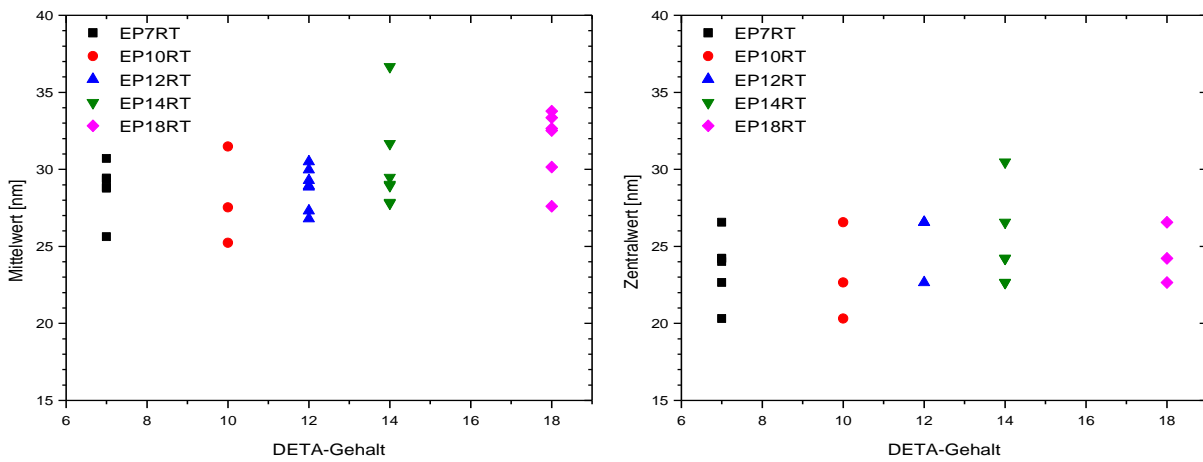


Abbildung 3-19. Mittelwerte und Zentralwerte der Verteilung des Nodulabstands (schwarzes Segment) im RT-vernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte

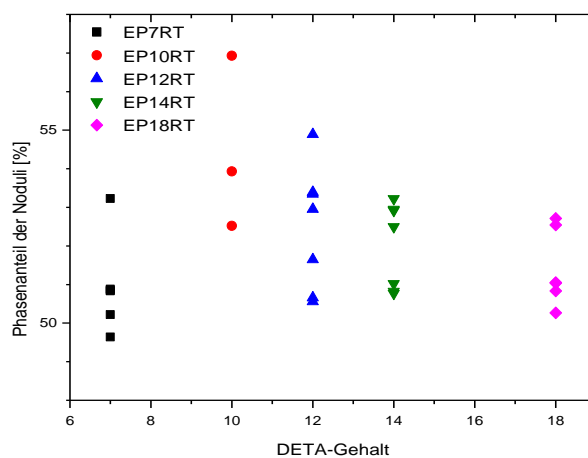


Abbildung 3-20. Phasenanteil der Noduli (weißes Segment) im RT-vernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte

In Abbildung 3-20 ist der Phasenanteil der Noduli (weißes Segment) im RT-vernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte dargestellt. Er liegt in allen Mischungsverhältnissen zwischen 49 % und 57 %. Die Noduli nehmen also etwas mehr als die Hälfte des Volumens ein. Einen signifikanten Unterschied zwischen verschiedenen Härtergehalten lässt sich wegen der Schwankung der Werte nicht ableiten.

Gerade beim Phasenanteil wirkt sich die Segmentierung mit Hilfe eines Schwellwertverfahrens auf das Ergebnis aus: Da willkürlich die mittlere Helligkeit als Schwellwert verwendet wird, nehmen beide Segmente etwa die Hälfte der Fläche ein. Ein geeigneter Schwellwert mit physikalischer Bedeutung, der zutreffender zwischen harten Noduli und weicher Matrix unterscheiden könnte, ist aber nicht verfügbar. Daher ist die Aussagekraft des ermittelten Phasenanteils gering.

### 3.5.4 Mikrostruktur im nachvernetzten EP-Bulk

Abbildung 3-21 zeigt TM-SFM-Phasenkontrastbilder von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten. Die Mikrostruktur aller Proben ist wie im RT-vernetzten Bulk nodular, allerdings nicht mehr vom Härtergehalt unabhängig. Die Noduli im EP12-Bulk sind deutlich größer als in den nicht-stöchiometrischen Proben. EP18-Proben mit dem größten Härterüberschuss haben die feinste Struktur. In nachvernetzten Proben nimmt also die Nodulgröße mit dem Härtergehalt ab, wie in [106] berichtet wurde.

Zur genaueren Beurteilung werden die Bilder mit NGP ausgewertet. In Abbildung 3-22 sind die Mittelwerte und Zentralwerte der Nodulgrößenverteilung (weißes Segment) im nachvernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte aufgetragen. 3 - 5 Bilder einer Probe wurden wiederum getrennt ausgewertet, so dass die Genauigkeit der Nodulgrößenbestimmung anhand der Schwankung abgeschätzt werden kann.

Die Mittelwerte der Nodulgröße liegen zwischen 17 nm und 25 nm. Sie sind also etwa 10 nm kleiner als in RT-vernetzten Proben. Ihre Größe stimmt gut mit dem elektronenmikroskopisch ermittelten Wert überein [106]. Die entsprechenden Zentralwerte sind etwa 4 nm kleiner. Beide Werte schwanken um ca. 2 nm, also weniger als im RT-vernetzten Zustand. Deshalb ist die Tendenz belastbar, dass die Nodulgröße mit dem Härterüberschuss- und -mangel abnimmt. Tatsächlich beträgt die mittlere Nodulgröße im stöchiometrischen Bulk ( $24,5 \pm 0,5$ ) nm - deutlich mehr im EP18-Bulk mit ( $18,2 \pm 0,5$ ) nm. Auch in EP10 ist die Nodulgröße mit ( $20,6 \pm 0,9$ ) nm geringer als in EP12. In [106] wurde dagegen berichtet, dass die Nodulgröße mit dem Härtermangel von 20 nm auf 30 nm zunimmt. Allerdings wurde diese Tendenz lediglich an zwei Mischungsverhältnissen und je einem TEM-Bild festgemacht, und die Auswertung der Nodulgröße wurde nicht erklärt.

Abbildung 3-23 stellt Mittelwerte und Zentralwerte der Verteilung des Nodulabstands (schwarzes Segment) im nachvernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte dar. Die Mittelwerte liegen zwischen 18 nm und 28 nm und sind damit um ca. 7 nm kleiner als im RT-

vernetzten Bulk. Sie zeigen die gleiche Tendenz wie die Nodulgröße: Der größte mittlere Nodulabstand findet sich mit  $(26,2 \pm 1,0)$  nm im EP12-Bulk, der kleinste im EP18-Bulk mit  $(18,7 \pm 0,7)$  nm. Die Nodulgrößen und –abstände sind also gut vergleichbar. Die Zentralwerte betragen 15 nm bis 23 nm. Sie sind ebenfalls mit den Zentralwerten der Nodulgrößenverteilung vergleichbar und zeigen dieselbe Abhängigkeit vom DETA-Gehalt.

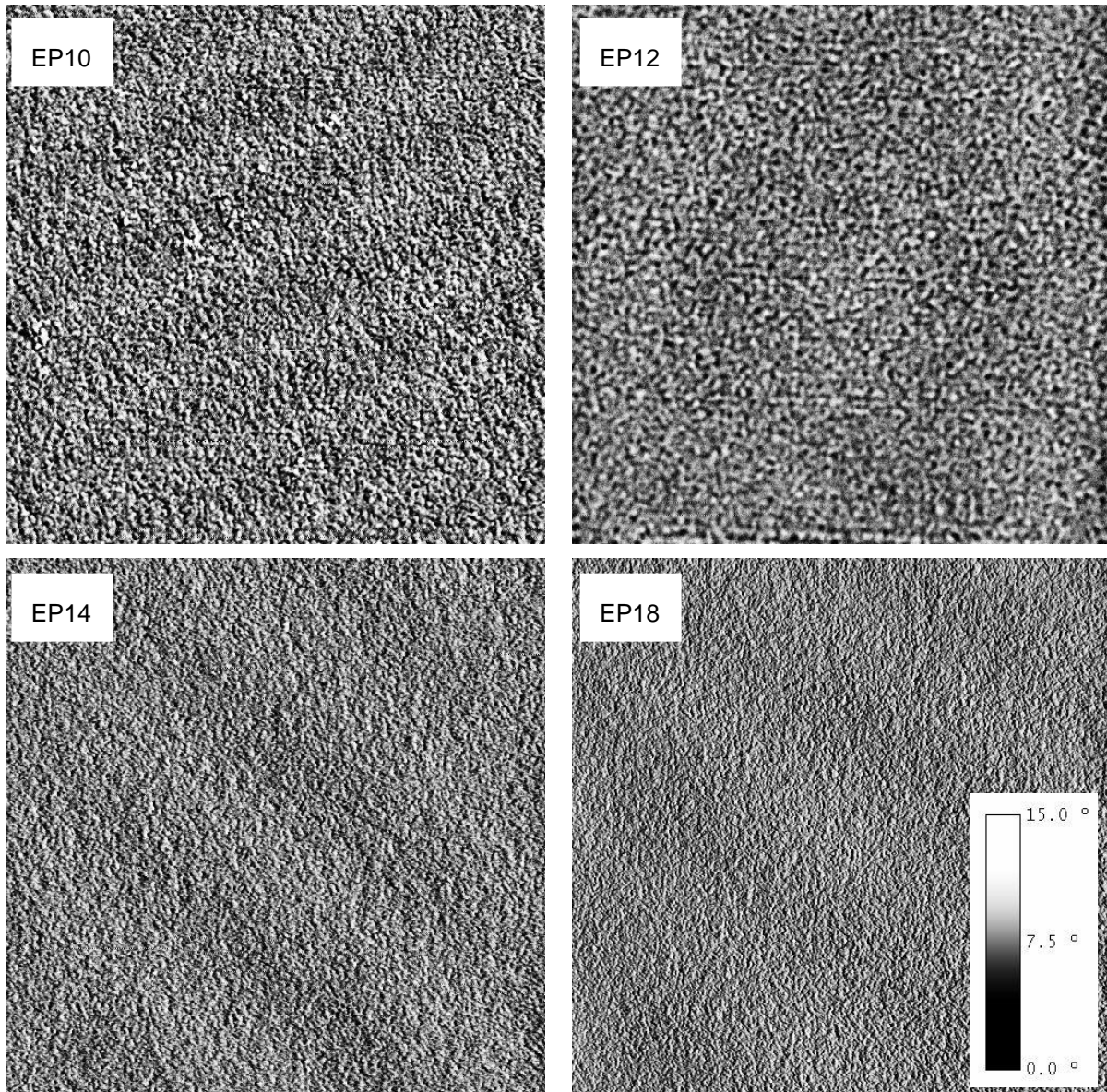


Abbildung 3-21. TM-SFM-Phasenkontrastbilder<sup>11</sup> ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten

<sup>11</sup> Die periodischen Helligkeitsschwankungen in manchen Phasenbildern sind Artefakte der Messung: Scant man denselben Bereich zweimal in verschiedene Richtungen, ändern sie die Richtung ebenfalls. Ihre Ursache ist aber unklar. Sie verschwinden nach der Segmentierung größtenteils und stören die Auswertung nur geringfügig.

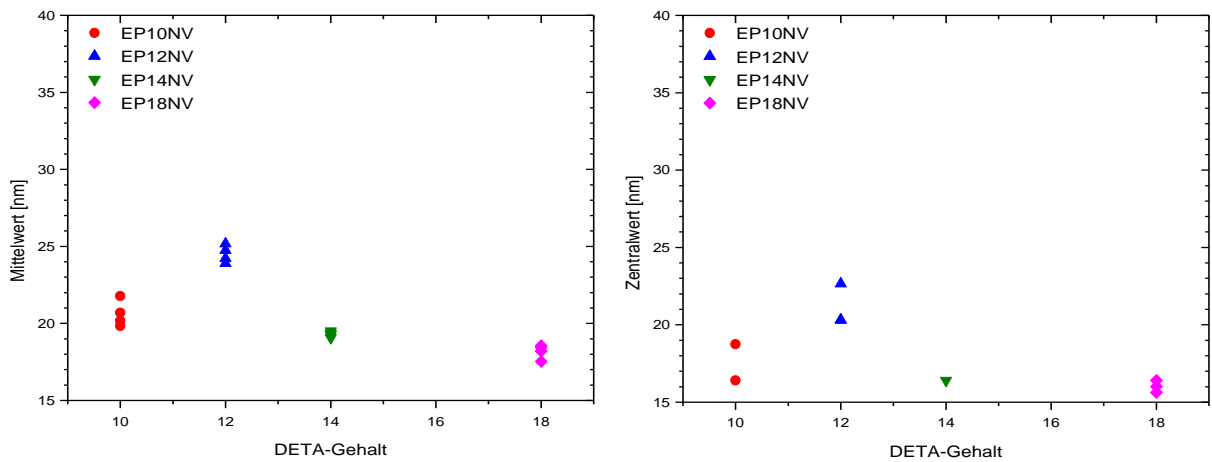


Abbildung 3-22. Mittelwerte und Zentralwerte der Größenverteilung der Noduli (weißes Segment) im nachvernetzten EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten

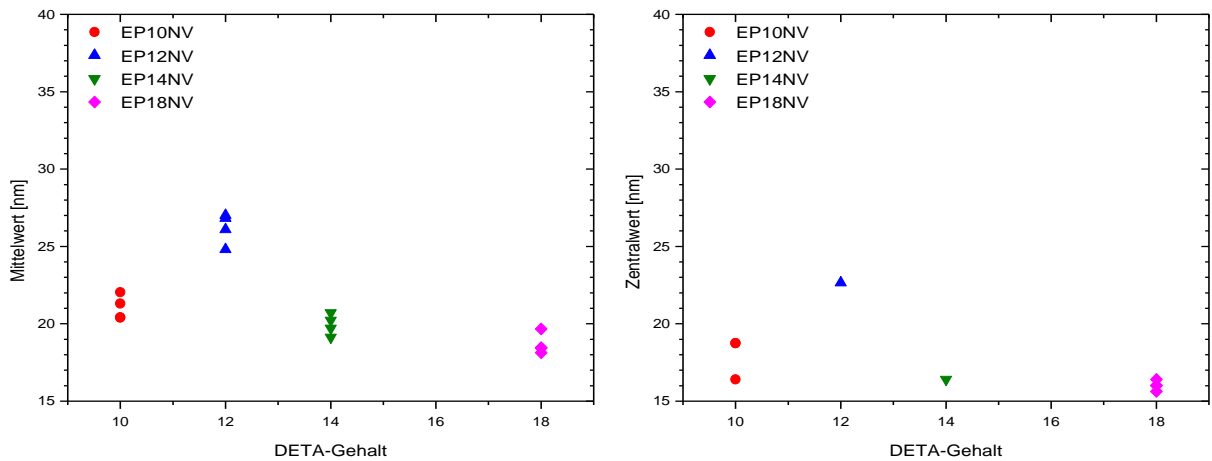


Abbildung 3-23. Mittelwerte und Zentralwerte der Verteilung des Nodulabstands (schwarzes Segment) im nachvernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte

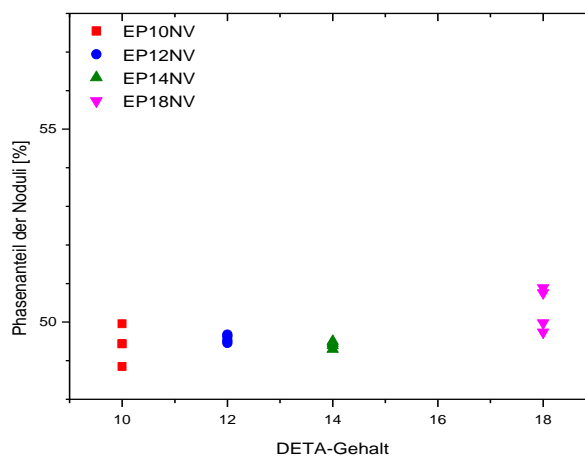


Abbildung 3-24. Phasenanteil der Noduli (weißes Segment) im nachvernetzten EP-Bulk für verschiedene DETA-Gehalte

Der Phasenanteil der Noduli (weißes Segment) liegt im nachvernetzten EP-Bulk in allen Mischungsverhältnissen zwischen 48 % und 51 % (s. Abbildung 3-24). Die Noduli nehmen also etwa die Hälfte des Volumens ein, etwas weniger als nach der RT-Vernetzung. Einen signifikanten Unterschied zwischen verschiedenen Härtergehalten gibt es nicht.

### 3.5.5 Schlussfolgerungen zur Mikrostrukturbildung

Die Mikrostruktur des RT-vernetzten EP-Systems ist von 24 - 33 nm großen, harten Noduli gekennzeichnet, die in einer weicheren Matrix im mittleren Abstand von 25 -36 nm zueinander angeordnet sind. Diese Struktur kann im System DGEBA-DETA nicht durch die Konkurrenz verschiedener unabhängiger Vernetzungsreaktionen entstehen, da bei RT die aminischen Vernetzungsreaktionen die Netzwerkbildung in allen Mischungsverhältnissen dominieren (s. Abschnitt 3.2). Die nodulare Mikrostruktur ist daher Folge einer thermodynamischen Entmischungsneigung der Komponenten und ihrer Oligomere (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Dabei werden die Nodulgröße und der Phasenanteil von Noduli und Matrix nicht maßgeblich vom Härtergehalt beeinflusst. Dies könnte bedeuten, dass die Entmischungsneigung bei Raumtemperatur nicht stark vom DETA-Gehalt abhängt. Dagegen sprechen die zahlreichen Publikationen, die von einer Abhängigkeit der Strukturgröße vom Härtergehalt berichten (vgl. Abschnitt 3.1.3). Wahrscheinlicher ist daher, dass mit steigendem Härtergehalt nicht nur die Entmischungsneigung, sondern in gleichem Maße auch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, so dass die Mikrogelbildung zwar schneller abläuft, die Entmischungsstruktur aber wegen des rascheren Netzwerkaufbaus auch früher fixiert wird. So können während der RT-Vernetzung vergleichbar große Strukturen entstehen.

Während der Nachvernetzung nimmt die Nodulgröße gegenüber dem RT-vernetzten Zustand ab. Dies ist nur möglich, wenn sich die Zahl der Noduli erhöht hat. Das Netzwerk muss also genug Beweglichkeit gewinnen, damit sich neue Noduli im schwächer vernetzten, internodularen Bereich bilden können. Dadurch sinkt auch der Nodulabstand.

Auf diesen Prozess wirkt sich der DETA-Gehalt aus, denn nach der Nachvernetzung sind Proben, die von der Stöchiometrie abweichen, feiner strukturiert. Einerseits wird mit zunehmendem DETA-Überschuss eine Entmischung in aminreiche und aminarme Bereiche begünstigt, weil sie thermodynamisch inkompatibel sind (vgl. Abschnitt 3.1.3). Andererseits wirkt der hohe DETA-Überschuss weichmachend und erhöht die Beweglichkeit des Netzwerks. Gleiches gilt analog für den DGEBA-Überschuss im unterstöchiometrischen EP10. Die Nodulgröße und ihr Abstand sinken daher im stöchiometrischen Bulk nur leicht auf 25 nm, während sie im überstöchiometrischen EP18-Bulk auf 18 nm und im unterstöchiometrischen EP10 auf 21 nm zurückgeht.

Die morphologischen Unterschiede der Mikrostruktur zwischen den verschiedenen Systemen bleiben jedoch gering. Daher lassen sich Alterungsprozesse und die Wirkung von Metallsubstraten auf die Vernetzung für verschiedene Härterhalte gut vergleichen.



### 3.6 Zusammenfassung

Die RT-Vernetzung des EP-Systems DGEBA-DETA wird in allen untersuchten Mischungsverhältnissen von der Polyaddition von Aminogruppen des DETA an Oxiranringe des DGEBA getragen. Die Vernetzung läuft chemisch kontrolliert, bis alle Systeme chemisch verglasten, so dass die Vernetzung nur noch langsam fortschreitet. Die Reaktion bleibt daher unvollständig: Der spektroskopische EP-Umsatz nach 72 h RT-Vernetzung liegt zwischen 56,2 % (EP7) und 81,3 % (EP18), die Glasübergangstemperaturen zwischen 50 °C (EP10) und 60 °C (EP18). In allen Systemen bleiben daher reaktive primäre und sekundäre Amine sowie Oxiranringe im Netzwerk enthalten. Im Rahmen der Auflösung von DSC- und  $\mu$ -ATR erscheint der EP-Bulk homogen vernetzt und einphasig. Mit TM-SFM lässt sich zeigen, dass die Vernetzung aufgrund einer thermodynamischen Entmischungsneigung zu einer heterogenen, nodularen Mikrostruktur führt: harte Noduli (24 -33 nm) sind in einer weicheren Matrix eingebettet. Größe und Abstand der Noduli hängen nicht maßgeblich vom DETA-Gehalt ab.

Die Nachvernetzung bei 120 °C führt zu stärkeren Unterschieden zwischen den Mischungsverhältnissen. Im unterstöchiometrischen EP10 verbleiben Oxiranringe im Netzwerk. Im stöchiometrischen EP12 werden fast alle Oxiranringe und primäre bzw. sekundäre Aminogruppen verbraucht. Bei geringem Aminüberschuss in EP14 bleiben sekundäre Amine zurück, bei hohem Überschuss in EP18 auch primäre Aminogruppen. Für EP10 und EP18 liegt der Glasübergang im vollvernetzten Zustand unter 120 °C, während EP12 und EP14 während der Nachvernetzung verglasten, so dass sie nicht vollständig ausreagieren. Dies gelingt erst durch Aufheizen in den viskoelastischen Zustand. Auch die Mikrostruktur hängt nun vom DETA-Gehalt ab und wird mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie feiner, weil die weichmachende Wirkung von überschüssigen Monomeren die Entmischung in härterarme und -reiche Bereiche, also die Bildung neuer Noduli begünstigt.

Die verbleibenden reaktiven Gruppen stellen neben den Hydroxylgruppen und den tertiären Aminen die funktionellen Gruppen dar, die während der Alterung umgesetzt werden können. Durch ihren unterschiedlichen Gehalt an Oxiranringen und primären bzw. sekundären Aminen können die gewählten Mischungsverhältnisse dazu beitragen, Reaktionsmechanismen dieser Gruppen zu identifizieren. Morphologisch unterscheiden sich die verschiedenen Systeme dagegen nicht stark, und makroskopisch sind die Proben gleichmäßig vernetzt. Daher lassen sich Alterungsprozesse und die Wirkung von Metallsubstraten auf die Vernetzung für verschiedene Härtergehalte gut vergleichen und lokal untersuchen. Allerdings kann sich die unterschiedliche Lage des Glasübergangs unter oder über 120 °C während der Alterung bei 120 °C auswirken, da EP10 und EP18 dann im viskoelastischen Zustand, EP12 und EP14 aber verglast sind. Dies kann die Diffusion insbesondere von Sauerstoff und Wasser im Polymer und damit die Alterungskinetik beeinflussen.



## 4 Alterung im EP-Bulk und im Kontakt zu Atmosphären

Nach der Vernetzung des EP-Bulks wird nun seine Alterung im Volumen und an seiner Luftseite untersucht. Dabei sollen die Einflüsse von Temperatur und Feuchte diskriminiert werden. Deshalb wurden drei verschiedene Alterungsbedingungen verwendet (s. Abschnitt 2.4):

- Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C („TL120“)
- Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C („TL60“)
- Alterung in feuchter Luft (90% r.F.) bei 60 °C („FL60“)

Insbesondere soll geklärt werden, inwieweit sich die Alterung durch verschärfte Alterungsbedingungen beschleunigen lässt, oder ob das Alterungsverhalten vielmehr typisch für die Umgebungsbedingungen ist und sich nicht auf andere Bedingungen übertragen lässt.

Im Epoxidsystem wurde der DETA-Gehalt variiert, um funktionelle Gruppen wie Oxiranringe und reaktive primäre oder sekundäre Amine in verschiedenen Gehalten zur Verfügung zu stellen (s. Abschnitt 3.3). Dadurch sollen eventuelle Unterschiede im Alterungsverhalten auf chemische Gruppen zurückgeführt werden.

Auch zwei Vernetzungszustände wurden untersucht: Neben nachvernetzten Proben wurden auch RT-vernetzte Proben gealtert, deren Netzwerk nicht vollständig aufgebaut ist. Bei ihnen konkurriert daher die Alterung mit der weiteren Vernetzung.

Während der Alterung wurden Bulkproben vom DSC-Typ mit verschiedenen DETA-Gehalten regelmäßig gewogen, um ihre Masseänderung als Folge von oxidativem Abbau oder der Aufnahme von Wasser zu verfolgen. Dazu wird ihre relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  während der Alterung bestimmt (s. Abschnitt 2.3.5).

Strukturelle Veränderungen in den EP-Netzwerken während der Alterung wurden kalorimetrisch mit DSC verfolgt. Dazu wurden zu ausgewählten Zeiten je zwei Bulkproben des gleichen Zustands unmittelbar nach der Entnahme in zwei Heizläufen untersucht (s. Abschnitt 2.3.1).

Neben diesen integralen Messungen wurden während der Alterung ortsaufgelöste Messungen an mikrotomierten Keilproben mit IR-ATR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation durchgeführt (s. Abschnitt 2.2). Diese Vorgehensweise ist in der Kombination der Methoden neu und soll ein besseres Verständnis der chemischen Alterungsmechanismen und ihrer Auswirkungen auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

Zunächst wird ein Überblick über die Literatur zur Alterung von Epoxiden gegeben, der die Untersuchungen einordnet und Ansätze zur Interpretation liefert.

## 4.1 Alterung von Epoxiden - Stand des Wissens

Während ihrer Lebensdauer sind Polymere unterschiedlichen Bedingungen unterworfen, unter denen sich die Eigenschaften des Polymers verändern und die seine Einsatzdauer beschränken können. Solche Eigenschaftsänderungen über die Lebensdauer eines Werkstoffes hinweg werden als Alterung bezeichnet. Bei Polymeren wird die Alterung maßgeblich von äußeren Einflüssen von Temperatur, Sauerstoff, Wasser und Lichteinstrahlung bestimmt. Ihre Wirkung auf Epoxidnetzwerke wird anhand bekannter physikalischer und chemischer Alterungseffekte in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Dabei werden insbesondere die chemischen Reaktionsmechanismen der funktionellen Gruppen beleuchtet, die im System DGEBA-DETA zu Beginn der Alterung vorliegen (s. Seite 65, Tabelle 3-3).

### 4.1.1 Physikalische Alterung

Bei der Verglasung von Netzwerken verlangsamen sich Relaxationsprozesse wegen der eingeschränkten Beweglichkeit. Verglasen Netzwerke während ihrer Abkühlung, können das freie Volumen und die Enthalpie des Systems daher der Abkühlung nicht folgen und nicht instantan bis zum Gleichgewichtszustand abnehmen. Insbesondere das freie Volumen bleibt über dem Gleichgewichtswert - umso mehr, je schneller das System verglast [113]. Deshalb lagern sich Ketten so um, dass das freie Volumen abgebaut wird. Diese retardierten Prozesse der Strukturformung und der makromolekularen Bewegung im Glas und am Glasübergang, die nicht durch chemische Umwandlungen hervorgerufen werden, bezeichnet man als physikalische Alterung [144]. In Epoxiden wird sie so gedeutet, dass sich nanometerskalige Nahordnungsbereiche mit einer erhöhten Packungsdichte der Molekülsegmente bilden [74, 144]. Dies wird durch Messungen des freien Volumens während der physikalischen Alterung mit Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) bestätigt [145]. In den entstehenden nahgeordneten Bereichen steigen die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, so dass nicht nur das freie Volumen, sondern auch die Enthalpie abnimmt (Enthalpielaxation).

Geschwindigkeit und Ausmaß der physikalischen Alterung werden von der Alterungstemperatur  $T_a$  und der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bestimmt [146-148]: Sie nehmen mit sinkender Temperaturdifferenz ( $T_a - T_g$ ) zu. Die Alterungstemperatur prägt die physikalische Alterung daher maßgeblich. Zudem verläuft die Enthalpielaxation bei einem Abweichen von der Stöchiometrie in einem DGEBA-Polyethertriamin-System schneller und mit geringerer scheinbarer Aktivierungsenergie [147].

Die lokale Erhöhung der Packungsdichte während der physikalischen Alterung ist reversibel und wird beim Aufheizen in den viskoelastischen Zustand abgebaut. Die dafür benötigte Wärme führt in DSC-Kurven zu einem endothermen Enthalpielaxationspeak auf dem Hochtemperaturende der Glasübergangsstufe.

Kalorimetrisch ist der physikalische Alterungspeak nicht vom Enthalpieretardationspeak zu unterscheiden, der durch die Strukturrelaxation während der Vernetzung im Glaszustand entsteht (s. Abschnitt 3.1.2). In beiden Fällen werden während des Aufheizens in der DSC Ungleichgewichtszustände durch eine verzögerte Wärmeaufnahme abgebaut. Bei der physikalischen Alterung eines vollständigen Netzwerks führt aber die Abkühlung im Glaszustand zum Ungleichgewicht, während nach der chemischen Verglasung die isotherme Weiterreaktion im Glaszustand eine Ungleichgewichtsstruktur entstehen lässt. Die Phänomene müssen daher unterschieden werden, auch wenn beide auf strukturellen Enthalpierelaxationen im Glaszustand beruhen und daher in der DSC zu einem Enthalpieretardationspeak führen.

Wenn weiter unterhalb des Glasübergangs gealtert wird, wird in DSC-Kurven auch unterhalb von  $T_g$  ein endothermes Ereignis in der Nähe der Alterungstemperatur  $T_a$  gefunden [149-152]. Es wird als Wärmemenge gedeutet, die zum Auflösen von Bereichen erhöhter Packungsdichte aufgewendet werden muss, die durch eine Enthalpierelaxation im Glaszustand, also durch physikalische Alterung entstehen. Auch im vollvernetzten System DGEBA-DETA 100 : 14 tritt während der Alterung bei 60 °C unter getrockneter Luft solch ein endothermes Ereignis auf, das durch Aufheizen über  $T_g$  verschwindet [80]. Fata bewertet das endotherme Ereignis jedoch als sekundären Glasübergang, dessen Temperaturlage sich während 100 Tagen von 80 °C auf 100 °C verschiebt und dessen  $c_p$ -Stufe wächst. Er wird einer sekundären Phase zugeordnet, die sich während der Alterung ausscheidet und die sich im viskoelastischen Zustand wieder in der primären Phase auflöst. Eine solche Interpretation im Sinne einer Phasentrennung in eine zweiphasige Mikrostruktur wird auch in [152] vertreten.

Zudem fand Fata Hinweise auf morphologische Veränderungen der Mikrostruktur: In den Noduli zeigten sich mit Rasterkraftmikroskopie wenige Nanometer große, harte Globulite, die nach dem Aufheizen in den viskoelastischen Zustand verschwanden [80]. Sie werden als Beweis der Phasentrennung gewertet. Die neuen, harten Bereiche in den Noduli werden allerdings dem primären Glasübergang zugeordnet, dessen  $T_g$  konstant bleibt; den neuen sekundären Glasübergang mit dem kleineren  $T_g$  ordnet Fata der weicheren Matrix zu, deren Struktur sich während der Alterung nicht verändert. Diese Zuordnung bleibt zu überprüfen.

Mit dielektrischer Spektroskopie (DES) zeigt dasselbe System während der Alterung bei 40 °C in getrockneter Luft eine strukturelle Relaxation des EP-Netzwerks in einen Zustand geringerer makromolekularer Beweglichkeit [153]: Das Maximum der Relaxationszeitverteilung verschiebt sich innerhalb von 20 Tagen zu größeren Relaxationszeiten. Gleichzeitig nimmt die Breite der Relaxationszeitverteilung ab, während ihre Symmetrie und die notwendige Aktivierungsenergie steigen. Eine weitergehende Deutung dieser strukturellen Relaxation als physikalische Alterung oder als Phasentrennung wird nicht vorgenommen.

Es bleibt also offen, wie die kalorimetrisch und dielektrisch nachgewiesene Relaxation des verglasten Epoxids mikrostrukturell zu deuten ist.

## 4.1.2 Thermische Alterung

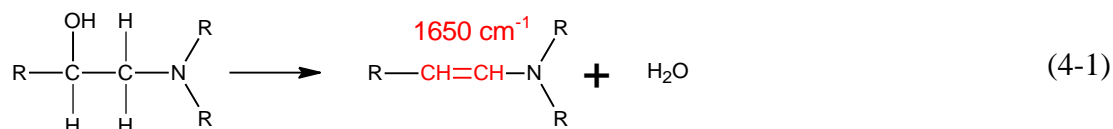
### 4.1.2.1 Weiterreaktion

Kommt es während der Vernetzung zur chemischen Verglasung, wird nicht nur die Gleichgewichtseinstellung behindert; auch die Vernetzung selbst kann nur noch diffusionskontrolliert fortschreiten und hemmt sich zunehmend selbst (s. Abschnitt 3.1.2). Wird ein unvollständiges, verglastes Netzwerk nahe unter seiner Glasübergangstemperatur gelagert, kann sich die Vernetzungsreaktion also langsam fortsetzen [103, 105]. Diese Weiterreaktion ist umso stärker, je weiter das System unterhalb seiner erreichbaren Glasübergangstemperatur ausgehärtet wurde. In ihrer Folge steigen die Vernetzungsdichte und die Glasübergangstemperatur, die Beweglichkeit des Netzwerks sinkt. Für das System DGEBA-DETA im Massenverhältnis 100 : 14 wurde in [80] gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur des EP-Bulks von  $(66,6 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  (nach Vernetzung bei  $40^\circ\text{C}$ ) innerhalb von 101 Tagen bei  $40^\circ\text{C}$  unter getrockneter Luft auf  $(80,7 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  steigt.

### 4.1.2.2 Thermische Degradation

Neben der Weiterreaktion können während der Alterung weitere chemische Veränderungen im Netzwerk ablaufen, die es oft auch schädigen. Laufen solche Prozesse ohne den Einfluss der Atmosphäre im gesamten Volumen ab, spricht man von thermisch induzierter chemischer Alterung oder thermischer Degradation.

Ein Beispiel für einen thermischen Abbaumechanismus ist die Dehydratation von sekundären Alkoholen, die sich während der Vernetzung gebildet haben:



Bei hohen Temperaturen können sich eine Hydroxylgruppe und ein benachbartes Proton abspalten und als Wasser entweichen; in der Polymerkette bleibt eine C=C-Bindung zurück [113, 154]. Ihr wird eine IR-Bande um  $1650 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet [134]. Die Dehydratation zerstört keine Netzwerkbögen, die Doppelbindung reduziert aber die lokale und die kooperative Beweglichkeit im Epoxidsystem.

Die thermische Degradation lässt sich mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) verfolgen, bei der die Veränderung der Probenmasse während des Aufheizens aufgezeichnet wird [155, 156]. Epoxidsysteme zersetzen sich unter Inertgas bei Temperaturen um  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  thermisch [155, 157]. Durch die Variation der Heizrate lassen sich die Abbaukinetik bestimmen und damit die Lebensdauer bei einer gegebenen Temperatur abschätzen. Auf die Abbauprodukte und -prozesse lassen sich durch TGA-Messungen keine Rückschlüsse ziehen.

Auf den Einsatz an Luft und nahe Raumtemperatur sind die Ergebnisse nicht übertragbar. Einerseits liegen die thermischen Abbautemperaturen weit über RT, andererseits können unter Lufteinfluss neben der thermischen Degradation weitere Alterungsmechanismen ablaufen. Deshalb werden rein thermische Abbauprozesse in dieser Arbeit nicht untersucht.

### 4.1.3 Thermo-oxidative Alterung

Die Oxidation organischer Verbindungen verläuft meist nach komplexen Reaktionsmechanismen, bei denen zwischen den Reaktionspartnern Elektronen, Wasserstoff oder Sauerstoff übertragen werden [158]. Die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung hängt davon ab, wie leicht diese Elementarschritte ablaufen. Die Elektronenübertragung wird durch niedrige Energien der Grenzorbitale einer Verbindung begünstigt. Funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren wie Alkohole und Amine oder Mehrfachbindungen werden daher durch Elektronenübertrag leichter oxidiert als C-C- und C-H-Bindungen [158]. Die Abspaltung von Wasserstoff setzt eine niedrige Dissoziationsenergie der R-H-Bindung voraus. Deshalb spalten gesättigte Kohlenwasserstoffe leichter Wasserstoff ab als ungesättigte. Primäre und sekundäre Alkohole und Aldehyde werden durch Wasserstoffabspaltung leicht oxidiert. Generell wird die Oxidierbarkeit durch eine positive Polarisierung des C-Atoms begünstigt und steigt von primären zu tertiären C-H-Bindungen an. [158]. Zudem kann der Luftsauerstoff zu einer radikalischen Autoxidation führen.

Epoxidsysteme, die mit aliphatischen Aminen gehärtet werden, zeigen generell eine geringe Sauerstoffpermeabilität und werden daher als Sauerstoffbarriere-Schutzschichten eingesetzt [159]. Aminüberschüsse reduzieren die Sauerstoffpermeabilität weiter, da sie sich umgekehrt proportional zur Anzahl an polaren Amin- und Hydroxylgruppen verhält [159].

Dennoch altern auch Epoxidsysteme oxidativ unter der Einwirkung von Luftsauerstoff. Sein Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und die Netzwerkstruktur wird in der Literatur mit beschleunigten Alterungsversuchen an Luft<sup>12</sup> untersucht [80, 154, 155, 160-168]. Die beiden gängigsten Varianten sind die thermo-oxidative Alterung bei deutlich erhöhter Temperatur (100 - 250 °C) ohne Lichteinfluss [155, 160-163, 168] oder die photo-oxidative Alterung bei moderater Temperatur (oft RT), aber unter intensiver UV-Bestrahlung [160, 161, 164, 165, 169, 170]. Thermo-oxidative Alterung bei moderaten 60 °C ohne Lichteinfluss wurde in [80, 166, 167] untersucht. Als Proben dienen Bulkproben [80, 154, 162, 163, 166, 167] oder Schichten (20 µm - 2000 µm) [160, 161]. Sie werden mit IR-Spektroskopie [80, 154, 160-162, 164-170] und gravimetrischer Analyse [155, 160, 162, 163, 165, 168], aber auch mit Massenspektroskopie [160, 169, 170], DSC und Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) [163, 165, 168] charakterisiert. Die Publikationen zeigen, dass insbesondere die IR-Spektroskopie einen guten Zugang zu chemischen Veränderungen während der Alterung bietet.

---

<sup>12</sup> Dabei wird in der Regel an Laborluft gearbeitet, die auch Luftfeuchte enthält. Dadurch kann neben Sauerstoff auch Wasser an den ablaufenden Alterungsprozessen beteiligt sein.

Die thermo-oxidative Alterung von Epoxiden greift hauptsächlich ihre Probenoberfläche an. Dort bildet sich eine oxidierte Schicht, in der Kettenbrüche und Risse auftreten [154, 160-165]. Dadurch sinkt  $T_g$  um ca. 8 - 20 K [161, 168]. Das Abdampfen von Kettenbruchstücken führt je nach Probengeometrie zu deutlichen Massenverlusten in der Größenordnung von 1 - 14 % [160, 163]. Einige Autoren passen an solche Messwerte zur Massenaufnahme, Sauerstoffpermeabilität und Dicke der oxidierten Schicht kinetische Reaktionsmodelle an, um das Alterungsverhalten vorhersagen zu können [160, 162, 163, 171, 172]. Sie zeigen, dass unter thermo-oxidativen Bedingungen die Oxidation mit Sauerstoff diffusionskontrolliert abläuft. Die Dicke der oxidierten Schicht ist material- und temperaturabhängig. Im Temperaturbereich von 60 °C – 250 °C liegt sie bei 50 µm - 147 µm und lässt sich mit Hilfe des Modells gut vorhersagen. Allerdings verzichten die Autoren auf eine Untersuchung der Alterungsmechanismen und unterstellen, dass es nur eine reaktive Gruppe im Polymer gibt, um die Simulation auf nur einen autoxidativen Reaktionsmechanismus zu begrenzen. Ob dies der Realität entspricht, wurde nicht überprüft. Daher tragen diese Untersuchungen wenig zum Verständnis der Alterungsmechanismen bei.

Andere Autoren untersuchen die ablaufenden Reaktionen mit IR-Spektroskopie, insbesondere an Oberflächen mit ATR-Technik (s. Anhang 9.1.1.2). Während der Alterung werden neue Banden bei 1650 cm<sup>-1</sup> - 1690 cm<sup>-1</sup> und 1720 cm<sup>-1</sup> - 1740 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen, die meist neugebildeten Carbonyl- und Amidgruppen zugeordnet werden [154, 160, 161, 168-170]. Sie werden auf radikalische Oxidationsmechanismen zurückgeführt, die entweder durch eine hohe Temperatur oder durch UV-Strahlung initiiert werden [154]. Qualitativ werden bei 100 °C und unter UV-Bestrahlung die gleichen Spektrenveränderungen beobachtet [173]. Dies deutet darauf hin, dass unter diesen thermo-oxidativen und photo-oxidativen Bedingungen dieselben Mechanismen ablaufen (vgl. Abschnitt 4.1.3.1). Nach thermo-oxidativer Alterung bei 60 °C werden vergleichbare IR-Banden beobachtet; allerdings werden sie nicht auf Autoxidation, sondern auf die Oxidation primärer und sekundärer Amine zurückgeführt [80, 166].

Die publizierten oxidativen Reaktionsmechanismen unterscheiden sich deutlich und hängen nicht nur von dem verwendeten Harz und Härter, sondern auch von den Alterungsbedingungen ab. Allerdings beschränken sich die Publikationen meist auf ein Alterungsregime und diskutieren die unter diesen Bedingungen dominierenden Mechanismen. Dadurch liefert die Literatursichtung zwar eine Vielzahl an möglichen Alterungsprozessen, aber keine befriedigende Aussage, unter welchen Bedingungen und in welcher Rangfolge sie ablaufen. Bisher fehlen vergleichende Messungen unter verschiedenen Bedingungen, die eine solche Bewertung ermöglichen.

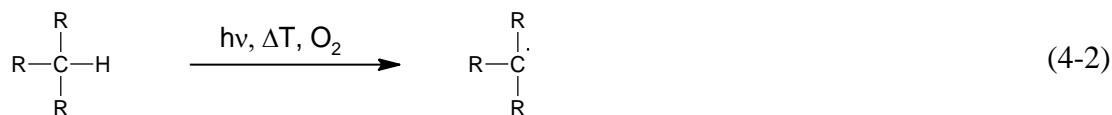
Im Folgenden werden daher auf Grundlage der bereits zitierten Literatur, aber auch mit Hilfe von Standardwerken der organischen Chemie solche thermo-oxidative Mechanismen vorgestellt, die unter trockenen Bedingungen im verwendeten System DGEBA-DETA ablaufen können. Als Ausgangspunkt dienen die funktionellen Gruppen, die nach RT- und Nachver-



netzung in den untersuchten Systemen nachgewiesen wurden (s. Tabelle 3-3). IR-Banden werden auf Grundlage von [134] und der zitierten Literatur zugeordnet (s. Anhang 9.1.1.7). Auf Basis der möglichen Alterungsprozesse können dann später die experimentellen Ergebnisse unter variierenden Bedingungen bewertet werden.

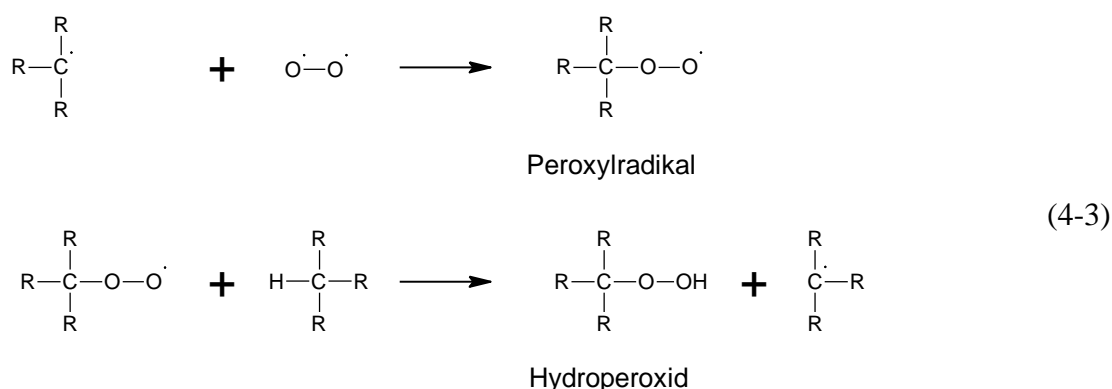
#### 4.1.3.1 Autoxidation

Molekularer Sauerstoff ist ein Diradikal, das mit organischen Verbindungen schon bei Raumtemperatur nach dem Radikalmechanismus der Autoxidation reagieren kann [158, 174]. Sie kann daher in allen untersuchten EP-Systemen auftreten. Ihr Kettenstart erfolgt durch die Bildung von Radikalen, die durch erhöhte Temperatur, Photolyse, Sauerstoff oder Verunreinigungen im Polymer ausgelöst werden kann [158, 174, 175]:

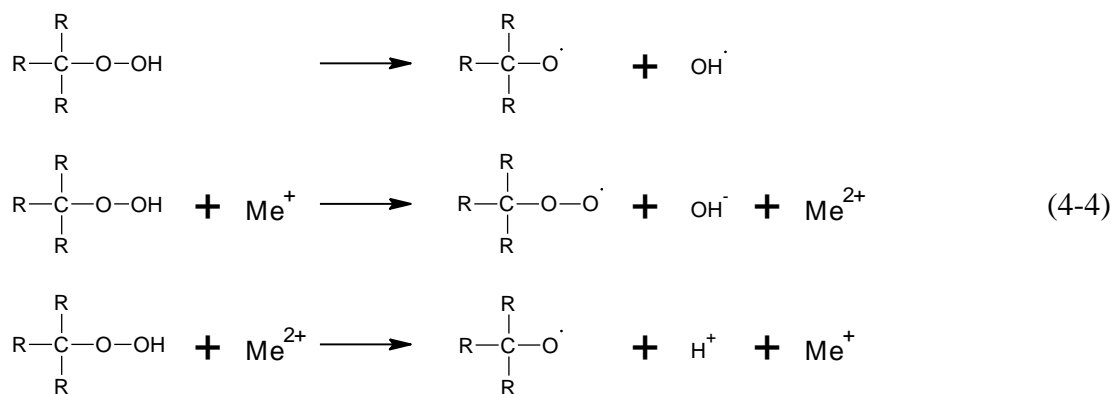


Mit der Temperatur steigen die Bildungsrate und auch die Konzentration der Radikale an. Praktische Bedeutung wird ihr deshalb erst bei Temperaturen über 100 °C beigemessen. Unter UV-Strahlung erhöht sich die Radikalkonzentration stark. Daher werden radikalische Mechanismen insbesondere bei photo-oxidativer Alterung diskutiert. Abgesehen vom Kettenstart verlaufen die folgenden Schritte aber gleich.

An das entstandene Alkylradikal kann ein Sauerstoffmolekül addiert werden und ein Peroxylradikal bilden. Durch Wasserstoffübertrag entstehen ein Hydroperoxid und ein neues Alkylradikal (Kettenfortpflanzung, Propagation):



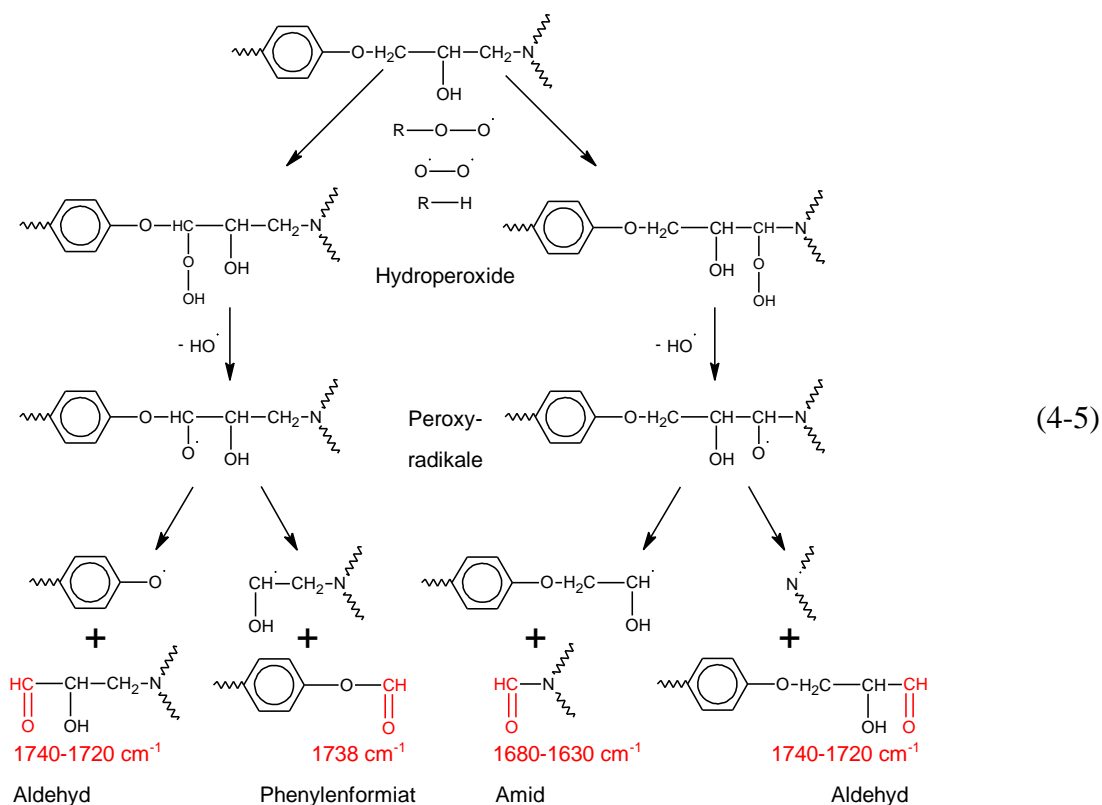
Wegen ihrer geringen Dissoziationsenergie (140 kJ/mol, [162]) neigen die entstehenden Hydroperoxide zum Zerfall, der durch Metallionen katalysiert wird [158]:



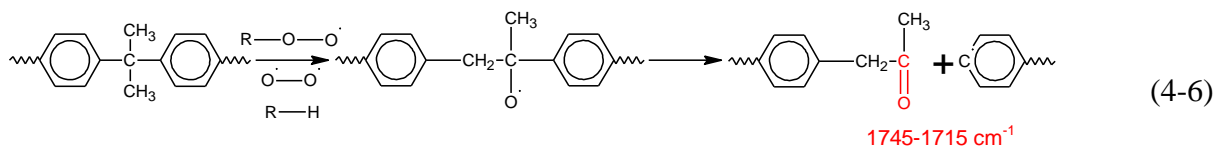
Dabei werden neue Radikale gebildet. Die Katalyse durch Metallionen könnte in der Nähe von Metallsubstraten zu einer verstärkten Oxidation führen.

Der Kettenabbruch erfolgt durch die Rekombination zweier Radikale.

Das Peroxylradikal ist reaktionsträge und greift nach (4-3) vorrangig C-H-Bindungen an, deren Wasserstoff leicht abstrahiert werden kann [158, 175]. In Epoxidsystemen mit aliphatischen Amin-Vernetzern kommen die Methylengruppen in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff oder zur Etherbrücke in Frage [160, 170]. Nach Anlagerung von Sauerstoff und Spaltung des Hydroperoxids kommt es zum Kettenbruch. Dabei können Aldehydgruppen bzw. Amidgruppen oder Phenylformiate entstehen [158, 160, 161, 170, 175]:



Auch die Isopropylengruppe aus DGEBA soll autoxidativ gespalten werden können [173]:



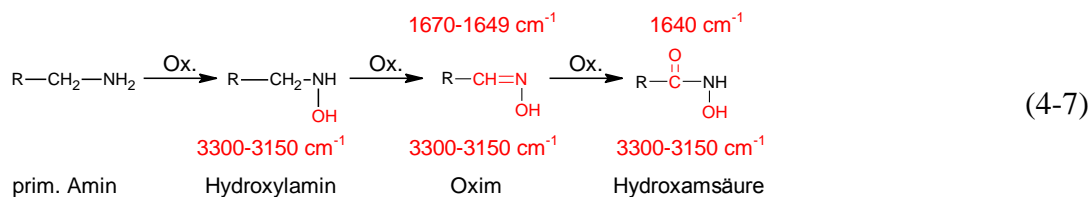
Wegen der geringen Selektivität radikalischer Reaktionen und wegen weiterer Folgereaktionen sind eine Vielzahl weiterer Produkte wie Alkohole, Ketone oder Carbonsäuren möglich [158]. Sie werden zusammen mit den Ergebnissen der  $\mu$ -ATR-Untersuchungen während der Alterung diskutiert.

In dieser Arbeit wird eine Alterungstemperatur von 120 °C ausgewählt, um die thermo-oxidative Alterung des EP-Systems unter Bedingungen zu untersuchen, die an die oben genannten Studien angelehnt sind. Auf eine Untersuchung der Photooxidation wird verzichtet, da sich die autoxidativen Mechanismen unter Temperatur- und Lichteinfluss qualitativ nicht unterscheiden. Daneben wird bei einer moderaten Temperatur von 60 °C unter Lichtausschluss gealtert, um Alterungseffekte zu beobachten, die auch in geschlossenen Klebungen bei moderaten Anwendungstemperaturen ablaufen können. Es ist zu erwarten, dass radikalische Alterungsmechanismen bei 60 °C im Bulk bestenfalls zu schwachen Effekten führen. Durch den Vergleich der Alterung bei 60 °C und bei 120 °C soll die Frage beantwortet werden, ob „beschleunigte“ Alterungstests bei hohen Temperaturen die Mechanismen, die bei moderaten Temperaturen ablaufen, tatsächlich nur beschleunigen, oder ob die Alterung nach unterschiedlichen Mechanismen verläuft.

#### 4.1.3.2 Oxidation funktioneller Gruppen

Neben der Autoxidation der Kette ist auch eine Oxidation der funktionellen Gruppen im Netzwerk während der Alterung möglich, insbesondere der Amine [46, 79]. In überstöchiometrischen Ansätzen finden sich in nachvernetzten Proben neben den tertiären Aminen, die die Netzwerkknoten darstellen, ebenfalls sekundäre, bei hohem Aminüberschuss auch primäre Amine. In RT-vernetzten Proben sind in allen Systemen primäre, sekundäre und tertiäre Amine verfügbar. Daneben müssen auch die während der Vernetzung entstandenen Hydroxylgruppen berücksichtigt werden. Oxiranringe dagegen gelten als unempfindlich für oxidative Angriffe [40-42, 80]. Sie werden daher bei der Diskussion der Alterungsmechanismen nicht in Betracht gezogen.

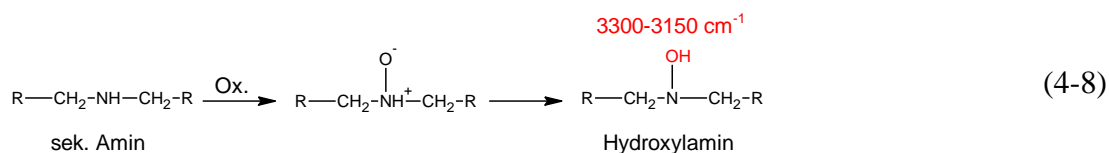
Ein **primäres Amin** lässt sich zu einem Hydroxylamin oxidieren, das nur bei Temperaturen unter 0 °C stabil ist [176]. Bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur läuft die Oxidation bis zum stabileren Oxim weiter:



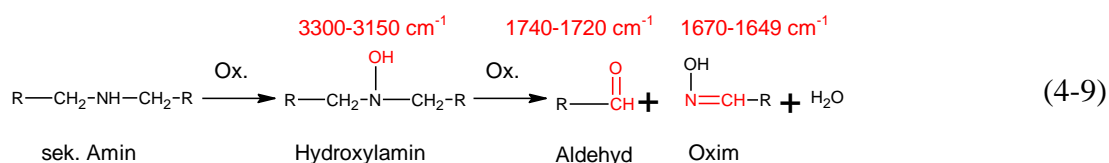
Mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel werden hohe Ausbeuten erreicht, doch auch mit Luftsauerstoff lassen sie unter Einwirkung von Katalysatoren und Licht schon bei Raumtemperatur quantitative Umsätzen erzielen [176]. Sauerstoff kann nach (4-3) Hydroperoxide bilden, die formal einfach substituiertes Wasserstoffperoxid darstellen und analog reagieren können. Welche Katalysatoren wirksam sind, wurde in [176] nicht angegeben; in der Interphase könnten die Substratoberflächen und Metallionen katalytisch wirken. Eine Weiterreaktion zur Hydroxamsäure ist möglich, erfordert aber stärker oxidative Bedingungen [177, 178].

Fata zeigte, dass DETA bei 100 °C unter Zugabe von Wasserstoffperoxid eine starke Bande bei 1660  $\text{cm}^{-1}$  ausbildet [79]. Daher führte er diese Bande, die im System DGEBA-DETA 100 : 14 während der Alterung bei 40 °C und 60 °C auftritt, auf eine Oximbildung aus primären Aminen zurück. Auch in dieser Arbeit kann sie während der Alterung in allen RT-vernetzten Systemen und im nachvernetzten EP18 ablaufen, da sie nachweislich primäre Amine enthalten.

Analog zu primären Aminen wird ein **sekundäres Amin** über die Zwischenstufe eines Aminoxids zu einem Hydroxylamin oxidiert [177, 178]:

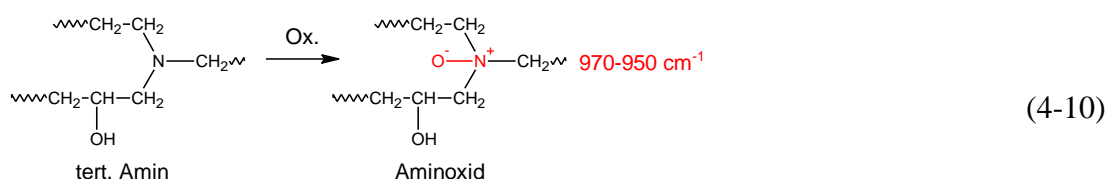


Im Gegensatz zur Oxidation primärer Amine ist hier keine direkte Weiterreaktion zum Oxim möglich, weil dem Stickstoffatom im Hydroxylamin der Wasserstoff fehlt, der zur Bildung der Doppelbindung abgespalten würde. Eine weitere Oxidation ist daher nur durch das Aufbrechen der Kette möglich. Sie läuft bei dreifachem Überschuss von Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von metallischen Katalysatoren mit hohem Umsatz ab und führt zu einem Aldehyd und einem Oxim [176]:

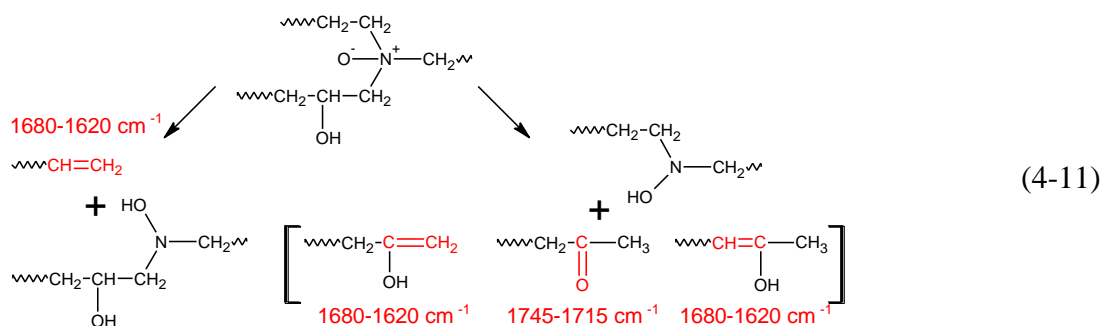


Fata führte diese oxidative Spaltung sekundärer Amine als Erklärung der Alterungseffekte des Systems DGEBA-DETA 100: 14 in Schichten auf Edelstahl während der thermo-oxidativen Alterung bei 40 °C an [79]. Er zeigte, dass ein überstöchiometrischer Ansatz aus Phenylen-glycidether<sup>13</sup> (PGE) und DETA ( $a/e = 1,17$ ), der sekundäre Amine enthalten muss, unter Zugabe von Wasserstoffperoxid bei 100 °C Banden bei 1725  $\text{cm}^{-1}$  und 1660  $\text{cm}^{-1}$  bildet<sup>14</sup>. Sekundäre Amine sind in allen RT-vernetzten Systemen und in den nachvernetzten Systemen EP14 und EP18 enthalten. Auch ihre Oxidation ist daher im Lauf der Alterung möglich.

Die Oxidation **tertiärer Amine** führt zunächst zu Aminoxiden und verläuft mit Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur, mit Ozon schon bei -60 °C in hohen Ausbeuten [179]:



Sie kann daher auch während der Alterungsuntersuchungen ablaufen. Aminoxid ist instabil und zerfällt durch eine Cope-Eliminierung zu einem Hydroxylamin und je nach Ort der Ketenspaltung zu einem endständigen Alken oder einem Hydroxylalken, dessen tautomere Ketoform die stabilere sein dürfte [178, 179]:



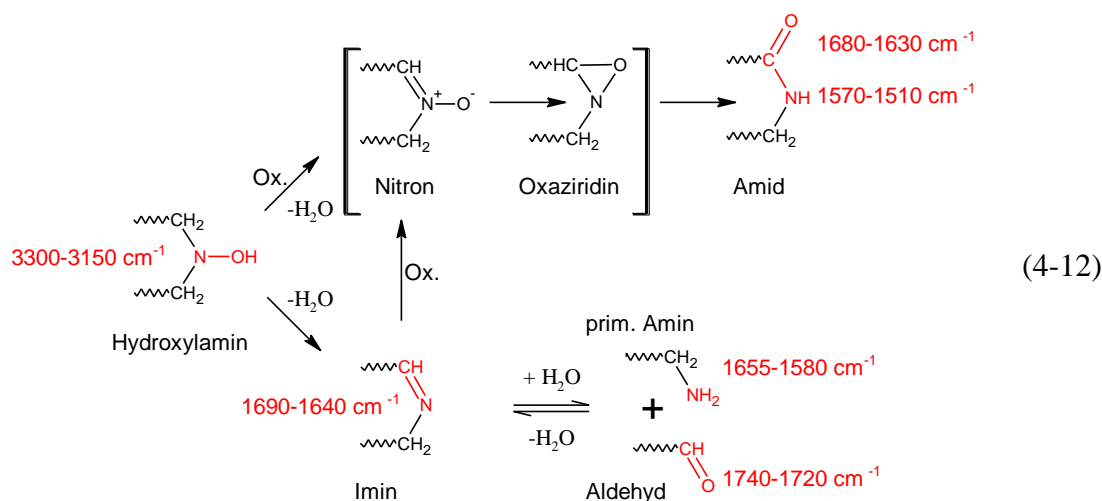
Diese Spaltung tertiärer Amine schwächt das Netzwerk. Allerdings wird die Cope-Eliminierung nach der Literatur erst bei Temperaturen ab 100 °C thermisch aktiviert. Ob sie schon bei moderaten 60 °C ablaufen kann, ist daher fraglich; bei 120 °C ist die Spaltung tertiärer Amine dagegen wahrscheinlich.

Das entstandene **Hydroxylamin** ist instabil und kann sich in ein Imin und Wasser umwandeln, die wiederum mit einem primären Amin und einem Aldehyd im Gleichgewicht stehen

<sup>13</sup> PGE ist ein monofunktionelles Epoxid und entspricht einem „halben“ DGEBA-Molekül. Es eignet sich für Modelluntersuchungen, weil es nicht vernetzen, sondern nur Oligomere bilden kann.

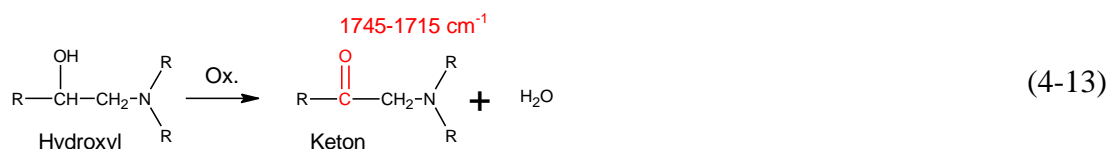
<sup>14</sup> Allerdings zeigen Fatas Untersuchungen auch, dass ein unterstöchiometrischer PGE-DETA-Ansatz ( $a/e = 0,59$ ) ebenfalls beide Banden bildet, wenn auch in schwächerer Form. Ob der Ansatz möglicherweise nicht ausreicht war und deshalb noch sekundäre Amine enthielt, ist nicht bekannt.

[178, 179]. Als zweiter Reaktionsweg wird die Bildung einer Amidgruppe über Nitron- und Oxaziridin-Zwischenstufen vorgeschlagen [77]:



Der Zerfall von Hydroxylamin wird in der Literatur nur im Zusammenhang mit der Cope-Eliminierung diskutiert. In überstöchiometrischen Systemen können Hydroxylamine jedoch nach (4-8) auch aus sekundären Aminen entstehen. Auch sie können nach (4-12) weiterreagieren. Damit gibt es neben der oxidativen Spaltung nach (4-9) einen weiteren Reaktionsweg für sekundäre Amine.

Im Netzwerk können auch die **sekundären Hydroxylgruppen** oxidiert werden, die bei der Vernetzung entstehen, und Ketone bilden [177, 178, 180, 181]:

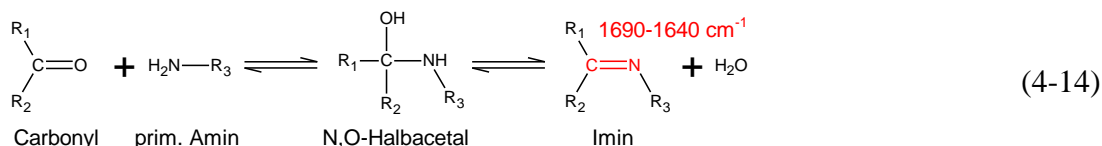


Die Oxidation sekundärer Alkohole wird technisch mit starken Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat oder Chromsäure durchgeführt. Mit Luftsauerstoff läuft sie bei Temperaturen ab 300 °C mit guter Ausbeute ab, wenn sie mit Kupfer katalysiert wird [180]. Im Bulk ist die Oxidation von Hydroxylgruppen wegen des fehlenden Katalysators und der deutlich geringeren Temperaturen eher unwahrscheinlich, aber in der Interphase zu Kupfersubstraten könnte sie bei 120 °C stattfinden.

#### 4.1.3.3 Umsetzung von Aminen mit Carbonylverbindungen

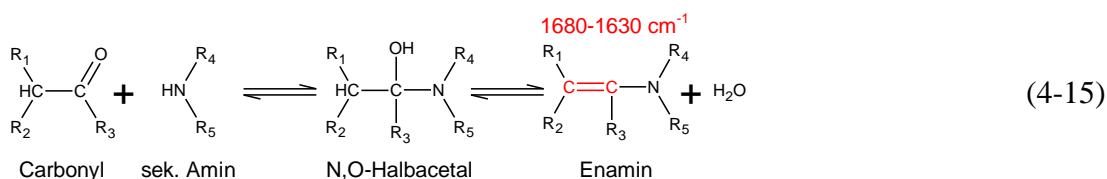
Bei den oben diskutierten Mechanismen entstehen häufig Carbonylgruppen. In überstöchiometrischen Systemen können sie sowohl mit primären als auch mit sekundären Aminen im Netzwerk weiterreagieren.

Bei der Umsetzung mit primären Aminen entsteht zunächst ein instabiles Halbacetal. Es spaltet intramolekular Wasser ab, bis sich ein Gleichgewicht mit dem entstehenden Imin einstellt [175, 177, 179-181]:



Die Einstellung der Gleichgewichte wird durch Säuren und Alkalien begünstigt [179]. Primäre Amine sind im RT-vernetzten Bulk allerdings nur in EP14 und EP18 nachweisbar; zudem konkurriert die Weiterreaktion mit Oxiranringen um primäre Amine. Nach der Nachvernetzung sind sie in allen Systemen außer EP18 annähernd vollständig umgesetzt.

Sekundäre Amine setzen sich ebenfalls mit Carbonylgruppen zu Halbacetalen um; durch intramolekulare Wasserabspaltung entsteht ein Enamin [175, 177, 179-181]:



Sekundäre Amine sind in allen RT-vernetzten Systemen vorhanden, werden aber ebenfalls von der Weiterreaktion konsumiert. In überstöchiometrischen Systemen bleiben sie aber auch nach vollständigem Oxiranumsatz zurück und können mit Carbonylen weiterreagieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass unter trockenen, thermo-oxidativen Bedingungen das entstehende Wasser aus der Probe entweichen kann. Dadurch wird das Gleichgewicht zum Imin bzw. Enamin hin verschoben. Dies begünstigt die Reaktion.

#### 4.1.4 Alterung unter dem Einfluss von Wasser

Unter dem Einfluss von Wasser können zusätzliche Alterungseffekte auftreten, denn das aufgenommene Wasser kann sich auf die Netzwerkstruktur und damit auch auf mechanische Eigenschaften, aber auch auf chemische Prozesse auswirken. Daher sind Alterungsuntersuchungen unter feuchten Bedingungen sinnvoll, da sie in der Praxis häufig auftreten. Man unterscheidet dabei die Einwirkung von feuchter Luft (hygrothermische Alterung) von der direkten Einwirkung von Wasser in Immersion (hydrothermische Alterung). Abgesehen von der Auslaugung (s.u.) laufen unter beiden Bedingungen aber qualitativ dieselben Prozesse ab.

#### 4.1.4.1 Wasseraufnahme

Im Kontakt mit Wasser oder einer feuchten Atmosphäre dringt Wasser in das Polymer ein und diffundiert im Netzwerk. Triebkraft für die Penetration ist der Unterschied im chemischen Potential  $\mu$  zwischen Polymer und Umgebung; die Diffusion im Polymer wird von einem chemischen Potentialgefälle angetrieben [182].

Häufig wird die Wasseraufnahme von Epoxiden mit eindimensionaler Fickscher Diffusion beschrieben [183-189]. Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der Massefluss  $J$  von Wasser proportional zum negativen Gradienten der Wasserkonzentration  $c$ :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4-16)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $D$  wird Diffusionskonstante genannt. Sie hängt nicht nur vom Epoxid, sondern auch von der Temperatur ab, da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozess ist.

Das zweite Ficksche Gesetz stellt eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden her und beschreibt daher auch instationäre Diffusionsprozesse:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4-17)$$

Zu Beginn ist die Wasseraufnahme proportional zur Quadratwurzel der Alterungszeit. Es ist daher zweckmäßig, die Konzentration oder die Massenänderung gegen  $\sqrt{t}$  aufzutragen, um Ficksche Diffusion nachzuweisen. Mit der Probendicke  $L$  gilt für  $c(t) < c_\infty/2$  [113]:

$$\frac{c(t)}{c_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (4-18)$$

Die Konzentration nähert sich asymptotisch einem Sättigungswert  $c_\infty$ , bei dem thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Die Ficksche Wasseraufnahme ist reversibel [183]. Deshalb kann das aufgenommene Wasser durch Rücktrocknung wieder vollständig entfernt werden.

Voraussetzung für Ficksche Diffusion ist allerdings, dass das eindringende Wasser nicht mit dem Netzwerk wechselwirkt und dessen Eigenschaften nicht ändert. Wasser kann im Epoxidnetzwerk aber sowohl physikalische als auch chemische Wechselwirkungen eingehen und irreversible Prozesse auslösen, so dass die experimentell beobachtete Wasseraufnahme von der rein Fickschen Diffusion abweicht [190-195].

Irreversible Prozesse wie chemische Reaktionen behindern eine Gleichgewichtseinstellung [113]. Chemisch gebundenes Wasser kann auch nicht durch Rücktrocknung entfernt werden. Das eindringende Wasser führt auch zur Quellung des Netzwerks [189, 190]. Wegen des



Konzentrationsgradienten während der Wasseraufnahme entstehen dabei mechanische Spannungen, die mit steigender Temperatur und abnehmender Netzwerkdicke zunehmend zu Rissen und Poren führen können [184]. Solche Defekte erhöhen die Wasseraufnahmefähigkeit irreversibel. Stellt sich also keine Sättigung ein, deutet dies auf eine fortschreitende Defektbildung hin.

Zudem verteilt sich das Wasser nicht gleichmäßig im Netzwerk, sondern liegt in zwei Arten im Netzwerk vor. Der überwiegende Teil bildet Wasserstoffbrücken zu polaren Hydroxyl- oder Aminogruppen aus [190, 196, 197]. Der Rest reichert sich in Bereichen niedriger Vernetzungsdichte oder in Kavitäten an, wo Wasser freie Cluster bildet [190, 198]. Die Inhomogenitäten des Netzwerks führen also zu einer inhomogenen Wasseraufnahme und -verteilung [190].

Mit steigender Vernetzungsdichte des Epoxids sinkt seine Wasseraufnahmefähigkeit, da das freie Volumen abnimmt, das vom Wasser besetzt werden kann [152, 190]. In Wasserimmersion nehmen verglaste Epoxide Wasser in einer Größenordnung von 1 – 5 Masse-% auf [183, 194]. Das vollvernetzte System DGEBA-DETA 100 : 14 absorbiert in Wasserimmersion bei 60 °C ( $3,97 \pm 0,03$ ) Masse-% an Wasser [80].

#### 4.1.4.2 Plastifizierung

Absorbiertes Wasser wirkt im Netzwerk als äußerer Weichmacher: Es schwächt intramolekulare Wechselwirkungen, indem es die Wechselwirkungszentren voneinander abschirmt und ihren Abstand vergrößert. Dadurch steigt die kooperative Beweglichkeit im viskoelastischen Zustand. Dieser Effekt wird als Plastifizierung bezeichnet [113]. Dabei ist entscheidend, wie das Wasser im Netzwerk vorliegt [185, 199, 200]: Physikalisch gebundenes Wasser wirkt plastifizierend, während Wasser, das chemisch oder über mehrere Wasserstoffbrücken eingebunden ist, auch versteifend wirken kann. Wasser, das sich an Fehlstellen in Clustern sammelt, trägt kaum zur Plastifizierung bei.

Die Plastifizierung wirkt sich auf zahlreiche physikalischen Eigenschaften des Netzwerks aus: Die Glasübergangstemperatur und der Elastizitätsmodul sinken wegen der erhöhten molekularen Beweglichkeit, während die elektrische Leitfähigkeit in Folge der höheren Ionenbeweglichkeit steigt [80, 167, 183-187, 189, 195, 201, 202]. Bei Überschuss an aminischen Härtern erhöht die Plastifizierung die Verformbarkeit und Zähigkeit, während sich die Zugfestigkeit nicht verschlechtert; bei Epoxidüberschuss steigt dagegen die ohnehin hohe Sprödigkeit weiter an [203]. In Wasserimmersion bei 60 °C sinkt  $T_g$  im vollvernetzten System DGEBA-DETA 100 : 14 von ( $130,9 \pm 0,7$ ) °C im ungealterten Zustand auf ( $99,2 \pm 0,7$ ) °C [80]. Auch die Wasseraufnahmefähigkeit von Epoxiden steigt durch die Plastifizierung, besonders wenn es durch die  $T_g$ -Absenkung vom verglasten in den viskoelastischen Zustand wechselt [198].

Nach der Wasseraufnahme werden in Epoxiden mit Kalorimetrie (DSC) und Dynamischer Mechanischer Thermischer Analyse (DMTA) zwei Glasübergänge beobachtet. Für DMTA-

Messungen wird als Erklärung ein *Core-Shell*-Phänomen angeführt [157, 195, 204]. Danach wird dem plastifizierten Probenkern (*core*) der Glasübergang bei der tieferen Temperatur zugeordnet, während die Außenhaut (*shell*) bereits zurückgetrocknet ist und ihren Glasübergang daher bei höherer Temperatur durchläuft [157]. Andere Autoren berichten dagegen nur von einem Glasübergang in DMTA-Untersuchungen [168]. In der DSC mit ihrer höheren Aufheizrate lassen sich zwei Glasübergänge auf eine Phasentrennung unter dem plastifizierenden Wassereinfluss zurückführen, da die sekundäre Glasübergangstemperatur von der Alterungstemperatur abhängt und etwa 20 – 30 K darüber liegt [80, 82, 202].

#### 4.1.4.3 Wassereinfluss auf chemische Reaktionen

Die erhöhte kooperative Beweglichkeit im plastifizierten Netzwerk begünstigt die Weiterreaktion (s. Abschnitt 4.1.2.1). Zudem katalysiert Wasser ebenso wie Hydroxylgruppen die Addition von Aminogruppen an Oxiranringe durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (s. Abschnitt 3.1.1). Dadurch läuft die Weiterreaktion unter Wassereinfluss deutlich schneller ab als unter trockenen Bedingungen [80, 82, 202]. Wasser begünstigt also den Netzwerkaufbau. Bei hohen Wasserkonzentrationen oder Temperaturen über 40 °C soll Wasser auch den Oxiranring öffnen, wodurch zwei vizinale Hydroxylgruppen entstehen [205].

Wasser kann aber auch Abbaureaktionen auslösen und kovalente Bindungen spalten; man spricht von Hydrolyse. Ab etwa 50 °C greift sie vorrangig schwache Bindungen an, wie die Etherbindung im Epoxidnetzwerk [206]. Eine Kettenspaltung lockert das Netzwerk irreversibel und erhöht seine Beweglichkeit, so dass seine Glasübergangstemperatur und sein mechanischer Modul sinken [185, 200]. Abgespaltene Netzwerkfragmente oder niedermolekulare Substanzen wie Oligomere oder Zuschlagsstoffe können in hygrothermischer Alterung aus dem Netzwerk diffundieren und im Immersionsbad nachgewiesen werden [64, 80, 200, 207]. In hygrothermischer Alterung in feuchter Luft ist kein solcher Nachweis möglich; dennoch können auch hier kleine Spezies durch das plastifizierte Netzwerk zur Oberfläche diffundieren und dort abdampfen. Im vollvernetzten System DGEBA-DETA 100 : 14 wurden bei 40 °C und 60 °C unter feuchten Bedingungen IR-spektroskopisch allerdings keine chemischen Änderungen beobachtet, die nicht auch unter trockenen Bedingungen auftraten [80, 82].

Auch der Einfluss von Wasser auf thermo-oxidative Alterungsmechanismen muss berücksichtigt werden (s. Abschnitt 4.1.3). Einerseits produzieren einige der dort diskutierten Reaktionen Wasser. Sie werden von der erhöhten Wasserkonzentration unter feuchten Bedingungen zurückgedrängt. Andererseits kann Wasser über Wasserstoffbrücken polare Zwischenzustände wie Aminoxide stabilisieren und so ihre Weiterreaktion begünstigen. Verlässliche Aussagen dazu sind auf Grundlage der Literatur aber nicht möglich. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden zeigen, wie sich Wasser auf die chemischen Prozesse während der Alterung auswirkt.

## 4.2 Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Als erstes Alterungsregime wird die Alterung des Epoxids in getrockneter Luft bei 120 °C untersucht. Die Bedingungen lehnen sich an die Literatur zur thermo-oxidativen Alterung an [155, 160-163], in der autoxidative Alterungsmechanismen diskutiert werden (s. Abschnitt 4.1.3). Ziel ist es, vergleichbare Untersuchungen für das verwendete Epoxidsystem durchzuführen und darüber hinaus Tiefenprofile der Veränderungen in der Probe aufzunehmen, die ein besseres Verständnis der chemischen Alterungsmechanismen und ihrer Auswirkungen auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

### 4.2.1 Gravimetrie

Während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) werden Bulkproben ( $\varnothing$  3 mm, Dicke: 0,8 mm) mit verschiedenen DETA-Gehalten als Massenreferenzen gealtert und regelmäßig gewogen. Abbildung 4-1 zeigt ihre relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  während der Alterung als Funktion der Quadratwurzel der Alterungszeit  $\sqrt{t_{age}}$  (s. Abschnitt 4.1.4.1).

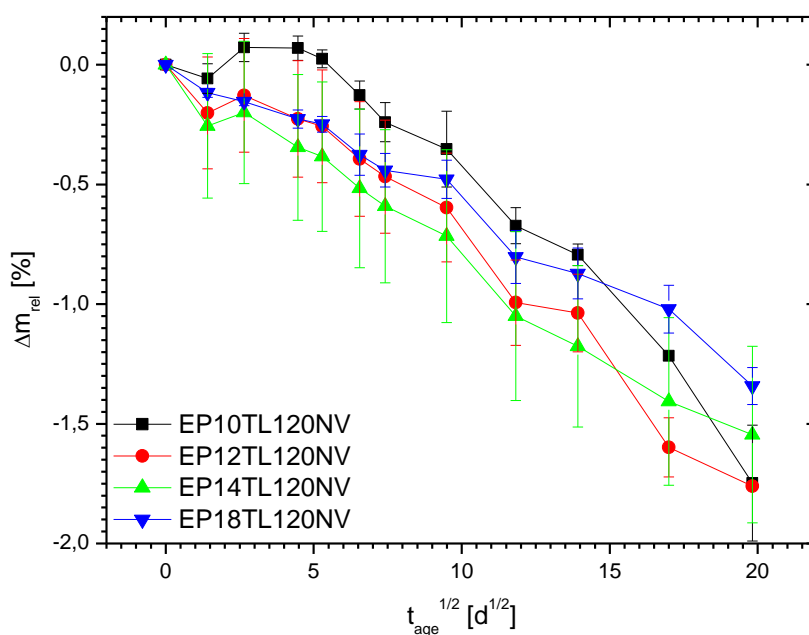


Abbildung 4-1. relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  des EP-Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten während Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C als Funktion der Alterungszeit  $\sqrt{t_{age}}$

Nach einer Induktionsperiode von etwa 25 Tagen nimmt die Masse der Bulkproben unabhängig vom Härtergehalt kontinuierlich ab und lässt sich gut durch eine Gerade nähern. Nach 400 Tagen beträgt der Masseverlust 1,3 – 1,8 %.

Für die Bewertung der gewählten Alterungsbedingungen ist zunächst entscheidend, dass die Proben nicht schwerer werden. Das Epoxid nimmt aus der getrockneten Luft auch nach langer Exposition keine signifikanten Wassermengen auf. Das chemische Potential des Wassers in

der getrockneten Luft ist demnach so klein, dass sich keine Triebkraft für eine Wasseraufnahme aufbaut ( $\mu_{H_2O}^{TL} < \mu_{H_2O}^{EP}$ ). Der Wassergehalt im Netzwerk und die Aktivität des aufgenommenen Wassers bleiben folglich klein und konstant, so dass der geringe Wasserrestgehalt in der getrockneten Luft die Alterung nicht maßgeblich beeinflusst. Die Alterungsbedingungen sind also gut gewählt und dürfen als „trocken“ gelten.

Da die Proben deutlich an Masse verlieren, müssen niedermolekulare, volatile Spezies abdampfen. Die Induktionsperiode zeigt, dass diese Spezies entweder erst aus dem Innern an die Oberfläche diffundieren müssen oder aber erst durch eine chemische Alterung entstehen. Die Monomere DGEBA und DETA, die im gesamten Volumen vorliegen könnten, wurden vor der Alterung durch die Nachvernetzung praktisch vollständig umgesetzt (s. Abschnitt 3.2.4.). Selbst wenn man bedenkt, dass ein Rest an Oxiranringen, primären und sekundären Aminen aus sterischen Gründen oder wegen der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht abreagieren kann, so kann dieser Rest nicht für die Massenänderung verantwortlich sein, denn einerseits sind die Gruppen fest ins Netzwerk eingebaut, andererseits variiert ihr Gehalt mit dem DETA-Gehalt des Systems, wohingegen sich  $\Delta m_{rel}$  davon unabhängig entwickelt. Also entstehen während der Alterung neue, volatile Spezies und dampfen ab. Dabei muss sich es sich um Netzwerkfragmente handeln, die durch thermo-oxidative Kettenbrüche entstanden sind. Die zugrunde liegenden Alterungsprozesse müssen Bereiche des Netzwerks angreifen, die in allen Systemen vorkommen.

#### 4.2.2 IR-ATR-Mikrospektroskopie

Die chemische Struktur des Epoxids wurde in dieser Arbeit mit IR-ATR-Mikrospektroskopie tiefenprofiliert (s. Abschnitt 9.1.1.3). Dazu wurden während der Alterung von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten bei 120 °C in getrockneter Luft regelmäßig Proben entnommen, unter kleinem Winkel mikrotomiert und auf der präparierten Oberfläche abgerastert (s. Abschnitt 2.2). Der laterale Abstand  $l$  der Messposition von der Schnittkante und der mit Weißlichtinterferometrie bestimmte Schnittwinkel  $\alpha$  bestimmen die Tiefe  $z = l \cdot \sin \alpha$  unter der ursprünglichen Oberfläche.

Nun wird überprüft, wie aussagekräftig diese Vorgehensweise ist:

- Lassen sich Tiefenprofile der Alterung mit der vorgestellten Präparation aufnehmen?
- Entwickeln sich die Profile verschiedener IR-Banden örtlich und zeitlich gleich?
- Hängen sie vom DETA-Gehalt ab?
- Lassen sich Rückschlüsse auf die ablaufenden Mechanismen ziehen?

In den nächsten Abschnitten werden diese wesentlichen Fragen zunächst für den stöchiometrischen Bulk (EP12) diskutiert und weitere Auswertetechniken vorgestellt, um schließlich das Alterungsverhalten bei variierendem DETA-Gehalt zu vergleichen und daraus Rückschlüsse auf die ablaufenden thermo-oxidativen Alterungsmechanismen zu ziehen.

#### 4.2.2.1 Spektren und Differenzspektren

In Abbildung 4-2 sind Spektren dargestellt, die nach 200 Tagen an der Oberfläche und in einer Tiefe  $z = 350 \mu\text{m}$  im EP12-Bulk aufgenommen wurden. Zusätzlich ist das Spektrum des nachvernetzten Ausgangszustandes gezeigt.

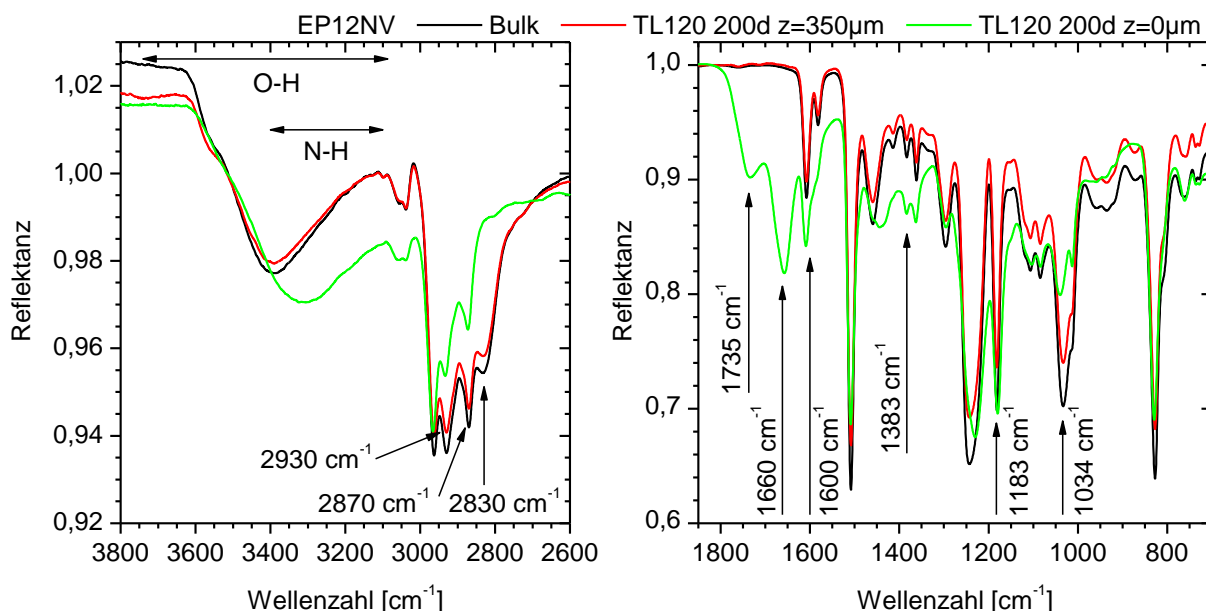


Abbildung 4-2.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem EP12-Bulk im Ausgangszustand und nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (TL120) an der Probenoberfläche ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) und bei  $z = 350 \mu\text{m}$

Vergleicht man die Spektren des Ausgangszustandes und der gealterten Probe bei  $z = 350 \mu\text{m}$ , so erkennt man keine qualitativen Unterschiede: Es haben sich keine neuen Banden entwickelt, und keine Bande hat ihre relative Intensität im Bezug auf andere Banden deutlich verändert. Allerdings fallen ein Intensitätsunterschied und eine Verkippung der Basislinie im unteren Wellenzahlbereich auf, in dem die ATR-Spektroskopie eine höhere Eindringtiefe hat und deshalb die Banden überbetont. Hier ist die Messtechnik empfindlicher für Einflüsse der Messung wie den Kristall-Probe-Kontakt oder die Fokuslage des ATR-Objektivs. Solche Parameter sind während der Messungen an einer Probe konstant, doch der Vergleich von Spektren über einige Monate wird durch notwendige Wartungsarbeiten wie Kristallwechsel oder Objektivjustage erschwert. Wegen der qualitativen Übereinstimmung des bulkartigen Spektrums bei  $z = 350 \mu\text{m}$  und des Spektrums des nachvernetzten Bulks werden daher bulkartige Spektren desselben Messtags als Referenzspektren herangezogen, um tiefenabhängige Veränderungen zu diskutieren.

Zwischen Oberfläche und Bulk ergeben sich deutliche Unterschiede im gesamten Spektrum (markiert in Abbildung 4-2): Die breite OH-/NH-Bande verschiebt sich um  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen und wächst dabei auf ihrer rechten Flanke zwischen  $3400 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Die C-H-Streckschwingungen bei  $2930 \text{ cm}^{-1}$  und  $2870 \text{ cm}^{-1}$  nehmen ab. Die Bande

bei  $2830\text{ cm}^{-1}$ , die zu  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Stellung zu Aminogruppen gehört, verschwindet vollständig. Neue Banden entstehen bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Weitere Banden wachsen im Untergrund des Spektrums bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Phenylen),  $1383\text{ cm}^{-1}$  (Gerüstschwingungen) und  $1183\text{ cm}^{-1}$  (Phenylen), während  $1034\text{ cm}^{-1}$  (Phenylen, Ether und Oxiran) abnimmt. Die chemischen Mechanismen hinter diesen Bandenänderungen betreffen aber nicht zwangsläufig die genannten Gruppen, die den Banden des ungealterten System zugeordnet wurden (s. Abschnitt 3.2.2).

Zur Beurteilung der örtlichen Entwicklung der spektralen Veränderungen wurden die Proben tiefenprofiliert. In Abbildung 4-3 sind alle Spektren  $I(z, t = 200\text{d})$  der Probe dargestellt, die 200 Tage in getrockneter Luft bei  $120\text{ °C}$  gealtert wurde. Es ist erkennbar, dass die Bandenänderungen nicht nur die Oberfläche betreffen, sondern graduell zum unveränderten Bulk hin abklingen. Die Veränderungen im Untergrund bereits absorbierender Spektralbereiche sind allerdings schwer zu beurteilen.

Es ist daher sinnvoll, nur die Veränderung der Spektren darzustellen. Dies gelingt mit Differenzspektren. Sie ergeben sich durch die Division eines Spektrums  $I(z, t)$  durch ein Referenzspektrum  $I(z_{Ref}, t)$ :

$$I_{Diff}(z, t) = \frac{I(z, t)}{I(z_{Ref}, t)} \quad (4-19)$$

In Abbildung 4-4 sind solche Differenzspektren der Probe gezeigt, die 200 Tage in getrockneter Luft bei  $120\text{ °C}$  gealtert wurde. Als Referenz wurde das Spektrum verwendet, das tief im Bulk aufgenommen und durch die Alterung nicht verändert wurde ( $z_{Ref} = 350\text{ }\mu\text{m}$ ). Die Differenzspektren zeigen tiefenabhängige Einflüsse deutlicher als die Spektren selbst, da sich unveränderte Bandenintensitäten weitgehend auf Eins nivellieren. Auch einige Details der spektralen Veränderungen werden deutlicher:

So nimmt die OH-/NH-Bande im oberen Wellenzahlbereich zwischen  $3600\text{ cm}^{-1}$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  leicht ab, während sie besonders zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  zunimmt. Ob hier stärker gebundene OH-Gruppen oder Aminogruppen absorbieren, kann nicht unterschieden werden. Im C-H-Streckschwingungsbereich nehmen nicht die Banden bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  und  $2870\text{ cm}^{-1}$  ab, sondern eine Bande im Untergrund bei  $2915\text{ cm}^{-1}$ , die deutlich von der Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  abgegrenzt ist. Unter den Phenylenbanden nimmt eine Bande bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  zu. Der wachsende Untergrund bei  $1383\text{ cm}^{-1}$  ist breit. Unter  $1183\text{ cm}^{-1}$  liegen in den Differenzspektren dagegen zwei Peaks bei  $1202\text{ cm}^{-1}$  und  $1173\text{ cm}^{-1}$ , die auch die Bande bei  $1237\text{ cm}^{-1}$  leicht anheben und zu kleineren Wellenzahlen verschieben. Die Intensitätsabnahme unter  $1034\text{ cm}^{-1}$  geht auf einen Peak bei  $1026\text{ cm}^{-1}$  zurück.

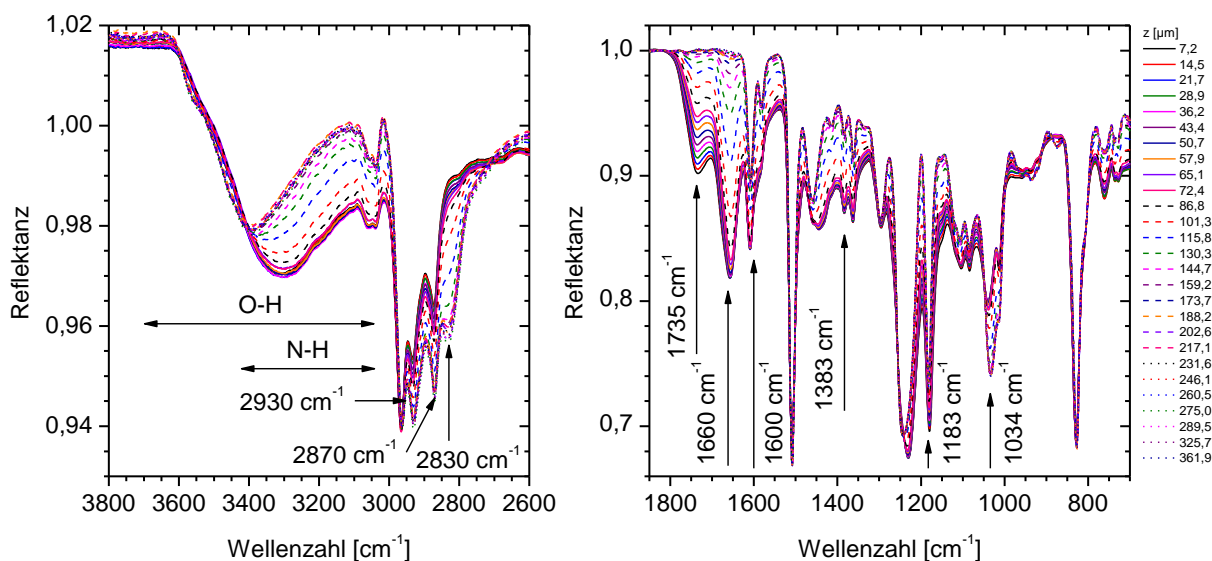


Abbildung 4-3.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem EP12-Bulk nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

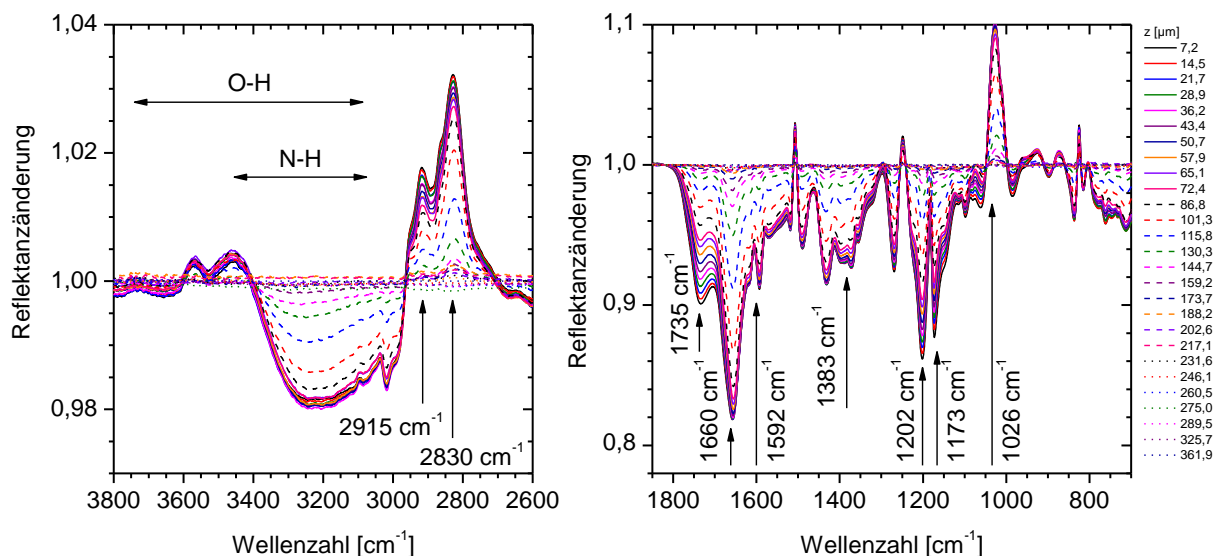


Abbildung 4-4.  $\mu$ -ATR-Differenzspektren von nachvernetztem EP12-Bulk nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

Differenzspektren sind also grundsätzlich geeignet, um die ortsabhängigen spektralen Veränderungen in einer Probe unabhängig von den konstanten Banden darzustellen. Vorteilhaft ist, dass im Unterschied zur Spektrenauswertung keine Definition von Basislinien und von Peakformen nötig ist, die eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen.

Allerdings sind Differenzspektren anfällig für Divisionsartefakte, die besonders bei starken, scharfen Banden wie  $1510\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Dies zeigt sich auch im C-H-Streckschwingungsbereich: Das Minimum im Differenzspektrum zwischen den beiden Peaks bei  $2915\text{ cm}^{-1}$  und

2830  $\text{cm}^{-1}$  stimmt mit dem Minimum im Reflektanzspektrum überein. Es könnte also ein Divisionsartefakt sein. Dafür spricht auch, dass der Peak bei 2915  $\text{cm}^{-1}$  schwächer als der Peak bei 2830  $\text{cm}^{-1}$  ist und ihre Einhüllende ebenfalls Peakform hat. Auch der Doppelpeak unter 1183  $\text{cm}^{-1}$  könnte ein Artefakt sein. Hier fällt das Minimum im Differenzspektrum mit der Peaklage im Reflektanzspektrum zusammen. In beiden Fällen kann aber nicht sicher entschieden werden, wie stark die Division die Peaks beeinflusst und zu Artefakten führt. Bei der Interpretation von Differenzspektren ist also Vorsicht geboten.

Zudem vereinfachen Differenzspektren den Vergleich verschiedener Proben nicht. Er ist aber nötig, um die zeitliche Entwicklung der Alterung zu verfolgen oder den Einfluss des DETA-Gehaltes oder der Umgebungsbedingungen auf die Alterung zu bewerten. Daher werden keine weiteren Differenzspektren betrachtet.

#### 4.2.2.2 Quantitative Bandenauswertung

Den Vergleich von Banden verschiedener Proben oder Messpositionen ermöglicht die quantitative Bandenauswertung, mit der normierte Bandenintensitäten  $I_{\nu}/I_{1510}$  bestimmt werden (s. Abschnitt 3.2.3). Auch während der Alterung dient die Phenylenbande bei 1510  $\text{cm}^{-1}$  als innerer Standard zur Normierung. Sie ist zwar nicht vollständig unabhängig von den massiven Veränderungen des Spektrums bei 120 °C, besonders an der Oberfläche der Probe (s. Abbildung 9-16). Dort nimmt ihre Höhe im Vergleich zum Bulk um 4,5 % ab. Diese Änderung ist aber klein gegenüber den Änderungen anderer Banden, die ausgewertet werden sollen, zumal die Schwankungen ihrer absoluten Bandenintensität zwischen verschiedenen Proben deutlich größer ist (s. Abbildung 9-16). Die Normierung bleibt also trotz der leichten Intensitätsabnahme sinnvoll. Dennoch bestimmt sie den Fehler der Normierung und schränkt die Vergleichbarkeit ein.

Die Intensitätsbestimmung setzt die Definition von Bandenlagen und Basislinien voraus. Sinnvoll ist nur die Auswertung von Peaks, deren Extremum zuverlässig gefunden werden kann. Dies ist bei den freistehenden Banden bei 1735  $\text{cm}^{-1}$  und 1660  $\text{cm}^{-1}$  gut möglich. Dagegen ist die Peakdefinition bei Banden schwieriger, die im Untergrund wachsen, da sich hier die Peaklagen im Differenzspektrum und im Reflektanzspektrum zwangsläufig unterscheiden. Dies wird bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  deutlich. Unter dieser Bande des Epoxids nimmt ein Beitrag bei 1026  $\text{cm}^{-1}$  ab. Es wäre also sinnvoll, die Intensitätsänderung bei dieser Wellenzahl auszuwerten. Da dort im gemessenen Reflektanzspektrum aber kein Extremum auftritt, wäre diese Auswertung unzuverlässig, weil sie bei geringen Abweichungen der Peakform zu stark unterschiedlichen Werten führen würde. Es ist deshalb zweckmäßiger, die Intensitätsänderung bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  auszuwerten, die dann als Maß für die Änderung des Untergrunds diskutiert und verglichen werden kann. Analog wird bei 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 2870  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$  und 1383  $\text{cm}^{-1}$  verfahren.

Die Auswertung der OH-/NH-Bande (Abbildung 9-17) erfolgte wegen ihrer Breite über die Peakfläche. Wie sich herausstellte, ist sie allerdings nicht empfindlich für die Verschiebung



des Maximums und die Intensitätszunahme bei kleineren Wellenzahlen, da sie gleichzeitig bei höheren Wellenzahlen abnimmt (s. Abbildung 4-4). Ihre quantitative Auswertung wird daher im Folgenden nicht diskutiert.

Alle gewählten Peakdefinitionen sind in Anhang 9.1.1.6 zusammengefasst. Sie gelten für alle Alterungsregimes. Anhang 9.3 gibt für alle ausgewerteten Banden eine Übersicht über die Tiefenprofile aller Systeme zu ausgewählten Zeiten unter allen Alterungsbedingungen.

#### 4.2.2.3 $\mu$ -ATR-Tiefenprofile im stöchiometrischen Bulk

In Abbildung 4-5 ist die normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem EP12-Bulk in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach der Nachvernetzung und zu ausgewählten Zeitpunkten  $t_a$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) dargestellt.

Im nachvernetzten Zustand sind alle Tiefenprofile räumlich konstant. Der chemische Zustand der Probe ist also auf Mikrometerskala homogen. Die Ausgangsintensität liegt allerdings nur für die freistehenden Banden bei 1735  $\text{cm}^{-1}$  und 1660  $\text{cm}^{-1}$  praktisch bei Null; bei allen anderen Wellenzahlen absorbiert das Epoxid auch im Ausgangszustand. Veränderungen sind daher auf diese Referenzintensität vor der Alterung zu beziehen. Deshalb wird sie im Folgenden immer eingezeichnet.

Mit Hilfe der Tiefenprofile der normierten Bandenintensitäten lassen sich Aussagen zur örtlichen und zeitlichen Entwicklung der Banden und zu der Form der Tiefenprofile treffen. Alle Bandenänderungen beginnen an der Oberfläche und schwächen sich mit zunehmender Tiefe ab, bis sie etwa das Niveau des nachvernetzten Ausgangszustands erreicht haben<sup>15</sup>. Mit fortschreitender Alterungszeit nehmen die Gradienten an Höhe und Breite zu, bis sie nach 203 Tagen 150  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  ins Polymer reichen.

Solche Verläufe sind typisch für Diffusionsprofile. Sie passen zu der Annahme, dass die chemischen Veränderungen durch thermo-oxidative Prozesse mit Luftsauerstoff hervorgerufen werden und dass sie schneller ablaufen als die Sauerstoffdiffusion in der Probe. Die Alterungsprozesse laufen also diffusionsgesteuert ab.

---

<sup>15</sup> Geringe, unsystematische Schwankungen der Intensitätsniveaus sind auf die Anfälligkeit der Auswertung für Verkippungen des Spektrums zurückzuführen, die für verschiedene Proben und Messtage leicht variieren kann.

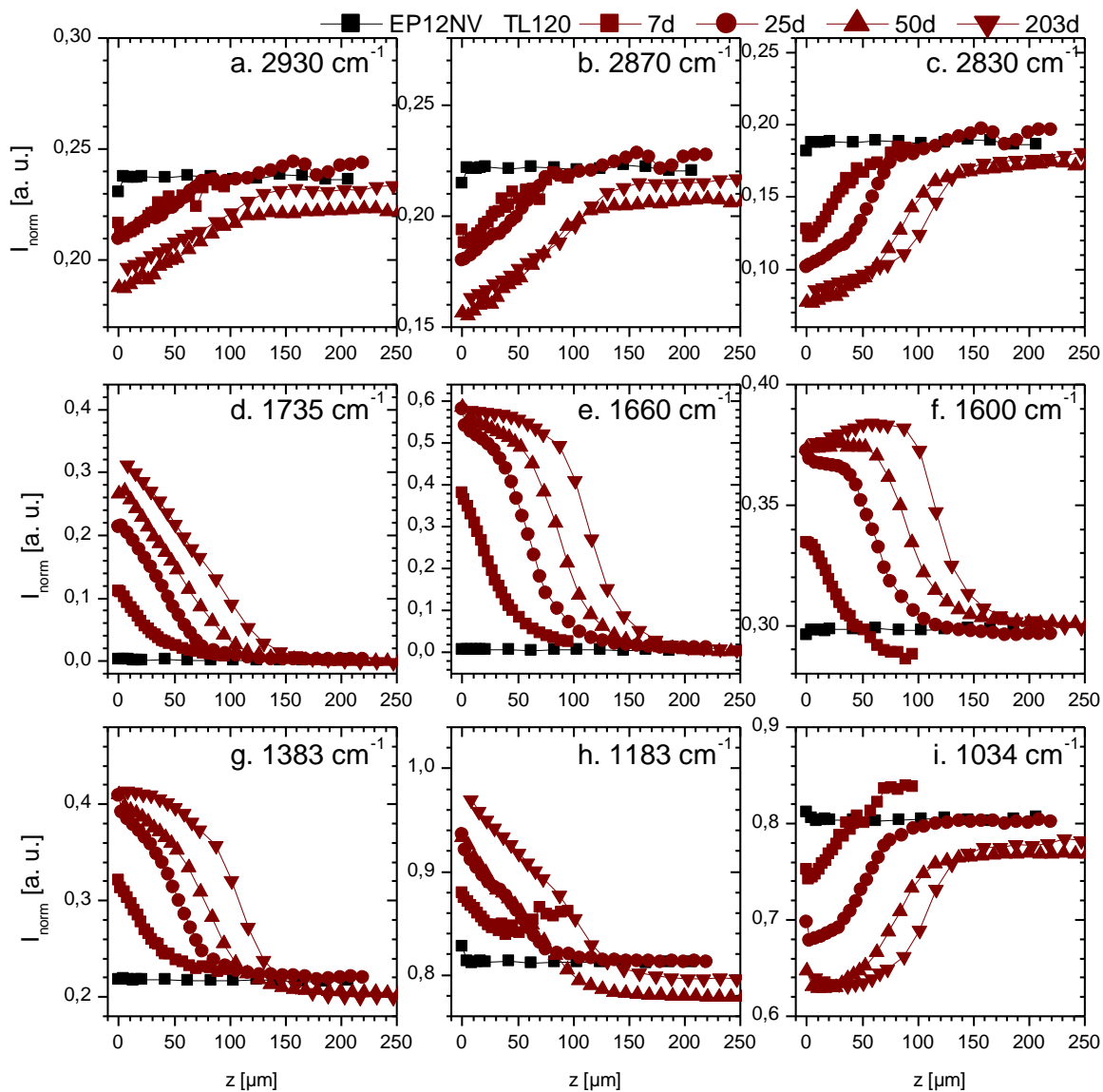


Abbildung 4-5. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem EP12-Bulk in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach der Nachvernetzung und zu ausgewählten Zeitpunkten während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Es lassen sich unterschiedliche Formen der Bandenprofile unterscheiden:

- Die C-H-Streckschwingungen bei 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 2870  $\text{cm}^{-1}$  und 2830  $\text{cm}^{-1}$  entwickeln sigmoidale, fallende Gradienten, die nach 50 Tagen an der Oberfläche Sättigung erreichen, aber dort kein Plateau bilden und in der Breite über den gesamten Zeitraum wachsen.
- 1735  $\text{cm}^{-1}$  und 1183  $\text{cm}^{-1}$  fallen annähernd linear von der Oberfläche ins Polymer hin ab und wachsen mit der Zeit an Höhe und Breite. Der Prozess erreicht also keinen vollständigen Umsatz, sondern schreitet überall kontinuierlich fort.
- 1660  $\text{cm}^{-1}$ , und 1383  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  zeigen schon nach 25 - 50 Tagen Sättigung an der Oberfläche. Dies deutet darauf hin, dass die zugehörigen Edukte bereits

vollständig umgesetzt wurden. Im weiteren Alterungsverlauf bildet sich daher eine etwa 50  $\mu\text{m}$  breite plateauartige Oberflächenzone aus, nach der die Intensität zunehmend abfällt.

- Nur die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls nach 25 Tagen an der Oberfläche gesättigt ist, bildet nach 203 Tagen sogar ein leichtes Maximum bei einer Tiefe von 50 - 100  $\mu\text{m}$  aus. Dies kann einerseits bedeuten, dass das Produkt flüchtig ist und an der Oberfläche abdampft. Andererseits könnte es weiteroxidiert werden. Beides würde zu einer Verarmungszone nahe der Oberfläche führen.

Die unterschiedlichen Profile können mehrere Ursachen haben. Zum einen können verschiedene oxidative Prozesse parallel ablaufen, die miteinander um den Sauerstoff konkurrieren. Je nach Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration können sie in verschiedenen Tiefen unterschiedlich stark ablaufen. Zum anderen könnten oxidative Prozesse Folgereaktionen auslösen. Die Tiefenprofile ihrer Produkte können dann von denen der ersten Reaktionsschritte abweichen.

Banden mit ähnlichen Verläufen gehören wahrscheinlich zum selben chemischen Prozess oder sogar zum selben Alterungsprodukt.

Bevor die Prozesse chemischen Mechanismen zugeordnet werden können, wird im nächsten Abschnitt überprüft, wie sie in nicht-stöchiometrischen Systemen ablaufen, die zusätzliche Gehalte an funktionelle Gruppen wie Oxiranringe oder sekundäre und/oder primäre Aminogruppen enthalten, die weit über die Restgehalte an reaktiven Gruppen im stöchiometrischen Bulk hinausgehen (s. Tabelle 3-3).

#### 4.2.2.4 Alterung im nachvernetzten Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten

In Abbildung 4-2 sind  $\mu\text{-ATR}$ -Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (TL120) an der Probenoberfläche und bei  $z = 350\text{ }\mu\text{m}$  (Bulk) gezeigt, die zur besseren Darstellung gegeneinander parallel verschoben wurden.

Die Spektren aller Systeme, die bei  $z = 350\text{ }\mu\text{m}$  aufgenommen wurden, zeigen den unveränderten Bulkzustand. An der Oberfläche dagegen weichen alle Spektren stark vom Bulkzustand ab. Zwischen den verschiedenen Systemen sind aber keine grundsätzlichen Unterschiede sichtbar; die Veränderungen entsprechen denen des stöchiometrischen Bulks.

Zur besseren Beurteilung werden auch hier die zeitlichen und räumlichen Entwicklungen ausgewählter Banden quantitativ ausgewertet. Die Spektren aller Messpositionen des nachvernetzten Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung (TL120) finden sich in Anhang 9.2 in Abbildung 9-11. Die darin ermittelten Tiefenprofile und die des nachvernetzten Ausgangszustandes sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der Profile aller Banden lässt sich in Anhang 9.3 verfolgen.

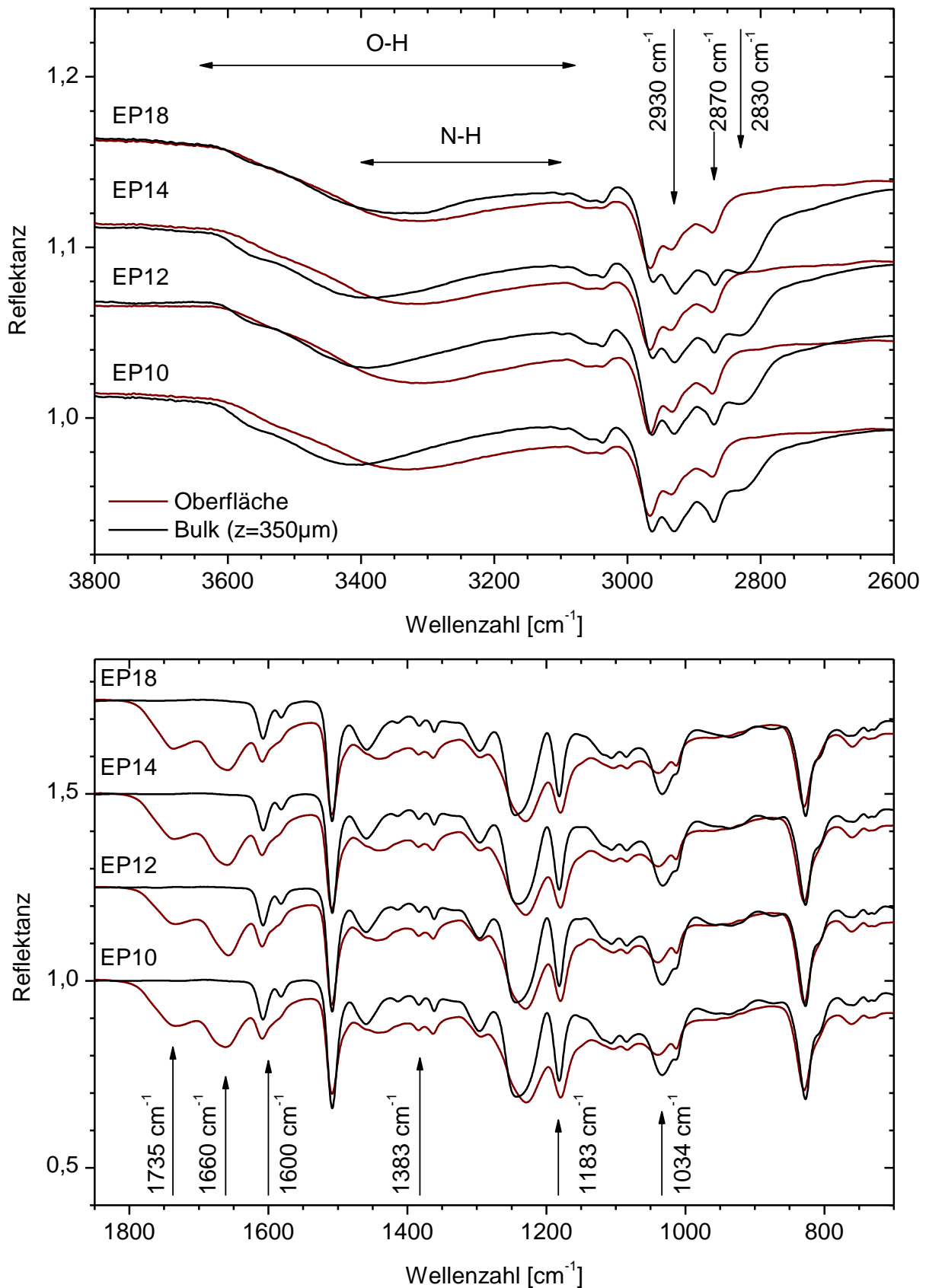


Abbildung 4-6.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) an der Probenoberfläche und bei  $z = 350 \mu\text{m}$  (Bulk)

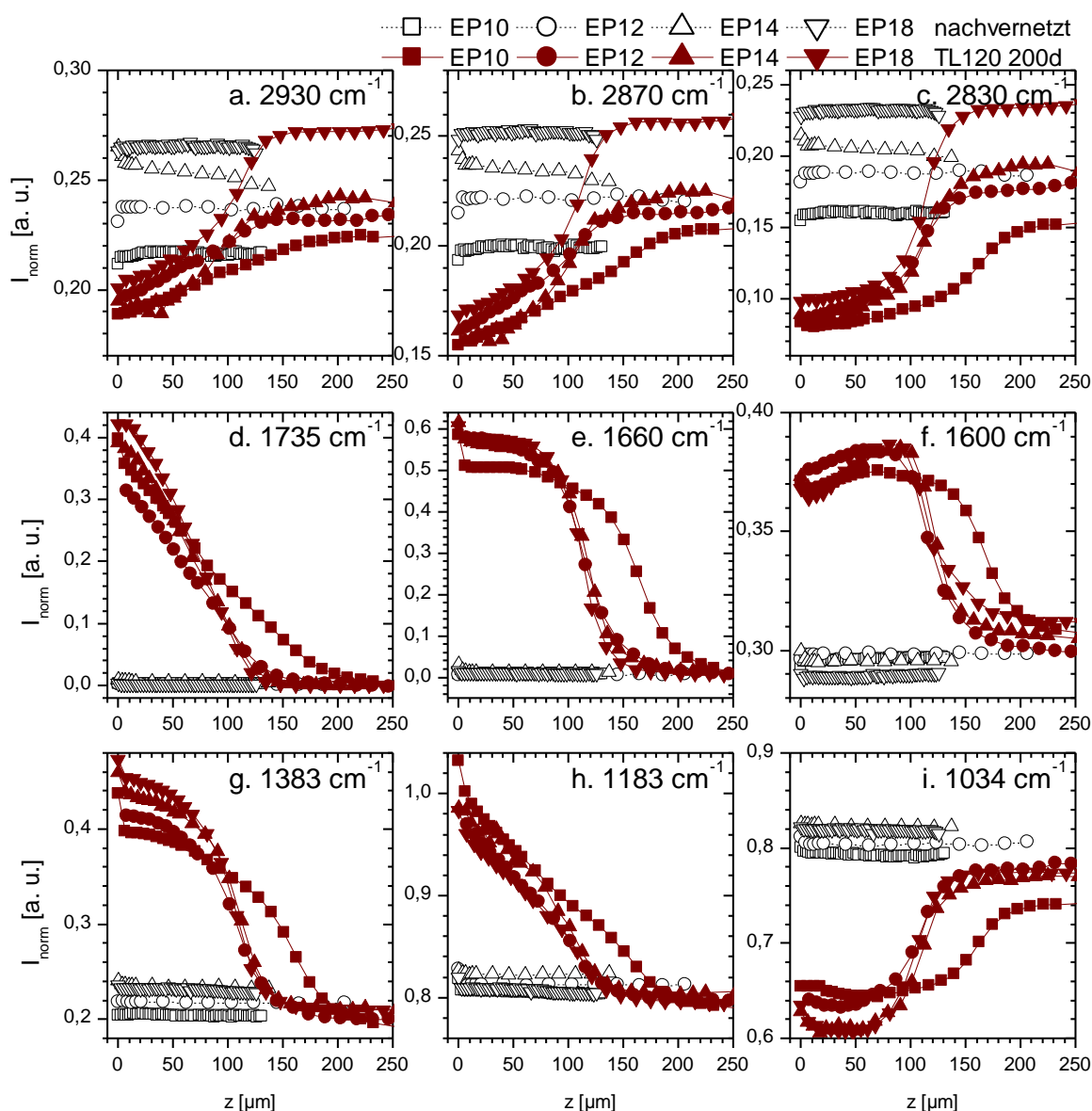


Abbildung 4-7. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach der Nachvernetzung und nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

In verschiedenen Bandenprofilen lassen sich nach 200 Tagen allenfalls kleine Unterschiede erkennen (s. Abbildung 4-7). So nimmt insbesondere der Hub der Gradienten der C-H-Streckschwingungen mit dem Amingehalt etwas zu. Dies hängt aber offensichtlich damit zusammen, dass sich die Ausgangsniveaus bereits im nachvernetzten Zustand unterscheiden. Die Oberflächenwerte liegen wieder eng beisammen.

Für alle Banden sind die Tiefenprofile in EP10 breiter als in den anderen Systemen. Betrachtet man allerdings die gesamte zeitliche Entwicklung bis zu 200 Tagen, so verläuft sie in allen

Systemen synchron (s. Anhang 9.3). Der letzte Messtag ist vor diesem Hintergrund als Ausreißer zu werten<sup>16</sup>.

Alle übrigen Bandenprofile stimmen unabhängig vom DETA-Gehalt qualitativ und quantitativ gut überein. Die chemischen Prozesse werden also nicht von der Verfügbarkeit von nicht vollständig substituierten Aminen oder von Oxiranringen beeinflusst, sondern laufen in allen Systemen vergleichbar ab.

#### 4.2.2.5 Weiterreaktion

IR-spektroskopisch lässt sich bewerten, ob während der Alterung eine Weiterreaktion stattfindet und ob sie ortsabhängig abläuft. Abbildung 4-8 zeigt dazu Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes in nachvernetzten Proben während der Alterung bei 120 °C.

Im System EP10 nimmt der EP-Umsatz innerhalb der ersten 7 Alterungstage deutlich zu und steigt im weiteren Verlauf der Alterung langsam weiter bis etwa 100 %. Dafür kann nicht nur die Addition von Aminen an Oxiranringe verantwortlich sein, denn zum einen konnten im nachvernetzten EP10 NIR-spektroskopisch keine reaktiven Aminogruppen mehr nachgewiesen werden (s. Abschnitt 3.3). Zum anderen enthält das unterstöchiometrische EP10 nicht genug Aminwasserstoffe, um mit allen Oxiranringen zu reagieren. Also werden die Oxiranringe nach (3-3) durch Hydroxylgruppen geöffnet, es bilden sich Ethergruppen. Dies ist plausibel, da die Temperatur und Alterungszeit ausreichend und die schnelleren Aminreaktionen bereits vollständig abgelaufen sind [41, 96-98]. Dabei entstehen Netzwerkknoten zweiter Art. Das neugebildete Netzwerk unterscheidet sich also von dem der Systeme ohne Aminmangel.

Die Weiterreaktion erfolgt allerdings nicht homogen in der gesamten Probe, sondern stärker in einem oberflächennahen Bereich, der sich mit zunehmender Alterungszeit von ca. 50 µm nach 7 Tagen auf etwa 250 µm verbreitert. Ein ähnlicher Gradient bildete sich während der Nachvernetzung von EP7 aus (s. Abschnitt 3.2.4). Er könnte durch Abdampfen von monomeren DGEBA aus der oberflächennahen Zone entstehen, das wegen des Härterdefizits in der Probe verbleibt und bei der erhöhten Temperatur zur Oberfläche diffundieren kann. Dies ist bei den bereits erreichten, hohen EP-Umsätzen jedoch nicht wahrscheinlich, da der größte Teil der DGEBA-Monomere zumindest einmal reagiert hat und dadurch ins Netzwerk eingebaut ist. Vielmehr können während der Alterung volatile Netzwerkbruchstücke entstehen und verdampfen, die Oxiranringe enthalten. Durch einen solchen Verlust an Oxiranringen steigt der EP-Umsatz scheinbar an. Allerdings ist der Hub des Gradienten mit 2 % klein, so dass die Ortsabhängigkeit des EP-Umsatzes gering ist.

In EP12 ist eine schwächere Zunahme des EP-Umsatzes feststellbar, die sowohl durch die Addition von restlichen Aminogruppen als auch von Hydroxylgruppen an die verbliebenen Oxiranringe verursacht werden könnte. Aminogruppen sind reaktiver, aber liegen wie Oxiran-

---

<sup>16</sup> Die scheinbar höhere Breite des Tiefenprofils von EP10 lässt sich leicht durch eine fehlerhafte Bestimmung des Schnittwinkels erklären: Wird er überschätzt, erscheint das Profil breiter.

ringe nur noch vereinzelt und im Netzwerk eingebunden vor, so dass wahrscheinlich auch die reaktionsträgen, aber zahlreichen Hydroxylgruppen zum Oxiransatz beitragen. Auch hier bildet sich ein schwacher Gradient über etwa 100  $\mu\text{m}$  mit leicht erhöhtem EP-Umsatz aus. Im stöchiometrischen System ist die Wahrscheinlichkeit, dass monomeres DGEBA im Polymer vorliegt, noch geringer als im unterstöchiometrischen EP10. Dies deutet darauf hin, dass in beiden Systemen abdampfende Netzwerkfragmente, die Oxiranringe enthalten, einen scheinbaren Umsatzanstieg verursachen.

In EP14 kann allenfalls nach 200 Tagen ein leichter Umsatzzuwachs abgelesen werden, der allerdings in der Größenordnung des Messfehlers von 1,1 % liegt. In EP18 wird keine signifikante Umsatzzunahme festgestellt.

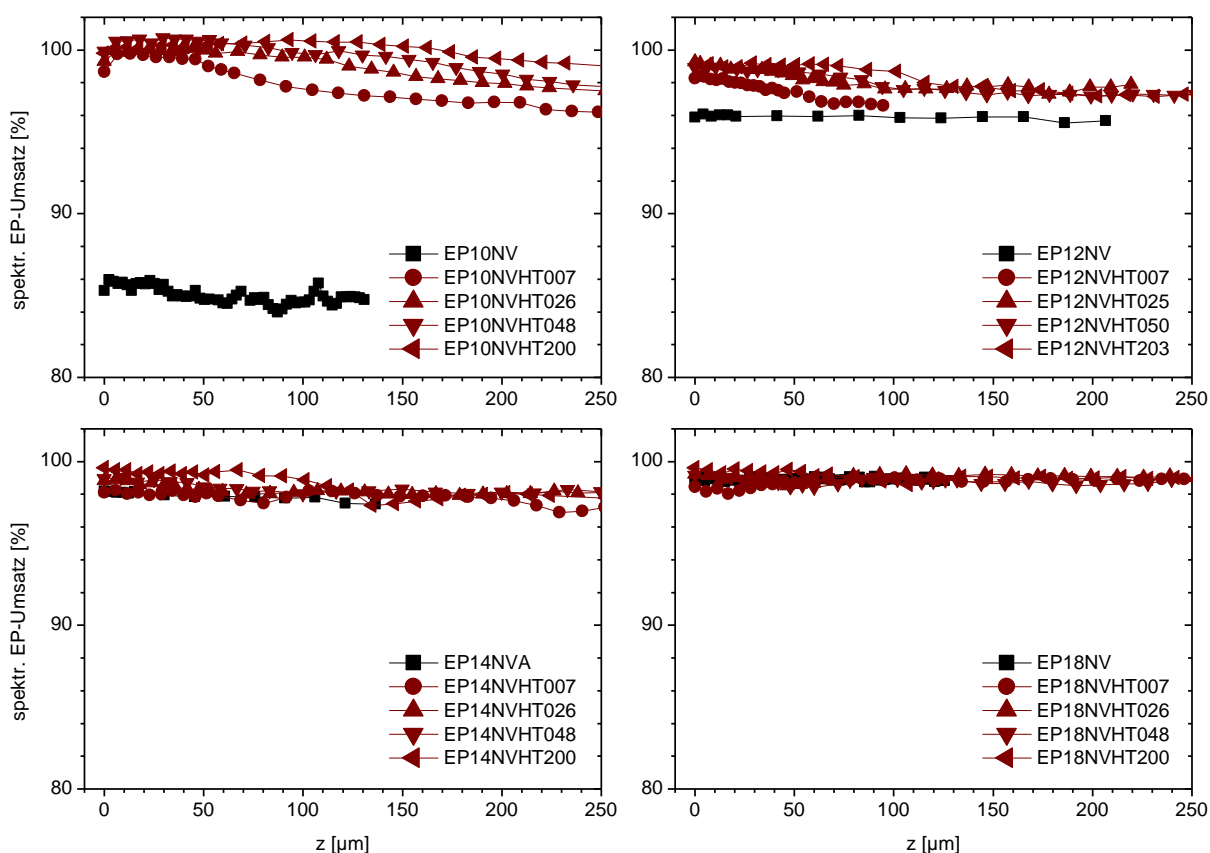


Abbildung 4-8. Spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Da die Ortsabhängigkeit des Umsatzes in allen Systemen gering ist, wurde zur besseren Veranschaulichung der Zeitabhängigkeit der mittlere spektroskopische EP-Umsatz über das gesamte Tiefenprofil bestimmt und in Abbildung 4-9 als Funktion der Alterungszeit dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Weiterreaktion in EP10 über den gesamten Alterungszeitraum von 200 Tagen fortschreitet, während sie in EP12 bereits nach 25 Tagen nur noch schwach weiterläuft. Dennoch ist auch in EP12, EP14 und EP18 eine schwache Zunahme des EP-

Umsatzes mit der Alterungszeit zu erkennen. Dies könnte an einer zunehmenden Beteiligung sekundärer Amine liegen, deren Reaktionsgeschwindigkeit höher als die von Hydroxylgruppen ist. Die Vernetzungsreaktionen laufen also auch im nachvernetzten Polymer über lange Zeiträume weiter und werden sowohl von einem Umsatz der Oxiranringe mit Amin- als auch mit Hydroxylgruppen getragen, deren Beitrag abhängig vom Härtergehalt ist.

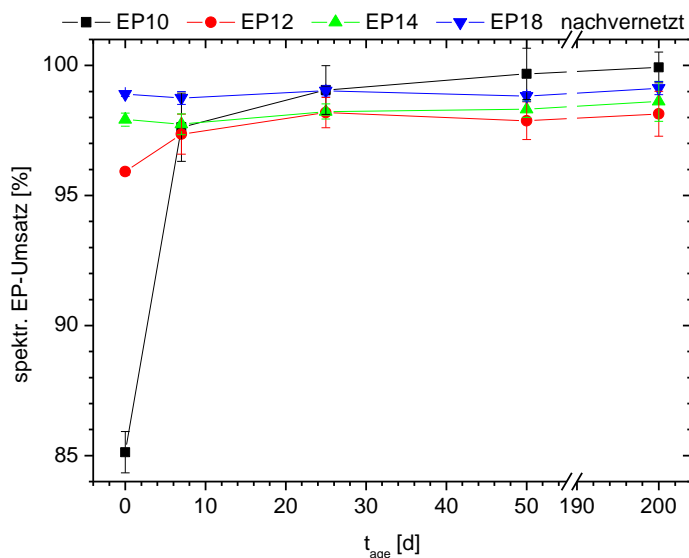


Abbildung 4-9. Mittlerer spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Alterungszeit  $t_{age}$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

#### 4.2.2.6 Thermo-oxidative Alterungsmechanismen

Wie die gravimetrischen Untersuchungen führen auch die IR-spektroskopischen Messungen zur Schlussfolgerung, dass die thermo-oxidativen Prozesse Netzwerkbereiche angreifen müssen, die unabhängig vom DETA-Gehalt in allen Systemen enthalten sind. Solche Netzwerkbestandteile sind einerseits die Netzwerkknoten 1. Art, also tertiäre Amine, ihnen benachbarte Methylengruppen und die bei der Vernetzung entstandenen Hydroxylgruppen, und andererseits die DGEBA-Struktureinheit mit Etherbrücke, Phenylring und Isopropylengruppe. In diesem Abschnitt werden daher mögliche Alterungsmechanismen diskutiert, die von diesen funktionellen Gruppen ausgehen.

Die Bande der **Isopropylengruppe** bei  $2965\text{ cm}^{-1}$  ändert sich während der Alterung nicht signifikant (s. Abbildung 9-18). Die Gruppe ist also als stabil anzusehen.

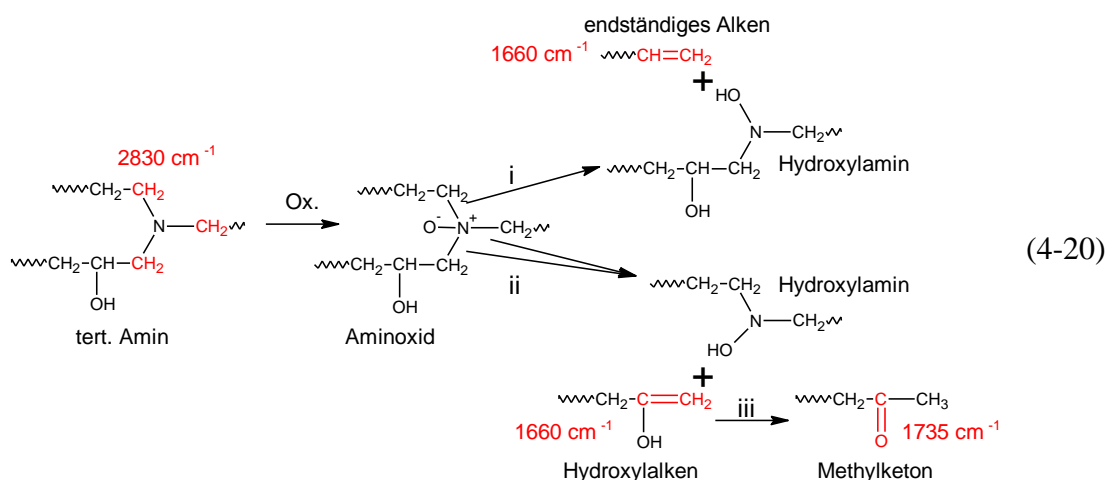
Eine Veränderung der **Phenylenringe** würde sich auf ihre Banden bei  $1607\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$  auswirken. In den Spektren lassen sich keine Veränderungen dieser Banden erkennen (s. Abbildung 4-6). Die quantitative Auswertung der Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  zeigt allerdings, dass ihre Intensität an der Oberfläche im Vergleich zum Bulk um 4,5 % abnimmt (s. Abbildung 9-16). Sie ist also nicht vollständig unabhängig von den massiven Veränderungen des Spektrums bei 120 °C. Dies ist aber nicht unbedingt auf eine chemische Veränderung



des Phenylenrings zurückzuführen. Einerseits kann die Bandenintensität durch eine Veränderung der chemischen Umgebung des Phenylenrings beeinflusst werden, andererseits können sich die deutlichen spektralen Änderungen in ihrer Nachbarschaft auf die Basislinie der Bandenauswertung auswirken. Unabhängig von ihrer Ursache ist die Intensitätsänderung vergleichsweise gering. Veränderungen der Phenylenringe während der Alterung (TL120) tragen also kaum zu den beobachteten Spektrenänderungen bei und sind vernachlässigbar.

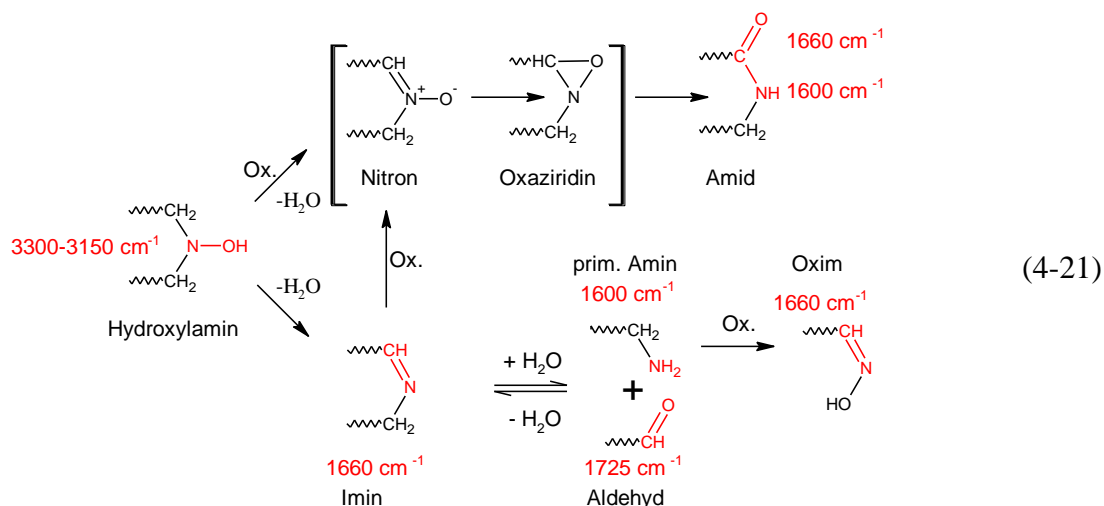
**Hydroxylgruppen** können nach (4-1) zu einem Alken dehydrieren, das zur Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  beitragen könnte. Diese rein thermische Reaktion müsste aber im gesamten Probenvolumen ortsunabhängig ablaufen, weil dazu kein Reaktionspartner über die Oberfläche eindiffundieren muss. Alle Bandenveränderungen sind aber auf Gradienten von der Oberfläche ins Volumen geschränkt. Daher kann eine Dehydration von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden. Ihre Oxidation nach (4-13) ist wegen des fehlenden Katalysators und der geringen Temperaturen unwahrscheinlich. Zudem nimmt die OH-Bande während der Alterung brutto nicht ab (s. Abbildung 4-6). Allerdings verschiebt sich das Maximum der breiten Bande während der Alterung zu tieferen Wellenzahlen, so dass die rechte Flanke der Bande zunimmt. Dieser Anstieg ist aber nicht mit einem Abbau von Hydroxylgruppen zu erklären, vielmehr entstehen hier neue Spezies während der Alterung. Die bei der Vernetzung gebildeten Hydroxylgruppen sind also als stabil anzusehen.

Die Oxidation eines **tertiären Amins** nach (4-10) führt zunächst zu einem instabilen Aminoxid, das durch die Cope-Eliminierung nach (4-11) zerfallen kann [178, 179]. Da sie ab  $100\text{ °C}$  thermisch aktiviert wird, ist die Spaltung tertiärer Amine bei  $120\text{ °C}$  möglich. Sie würde erklären, warum die Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  abnimmt, bei der auch die  $\alpha$ -Methylengruppen tertiärer Amine absorbieren (s. Abschnitt 3.2.1). Es entsteht ein Hydroxylamin und je nach Ort der Kettenspaltung ein endständiges Alken (i) oder ein Hydroxylalken (ii), das in seine stabilere tautomere Ketoform umlagern dürfte (iii):



Das endständige Alken und das Hydroxylalken können bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  absorbieren, während das Methylketon zur Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  beitragen kann [134].

Das ebenfalls entstandene **Hydroxylamin** absorbiert bei  $3300\text{ cm}^{-1} - 3150\text{ cm}^{-1}$  [134]. Es könnte also zur erhöhten Absorption zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  führen (s. Abbildung 4-6). Das Hydroxylamin ist instabil und kann sich nach (4-12) entweder über Nitron- und Oxaziridin-Zwischenstufen in ein Amid [77] oder aber in ein Imin [178, 179] und Wasser umwandeln, die mit einem primären Amin und einem Aldehyd im Gleichgewicht stehen:



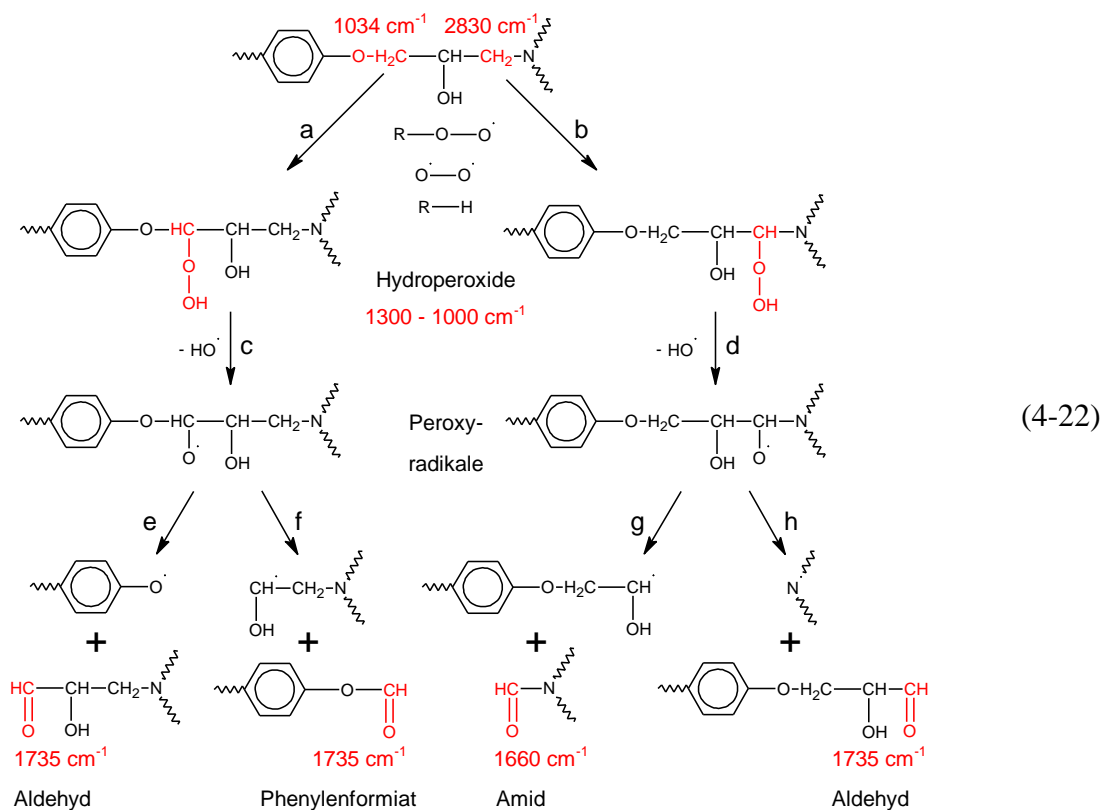
Das sekundäre Amid und das Imin führen zu einer Absorption bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ , während das Aldehyd bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  absorbieren kann [134]. Es entsteht hier erst als Folgeprodukt. Dies kann zum monotonen Abfall der Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  führen, während die Ausgangsprodukte bereits eine oberflächennahe Sättigung erreicht haben. Primäre Amine und sekundäre Amide schwingen um  $1600\text{ cm}^{-1}$ , primäre Amine auch bei  $3355\text{ cm}^{-1} - 3280\text{ cm}^{-1}$ . Sie können also für den Absorptionsanstieg bei  $3400\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich sein. Primäre Amine werden nach (4-7) leicht zu Oximen oxidiert, die wiederum zur Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  beitragen können. Diese Weiterreaktion könnte die Verarmungszone von  $I_{1600}$  in Oberflächennähe erklären, die nach langen Alterungszeiten beobachtet wird.

Die Oxidation tertiärer Amine ist bei  $120\text{ °C}$  also möglich und erklärt die Entstehung der Banden bei  $3400\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  und sowie den Rückgang der Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$ . Insbesondere führt sie mit Alkenen, sekundären Amid, Iminen, primären Aminen und Oximen zu einer Vielzahl an Produkten, die um  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  absorbieren. Dies deckt sich gut mit der Breite beider Banden, die auf mehrere absorbierende Spezies hindeutet.

Allerdings werden weitere spektrale Veränderungen beobachtet, die nicht mit der Oxidation tertiärer Amine erklärt werden können. So nimmt auch die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  ab. Dort absorbiert neben den Phenylringen die ihnen benachbarte Etherbrücke (s. Abschnitt 3.2.1). Insbesondere die bei der **Autoxidation** entstehenden Peroxylradikale greifen nach (4-3) vor-

rangig die Methylengruppen in  $\alpha$ -Stellung zur Etherbrücke oder zum Stickstoff an, deren Wasserstoff leicht abstrahiert werden kann [158, 160, 170, 175]. Tatsächlich nehmen während der Alterung beide entsprechende Banden bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  deutlich ab, so dass ein autoxidativer Angriff neben Stickstoff und Etherbrücke möglich ist. Die Phenylbanden bei  $1607\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$  bleiben dagegen annähernd konstant; der Absorptionsrückgang bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  ist also nicht auf eine Modifikation der Phenylenringe, sondern der Etherbrücken zurückzuführen. Sie absorbieren auch bei  $1237\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande nimmt zwar nicht ab, wird aber durch den wachsenden Untergrund unter  $1183\text{ cm}^{-1}$  mit angehoben und verschoben. Dies könnte die abnehmende Absorption der Ethergruppe überkompensieren. Im C-H-Streckschwingungsbereich nehmen die Banden bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  und  $2870\text{ cm}^{-1}$  ab. Die Differenzspektren zeigen neben der Abnahme bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  nur einen weiteren Absorptionsrückgang um  $2915\text{ cm}^{-1}$  (s. Abbildung 4-4). Er könnte durch die Modifikation der Ether-Methylen-Gruppe verursacht werden, die im DGEBA bei  $2928\text{ cm}^{-1}$  absorbiert (s. Abbildung 3-1), denn während der Alterung werden keine Hinweise auf einen Umsatz der Isopropylengruppe gefunden, die im DGEBA bei  $2872\text{ cm}^{-1}$  und  $2967\text{ cm}^{-1}$  absorbiert (s. Abbildung 3-1). Insbesondere die Bande bei  $2965\text{ cm}^{-1}$  ändert sich während der Alterung nicht signifikant (s. Abbildung 9-18). Die spektroskopischen Befunde deuten also auf eine chemische Veränderung der Etherbrücke am Phenylenring hin.

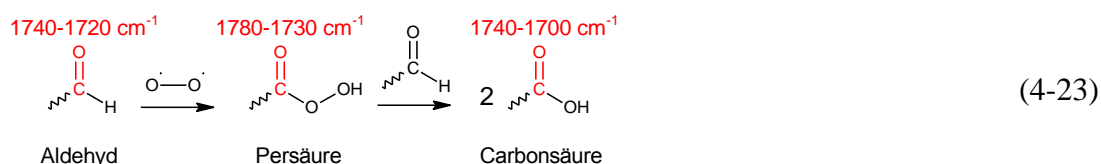
Ein autoxidativer Angriff der Methylengruppen neben Stickstoff und Etherbrücke nach (4-5) ist also wahrscheinlich [158, 160, 161, 170, 175]:



Nach Anlagerung von Sauerstoff entsteht in mehreren Reaktionsschritten ein Hydroperoxid (a, b, s. Abschnitt 4.1.3.1). Es könnte einerseits zur Absorption zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  beitragen (s. Abbildung 4-6). Freie Hydroperoxide schwingen bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  -  $3530\text{ cm}^{-1}$  [134], doch im Epoxid sind Wasserstoffbrückenbindungen möglich, die die Bandenlage zu kleineren Wellenzahlen verschieben. Zudem absorbieren Hydroperoxide zwischen  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  mittelstark bis stark [134]. Sie könnten also für die breite Bande unter  $1183\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich sein.

Die Spaltung des Hydroperoxids (c, d) induziert den Bruch der Kette (e – h), bei dem Aldehydgruppen bzw. Amidgruppen (tertiäre Formamide) oder Phenylformiate entstehen [158, 160, 161, 170, 175]. Tertiären Amiden wird eine Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet [154, 160, 161], während bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  Aldehydgruppen [154, 160, 161] und Phenylformiate [169, 170, 173, 208] absorbieren können. Das Auftreten der markanten freistehenden Banden sowie der Rückgang bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  werden also durch Autoxidation erklärt. Zudem legt die gute Übereinstimmung der Tiefenprofile bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1183\text{ cm}^{-1}$  nahe, dass die Entstehung von Carbonylen mit der Konzentration an Hydroperoxiden korreliert. Dies deutet darauf hin, dass die Carbonylbildung bei  $120\text{ °C}$  hauptsächlich durch Autoxidation erfolgt.

Die Radikalfunktionalität des Restes zieht Folgereaktionen nach sich, die zu Produkten wie Alkoholen, Ketonen oder Carbonsäuren führen können [158]. Insbesondere die gebildeten Aldehyde können zunächst zu Persäuren, dann zu Carbonsäuren weiterreagieren, deren Carbonylgruppen alle zur Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  beitragen können:



Die Vielzahl an möglichen autoxidativen Alterungsprodukten mit Carbonylgruppen passt gut zu der Breite der Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$ , die darauf hindeutet, dass sie von mehreren absorbierenden Spezies gebildet wird.

Die weiteren Banden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1383\text{ cm}^{-1}$  lassen sich nicht eindeutig zuordnen, können aber ebenfalls mit Produkten der Autoxidation erklärt werden. So schwingen bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  Carboxylate, die in Folge der Autoxidation entstehen können. Neben zahlreichen Gerüstschwingungen können Banden von Carboxylaten und Carbonylen zur Absorption bei  $1383\text{ cm}^{-1}$  führen.

Der autoxidative Angriff auf Methylengruppen neben Stickstoff und Etherbrücke erklärt insgesamt die meisten beobachteten Bandenentwicklungen und trägt damit maßgeblich zur chemischen Alterung des Epoxids bei.

Es ist davon auszugehen, dass bei entsprechendem Härterüberschuss in EP14 und EP18 auch **primäre und sekundäre Amine** nach (4-7) - (4-9) oxidiert werden. Wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt wird, tragen beide Reaktionen bereits bei 60 °C maßgeblich zur chemischen Alterung bei. Folglich laufen sie auch bei der höheren Temperatur ab. Auch die resultierenden Produkte passen zu den beobachteten spektralen Veränderungen bei 120 °C. Da diese allerdings nicht vom DETA-Gehalt abhängen, wird der Beitrag primärer und sekundärer Amine zur chemischen Alterung des Epoxids bei 120 °C von den zuvor diskutierten Mechanismen deutlich übertroffen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sowohl die Oxidation primärer, sekundärer und tertiärer Amine als auch der autoxidative Angriff auf die Methylengruppen in  $\alpha$ -Stellung zur Etherbrücke oder zum Stickstoff bei 120 °C ablaufen können. Die Oxidation von Aminen allein reicht nicht als Erklärung aus: Nur der autoxidative Angriff auf die Methylengruppen in  $\alpha$ -Stellung zur Etherbrücke erklärt die Abnahme bei 1034  $\text{cm}^{-1}$ ; sie läuft also mit Sicherheit ab. Der Rückgang bei 2830  $\text{cm}^{-1}$  steht eindeutig im Zusammenhang mit einem Angriff auf tertiäre Amine, der entweder oxidativ am Stickstoff oder aber autoxidativ an seinen  $\alpha$ -Methylengruppen erfolgen kann. Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> und die Oxidation tertiärer Amine zusammen erklären alle Veränderungen im Spektrum, insbesondere die neu auftretenden Banden bei 1735  $\text{cm}^{-1}$  und 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Dass beide stark unterschiedliche Tiefenprofile aufweisen, ist ein weiterer Hinweis auf zwei unabhängige Alterungsmechanismen und ebenfalls plausibel: durch Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> entstehen überwiegend Carbonyle, die bei 1735  $\text{cm}^{-1}$  schwingen. Die Mehrzahl der Produkte, die bei der Oxidation tertiärer Amine entstehen können, absorbiert dagegen bei 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Daneben läuft in Systemen mit Härterüberschuss die Oxidation primärer und sekundärer Amine ab. Sie bleibt aber in ihrem Ausmaß hinter den anderen Mechanismen zurück und schlägt sich nicht in den IR-Spektren nieder.

Autoxidation von  $\alpha$ -Methylengruppen der Etherbrücke oder des Stickstoffs und die Oxidation tertiärer Amine sind also die dominierenden Alterungsmechanismen bei 120 °C in getrockneter Luft.

Die ablaufenden thermo-oxidativen Mechanismen greifen hauptsächlich die Netzwerkknoten und die Etherbrücke am Phenylring an und führen zur Bildung einer oxidierten Schicht, in der durch Netzwerkbrüche volatile Fragmente entstehen. Auch die abnehmende Probenmasse deutet auf Kettenbrüche in Oberflächennähe hin, durch die volatile Netzwerkbruchstücke entstehen, zur Oberfläche diffundieren und abdampfen (s. Abschnitt 4.2.1). Daraus resultierende Veränderungen des Netzwerks, der Morphologie und der mechanischen Eigenschaften werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### 4.2.3 Kalorimetrie

Veränderungen in den EP-Netzwerken während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C wurden kalorimetrisch an Bulkproben ( $\varnothing$  3 mm, Dicke: 0,8 mm) untersucht. Damit lassen sich Alterungseffekte nachweisen, die das gesamte Volumen des Bulks betreffen:

- physikalische Alterung: Enthalpieretardationspeak, Verformung der  $c_p$ -Stufe
- Plastifizierung durch Wasser:  $T_g$  sinkt
- Chemische Weiterreaktion:  $T_g$  steigt, Nachvernetzungspeak nimmt ab
- Chemische Netzwerkschädigung:  $T_g$  sinkt
- Phasentrennungen: zwei Glasübergänge oder ungewöhnlich breite  $c_p$ -Stufe

Doch auch chemische Veränderungen am Netzwerk, die nur den Oberflächenbereich betreffen, können sich auf die integralen DSC-Messungen auswirken, wenn das veränderte Probenvolumen groß genug ist. Die Dicke der IR-spektroskopisch nachgewiesenen oxidierten Schichte von 150  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  ist gegenüber der Probendicke von 800  $\mu\text{m}$  nicht zu vernachlässigen. Sind die dort auftretenden strukturellen Änderungen stark genug, sollten sie sich also auch kalorimetrisch nachweisen lassen.

In Abbildung 4-10 sind links repräsentative DSC-Wärmestromkurven (2 Heizläufe) des nachvernetzten Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten zu ausgewählten Zeiten während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C gezeigt, die zur besseren Darstellung auf der Wärmestromachse gegeneinander parallelverschoben wurden. Rechts sind die entsprechenden Temperaturlagen der Glasübergänge ( $T_{g,onset}$ ,  $T_{g,end}$  und  $T_g$ ) und der Enthalpieretardationspeaks ( $T_{onset}$  und  $T_{max}$ ) abgebildet, die für alle gemessenen Proben ermittelt wurden. Zur Abkürzung wird die Heizlaufnummer als erster Index angegeben, und gleichartige thermische Ereignisse in einem Heizlauf werden im zweiten Index nach dem Zeitpunkt ihres ersten Auftretens durchnummeriert.  $T_{g12}$  steht demnach für den zweiten (sekundären) Glasübergang im ersten Heizlauf,  $T_{g21}$  für den ersten (primären), möglicherweise einzigen Glasübergang im zweiten Heizlauf.

Die Wärmestromkurve des ersten Heizlaufs am nachvernetzten, stöchiometrischen **EP12** ist geprägt von dem endothermen Enthalpieretardationspeak, der die Hochtemperaturseite der Glasstufe überlagert, und dem anschließenden exothermen Nachvernetzungspeak.

Die Höhe des Enthalpieretardationspeaks nimmt mit der Alterung ab. Dies ist zunächst erstaunlich, da Nachvernetzung und Alterung bei der gleichen Temperatur durchgeführt werden. Während der Nachvernetzung führt die chemische Reaktion das Netzwerk in den Glaszustand und damit in einen Ungleichgewichtszustand, auf den das System noch während der Nachvernetzung mit einer Strukturrelaxation reagiert. Es bilden sich dichter gepackte, nahgeordnete Bereiche. Dadurch wird jedoch nur ein Teil des Enthalpieüberschusses abgebaut, das System bleibt im Ungleichgewicht. Längere Haltezeiten bei 120 °C führen nun dazu, dass die Höhe des Enthalpieretardationspeaks abnimmt. Also lösen sich die Nahordnungsbereiche, die

sich während der Vernetzung im Glaszustand gebildet haben, nach dem Abschluss der Reaktion langsam auf, wenn das System weiterhin bei der Vernetzungstemperatur gehalten wird.

Damit unterscheidet sich die Strukturrelaxation während der Vernetzung im Glaszustand grundlegend von der physikalischen Alterung eines vollständig aufgebauten Netzwerks, die erst im Laufe der Alterung nahe unter seiner Glasübergangstemperatur abläuft und zu wachsenden Enthalprietardationspeaks führt.

Im zweiten Heizlauf ist kein Enthalprietardationspeak mehr sichtbar, da die entsprechenden Nahordnungsbereiche im ersten Heizlauf aufgelöst wurden. Die Strukturrelaxation während der Nachvernetzung ist also reversibel.

Zu Beginn der Alterung verschiebt sich mit der Glasstufe der Enthalprietardationspeak im ersten Heizlauf zu höheren Temperaturen  $T_{max1}$ , und der leichte Nachvernetzungspeak des Ausgangszustands verschwindet. Das System vernetzt somit während der Alterung weiter. Diese Beobachtung deckt sich mit dem steigenden EP-Umsatz (s. Abschnitt 4.2.2.5). Im zweiten Heizlauf ist die Glasstufe nicht vom Enthalprietardationspeak überlagert, so dass die Glasübergangstemperatur  $T_{g21}$  bestimmt werden kann. Sie liegt nach 200 Tagen höher als vor der Alterung und entspricht ungefähr  $T_{max1}$ . Dies bestätigt, dass die restlichen reaktiven Gruppen im nachvernetzten System während der Alterung miteinander reagiert und so das Netzwerk komplettiert haben.

Im ersten Heizlauf zeigt sich unterhalb des primären Glasübergangs bereits nach 7 Tagen eine zweite Glasstufe. Sie ist auf eine sekundäre Phase zurückzuführen, die sich während der Alterung bildet und in der die molekulare Beweglichkeit höher als in der Primärphase ist. In den Kurven erkennt man, dass die Stufenhöhe mit der Alterung zunimmt, während der primäre Glasübergang schwächer wird<sup>17</sup>. Also wächst die Sekundärphase auf Kosten der Primärphase. Die Temperaturlage der sekundären Glasstufe bleibt im ersten Heizlauf bei 120 °C konstant.

Im zweiten Heizlauf nimmt die Breite des primären Glasübergangs  $\Delta T_{g21} = T_{g,end21} - T_{g,onset21}$  ab, während  $\Delta T_{g22}$  steigt. Die Primärphase wird bezüglich ihrer molekularen Beweglichkeit homogener, da die kooperativen Bewegungen in einem engeren Temperaturbereich einfrieren. Dies deutet ebenfalls auf eine Vervollständigung des Netzwerkaufbaus hin. Umgekehrt steigen in der Sekundärphase die Unterschiede im Netzwerkaufbau, da ihr Glasübergang breiter wird.

Bemerkenswert ist, dass der sekundäre Glasübergang im 2. Heizlauf unverändert im selben Temperaturbereich auftritt, während der Enthalprietardationspeak verschwunden ist. Folglich ist der sekundäre Glasübergang nicht auf eine physikalische Alterung oder eine reversible Entmischung zurückzuführen, da beide durch das Aufheizen in den viskoelastischen Zustand ausgelöscht würden. Er deutet vielmehr auf eine irreversible chemische Modifikation wie

<sup>17</sup> Dies bestätigt auch die quantitative Auswertung der Stufenhöhe.

Kettenbrüche hin, die die Beweglichkeit im Netzwerk permanent erhöht. Sie schreitet während der Alterung fort und betrifft ein zunehmendes Volumen der Probe, da ihre Stufenhöhe auch im zweiten Heizlauf wächst. Der sekundäre Glasübergang könnte also zu der wachsenden oxidierten Schicht gehören, die IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Allerdings sind beide Glasübergangsbereiche nicht scharf getrennt, sondern schließen aneinander an. Die Netzwerke unterscheiden sich folglich nicht drastisch. Ein Zusammenhang der kalorimetrisch beobachteten Phasen mit der weichen Matrix und den höher vernetzten Noduli, die die Mikrostruktur des Epoxids prägen, ist ebenfalls denkbar.

Um den Ursprung des sekundären Glasübergangs zu klären, wurden etwa 100 µm dicke, freitragende Filme (s. Abschnitt 2.3.6) des nachvernetzten EP12 gealtert und kalorimetrisch untersucht. Abbildung 4-11 zeigt die Glasübergänge der Filme und des Bulks im zweiten Heizlauf<sup>18</sup>. Am ersten Messtag nach 24 Tagen ist der Glasübergang des Films auf das Temperaturniveau der Sekundärphase des Bulks gesunken. Anschließend nimmt er leicht zu. Eine Sekundärphase ist im Film nicht nachweisbar. Da die Filmdicke in der Größenordnung der Dicke der oxidierten Schicht des Bulks liegt, bildet der Film die Eigenschaften des oxidativ angegriffenen Netzwerks ab. Folglich entspricht auch die Sekundärphase des Bulks der chemisch modifizierten, oxidierten Schicht und hängt nicht mit der nodularen Mikrostruktur des Epoxids zusammen.

Sehr ähnlich wie EP12 verhält sich **EP14** während der Alterung (s. Abbildung 4-10). Der Enthalpieretardationspeak, der die Strukturrelaxation während der Nachvernetzung widerspiegelt, baut sich langsam ab und verschwindet im zweiten Heizlauf. Im ersten Heizlauf steigt  $T_{max1}$  besonders zu Beginn der Alterung durch eine Weitervernetzung, nach 200 Tagen beträgt die Zunahme 7,1 K. IR-spektroskopisch konnte allenfalls nach 200 Tagen ein leichter Umsatzzuwachs abgelesen werden (s. Abschnitt 4.2.2.5), der allerdings in der Größenordnung des Messfehlers von 1,1 % liegt. Dies zeigt, dass die DSC empfindlicher auf eine Weitervernetzung reagiert, insbesondere bei hohen Umsätzen. Wegen des Aminüberschusses und der daraus resultierenden geringeren Netzwerkdicke liegt  $T_{g21}$  ca. 7 K unter dem Wert des stöchiometrischen Bulks. Auch in EP14 bildet sich irreversibel eine Sekundärphase mit eigenem Glasübergang. Seine Temperaturlage ( $T_{g12}$  und  $T_{g22}$ ) entspricht im Gegensatz zu  $T_{g21}$  aber der des stöchiometrischen Bulks.

Während EP12 und EP14 bei der Alterungstemperatur von 120 °C im verglasten Zustand vorliegen, liegen die Glasübergangstemperaturen von EP10 und EP18 unter 120 °C. Folglich können sie in ihrem Alterungsverhalten von EP12 und EP14 abweichen.

Der nachvernetzte **EP10**-Bulk zeigt bereits nach 50 Tagen einen deutlichen Enthalpieretardationspeak bei 137,9 °C, also 46,6 K über der Glasübergangstemperatur des nachver-

---

<sup>18</sup> Im ersten Heizlauf verhält sich der Film qualitativ wie im zweiten Heizlauf. Allerdings überlagert im ersten Heizlauf der Enthalpieretardationspeak den Glasübergang, so dass er nicht direkt ausgewertet werden kann. Deshalb wird nur der zweite Heizlauf gezeigt.



netzten Bulks. In dieser Zeit hat sich das Netzwerk also weiter aufgebaut und ist chemisch verglast. Übereinstimmend steigt der EP-Umsatz (s. Abschnitt 4.2.2.5). Da das Netzwerk bereits nach 50 Tagen verglast ist, unterscheidet es sich im weiteren Alterungsverlauf qualitativ nicht mehr von EP12 und EP14: Der Enthalpieretardationspeak nimmt ab, das Netzwerk baut sich langsam weiter auf.  $T_{max1}$  erreicht annähernd den Wert des stöchiometrischen Bulks,  $T_{g21}$  liegt zwischen den Werten von EP12 und EP14. Ein unterstöchiometrischer Ansatz kann also ebenfalls ein sehr dichtes Netzwerk bilden, wenn der langsamen Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe ausreichend Zeit gegeben wird. Auch EP10 bildet nach 25 Tagen irreversibel eine zweite Phase, deren Glasstufe mit der Alterungszeit wächst und die ebenfalls bei 120 °C liegt.

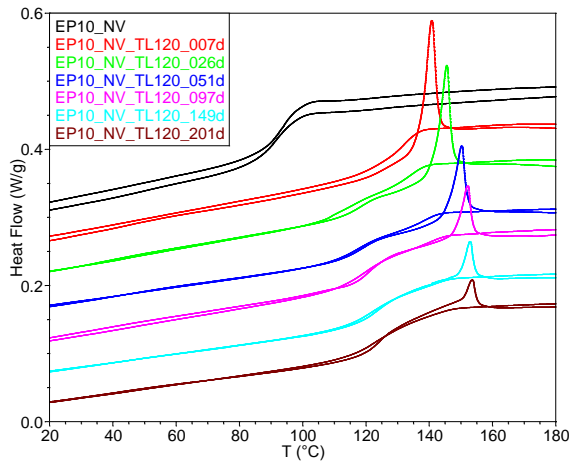
**EP18** weicht deutlicher von diesem Alterungsverhalten ab. Wegen des hohen Aminüberschusses bleiben nach der Nachvernetzung kaum Oxiranringe übrig, die während der Alterung weiterreagieren können, und die überschüssigen Amine können das Netzwerk nicht weiter aufbauen. Deshalb ändert sich der primäre Glasübergang im ersten und zweiten Heizlauf über die gesamte Alterungszeit nicht signifikant. Doch auch EP18 bildet eine zweite Phase, deren Glasstufe mit der Alterungszeit wächst und die auch bei etwa 120 °C liegt – hier also oberhalb des primären Glasübergangs. Dies ist ein eindeutiger Beweis, dass die Phase nicht durch physikalische Alterung oder Entmischung entstehen kann.

Vielmehr sprechen die kalorimetrischen und die IR-spektroskopischen Ergebnisse dafür, dass die Sekundärphase mit der oxidierten Oberflächenschicht übereinstimmt. IR-spektroskopisch wurde gezeigt, dass dort in allen Systemen unabhängig vom Härtergehalt dieselben Alterungsmechanismen ablaufen (s. Abschnitt 4.2.2). Sie greifen hauptsächlich Netzwerkknoten und den Phenylenether an, also Netzwerkbereiche, die in allen Systemen enthalten sind. Übereinstimmend wurde nun mit DSC festgestellt, dass die Bildung der Sekundärphase irreversibel und ihre Glasübergangstemperatur unabhängig davon ist, wie viel Härter das System enthält und ob es verglast ist. Die Alterungsmechanismen führen einerseits zur Entstehung polaren Gruppen, die intramolekular wechselwirken können. Andererseits laufen sie unter Kettenbruch ab, so dass das Netzwerk gelockert wird. Solche Kettenbrüche erklären, warum die Glasübergangstemperatur der stabilen Sekundärphase in den dicht vernetzten Systemen EP10, EP12 und EP14 gegenüber der Primärphase reduziert ist<sup>19</sup>. Die chemische Modifikation führt in der oxidierten Schicht also unabhängig vom Härtergehalt zu ähnlichen Netzwerkstrukturen mit vergleichbarer molekularer Beweglichkeit.

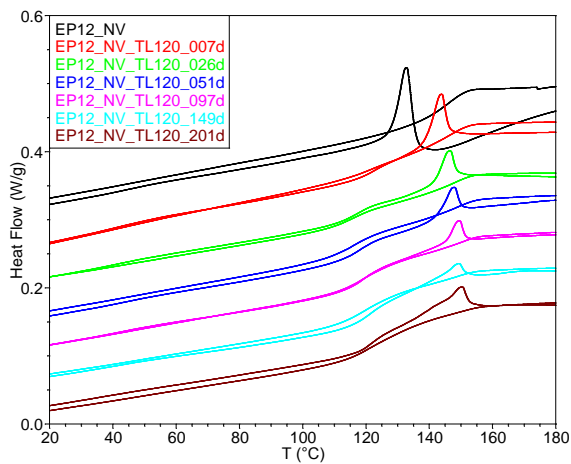
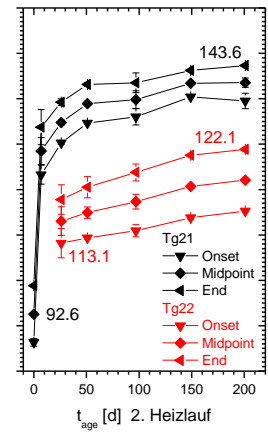
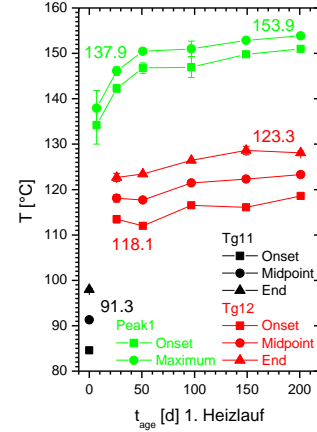
Im nächsten Abschnitt wird untersucht, wie sich die chemische Alterung auf die Morphologie auswirkt.

---

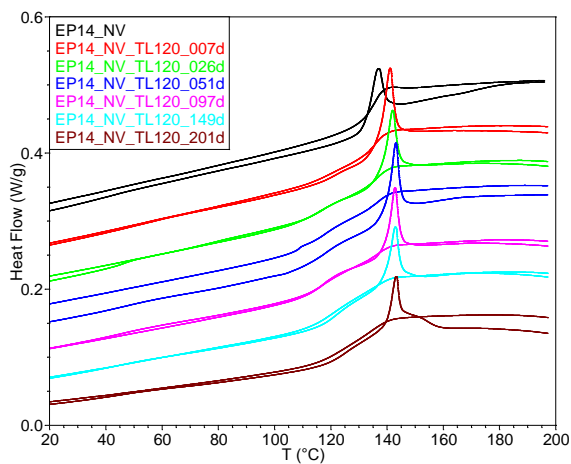
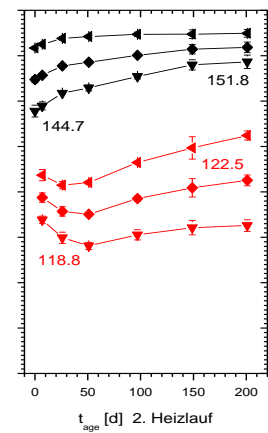
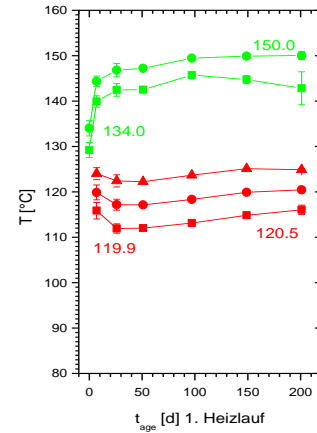
<sup>19</sup> In dem lockereren Netzwerk von EP18 liegt der Glasübergang der Sekundärphase sogar über dem primären Glasübergang. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Mechanismen die Polarität und damit die physikalischen Wechselwirkungen im Polymer so stark erhöhen, dass kooperative Bewegungen bei höheren Temperaturen einfrieren.



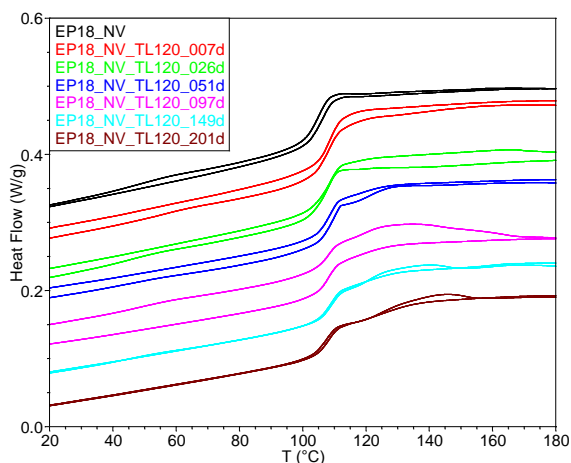
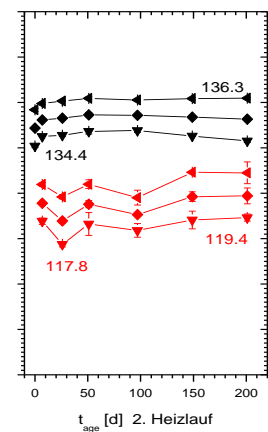
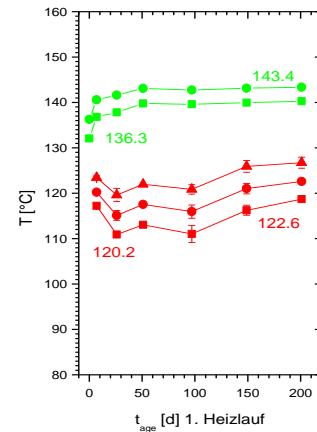
EP10 NV TL120



EP12 NV TL120



EP14 NV TL120



EP18 NV TL120

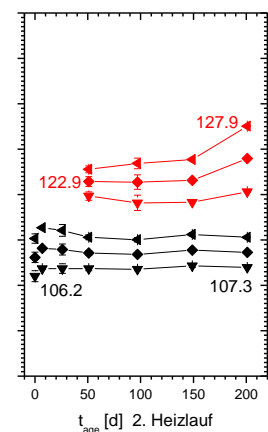
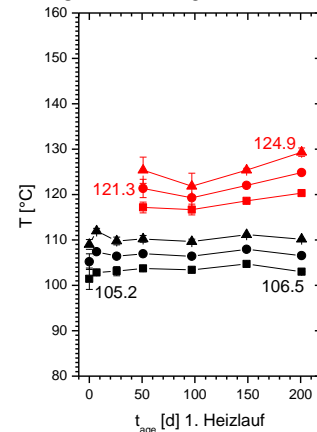


Abbildung 4-10. DSC am nachvernetzten Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpielaxationen (rechts)

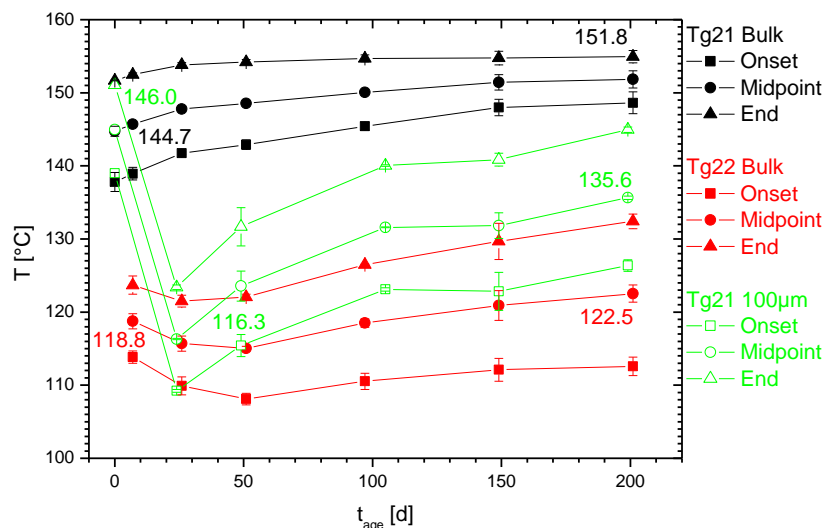


Abbildung 4-11. DSC am nachvernetzten EP12-Bulk und an 100 µm dicken Filmen während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120): Auswertung der Glasübergänge während des 2. Heizlaufs

#### 4.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Im nachvernetzten Zustand ist die Mikrostruktur des Epoxids nodular und in der Größenverteilung der steifen Noduli vom DETA-Gehalt abhängig (s. Abschnitt 3.5.4). Während der Alterung wurde mit Rasterkraftmikroskopie untersucht, ob und wie sich diese Morphologie des Epoxids mit dem Abstand zur freien Oberfläche verändert. Dazu wurden dieselben mikrotomierten Proben wie zur Tiefenprofilierung mit IR-Mikroskopie verwendet (s. Abschnitt 2.2). Ihre Oberflächenpräparation wurde für SFM-Messungen optimiert (s. Abschnitt 2.2.2).

In Abbildung 4-12 sind TM-SFM-Phasenkontrastbilder von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C dargestellt. Die links gezeigten Bilder wurden 20 µm von der Schnittkante entfernt aufgenommen, was einer Tiefe  $z$  von 1,4 µm entspricht. Rechts sind Aufnahmen aus einer Tiefe von 350 µm abgebildet. Die Nodulgröße  $NG$  und ihr Abstand  $NA$  wurden in  $x$ -Richtung (Schneidrichtung), in  $y$ -Richtung und richtungsunabhängig ausgewertet und in Abbildung 4-13 als Funktion der Tiefe  $z$  aufgetragen.

Die Mikrostruktur aller Proben bei  $z = 350$  µm entspricht der des nachvernetzten Bulks (vgl. Abbildung 3-21). Sie ist nodular und variiert in ihrer Nodulgröße mit dem Härtergehalt. Eine Richtungsabhängigkeit von  $NG$  oder  $NA$  ist nicht zu erkennen. Im Bulk wird die Mikrostruktur also nicht durch die Alterung verändert.

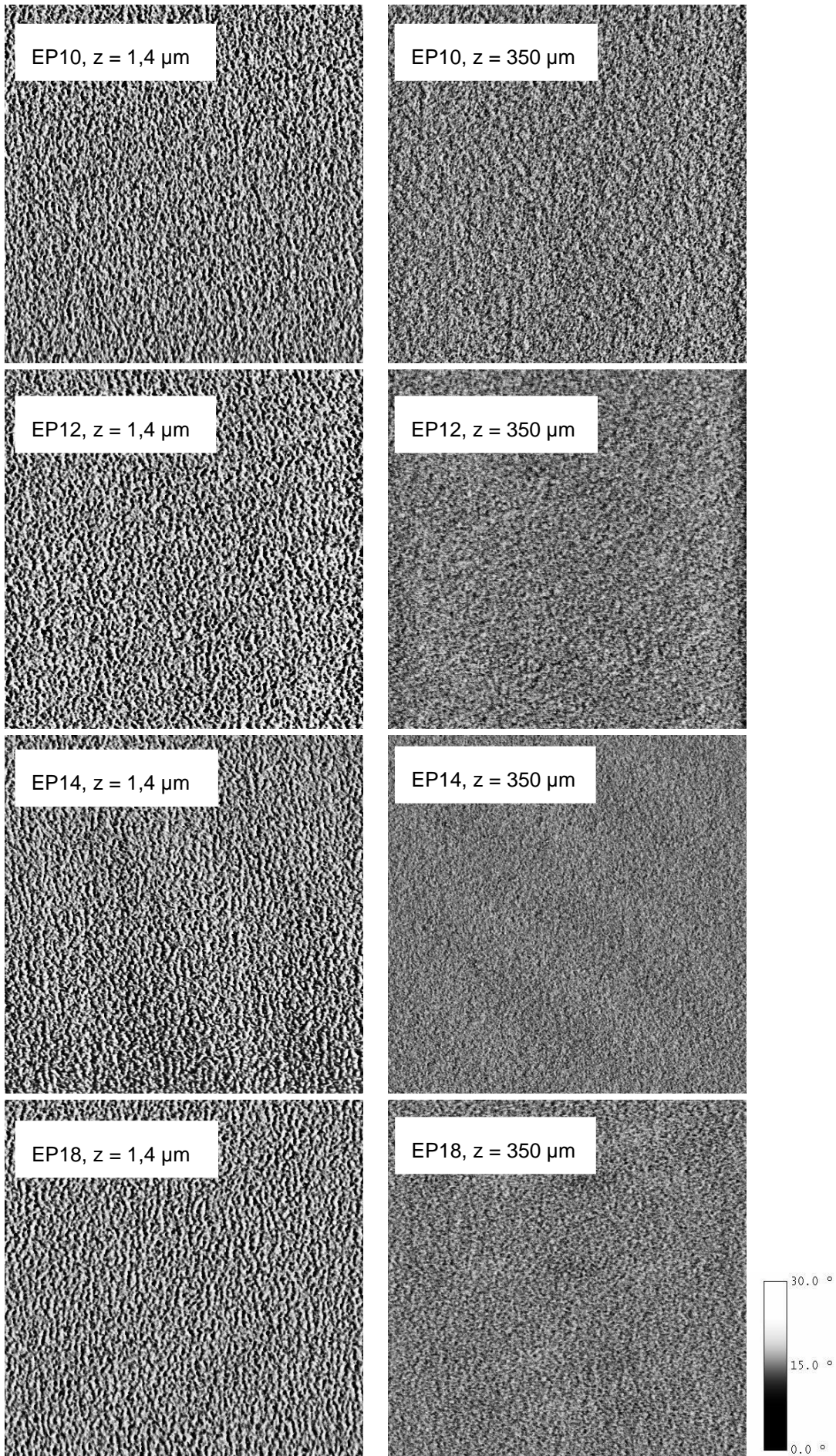


Abbildung 4-12. TM-SFM-Phasenkontrastbilder ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$

Nahe der Oberfläche ist die Morphologie dagegen unabhängig von DETA-Gehalt und deutlich gröber als im Bulk. Auch die Literatur berichtet von einer größeren Struktur des gealterten Epoxids an der Oberfläche [111]. Zudem werden die Noduli asymmetrisch: In  $y$ -Richtung, also parallel zur Schnittkante, nehmen Nodulgröße und Nodulabstand zur Oberfläche hin deutlich zu. Da die Noduli schräg angeschnitten wurden, bedeutet dies, dass  $NG$  und  $NA$  parallel zur Oberfläche größer werden als senkrecht dazu. Die chemische Modifikation in der oxidierten Zone führt demnach zu einer deutlichen morphologischen Veränderung, die ebenfalls unabhängig vom Härtergehalt, aber richtungsabhängig ist.

Die Noduli und ihr Abstand wachsen in allen Systemen in  $y$ -Richtung um einige Nanometer, obwohl EP12 und EP14 bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  zunächst im verglasten Zustand vorliegen. Die beobachtete Restrukturierung ist aber nicht nur durch die lokale Bewegung von Seitenketten möglich, sondern erfordert eine kooperative Beweglichkeit von Netzbögen und vermutlich auch Kettenbrüche. Auch dies spricht dafür, dass die oxidierte Schicht der kalorimetrisch beobachteten Sekundärphase entspricht (s. Abbildung 4-10): Ihr Glasübergangsbereich liegt bei der Alterungstemperatur, so dass in der Sekundärphase eine ausreichende molekulare Beweglichkeit für die Strukturänderung vorhanden ist, die in der oxidierten Schicht beobachtet wird. Zudem ist der Glasübergang der Sekundärphase ebenso wie die Mikrostruktur der oxidierten Schicht unabhängig vom DETA-Gehalt, und wie die chemische Modifikation ist auch die Phasentrennung nicht reversibel. Es ist also plausibel, dass sich in der oxidierten Schicht die Morphologie wie beobachtet ändert.

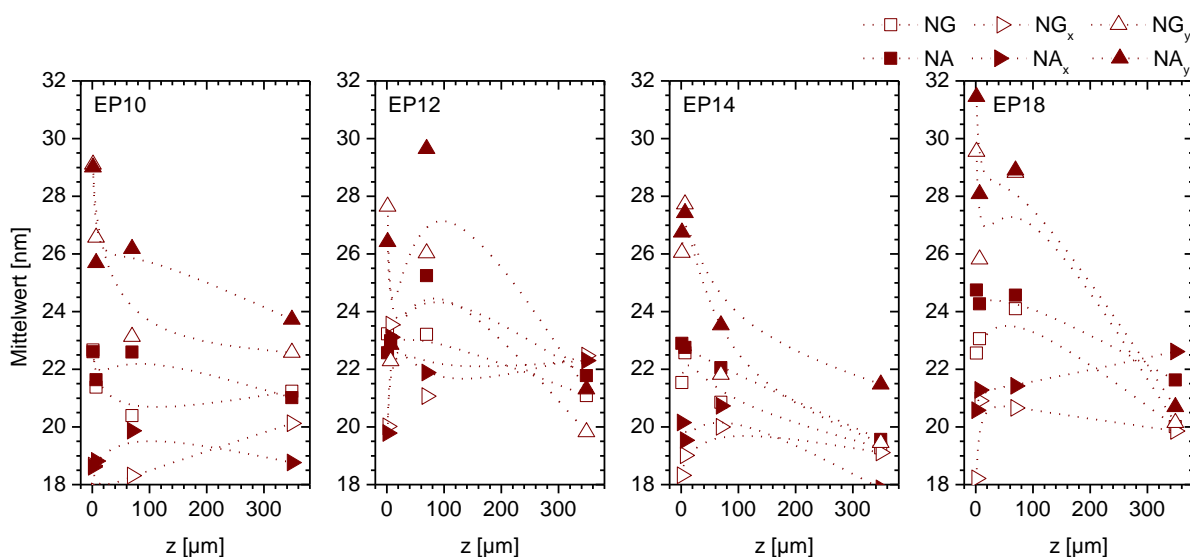


Abbildung 4-13. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in  $x$ -Richtung,  $y$ -Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (TL120)

### 4.2.5 Nanoindentation

Mit Nanoindentation wurde an ausgewählten mikrotomierten Proben<sup>20</sup> die Alterungszone auf Gradienten in ihren mechanischen Eigenschaften hin untersucht (s. Abschnitt 2.2.6). Mit der Oliver-Pharr Methode wurden aus den Kraft-Eindring-Kurven der reduzierte elastische Modul  $E_r$  und die Indentations- und Martenshärten  $H_{Indent}$  und  $H_{Martens}$  bestimmt. Sie sind für nachvernetztes EP12 und EP14 nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C als Funktion der Tiefe  $z$  unter der ursprünglichen Oberfläche in Abbildung 4-14 dargestellt.

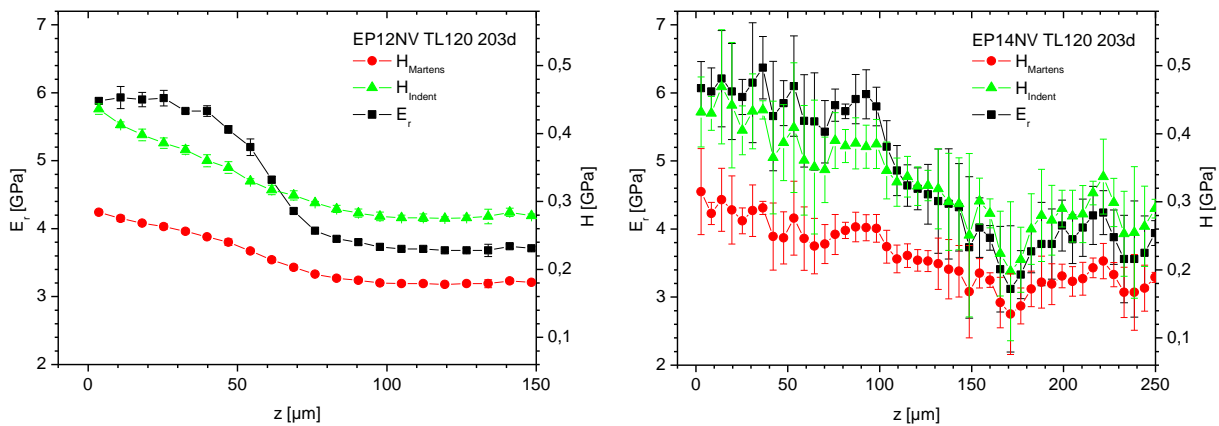


Abbildung 4-14. Nanoindentation an nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 203 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120): reduzierter elastischer Modul  $E_r$ , Martenshärte  $H_{Martens}$  und Indentationshärte  $H_{Indent}$  als Funktion der Tiefe  $z$

Sowohl die Härten als auch der Modul weisen einen Gradienten über 100 µm auf, in dem die Werte von der Oberfläche zum Bulk hin abnehmen. Solche Tiefenprofile wurden auf IR-spektroskopisch beobachtet (s. Abschnitt 4.2.2). Die chemische und morphologische Modifikation in Oberflächennähe schlägt sich also auch in den mechanischen Eigenschaften nieder und erschwert sowohl die Penetration und plastische Deformation als auch die Kompression der oxidierten Schicht.

Unterschiede zwischen EP12 und EP14 lassen sich wegen der hohen Streuung der Messwerte von EP14 nicht diskutieren. Sie resultieren aus einer riefigen Oberfläche. Die Nanoindentation ist für Oberflächendefekte also sehr empfindlich.

In EP12 lassen sich dagegen unterschiedliche Profile von Modul und Härten erkennen. Während  $E_r$  ein Plateau an Oberfläche ausbildet, fallen die Härten  $H_{Indent}$  und  $H_{Martens}$  stetig. Die Härten sind untereinander lediglich parallelverschoben, was sich auf die unterschiedliche Berechnung der Kontaktfläche zurückführen lässt (s. Abschnitt 9.1.3). Abweichende Profile von Modul und Härten sind grundsätzlich möglich: Der reduzierte Modul beschreibt die elastischen Eigenschaften des Materials und wird daher nur aus der Entlastungskurve be-

<sup>20</sup> Da der Nanoindenter erst am Ende der Untersuchungen zur Verfügung stand und die Messzeit begrenzt war, konnten nur wenige Proben gemessen werden. Daher fehlen hier der ungealterte Ausgangszustand sowie EP10 und EP18 nach der Alterung.

stimmt. Die Härten charakterisieren dagegen den Widerstand gegen Penetration, also gegen elastisch-plastische Deformation, denn sie werden aus der Belastungskurve ermittelt. Ändert sich das plastische Verhalten also durch die Alterung, so führt dies zu Abweichungen der Modul- und Härte-Profile. Dies ist hier möglicherweise der Fall.

Zur beobachteten Versteifung passt das Wachstum der steiferen Noduli in der oxidierten Schicht (s. Abschnitt 4.2.4), nicht aber die gleichzeitige Zunahme ihres Abstandes, da dadurch der Nodulanteil nicht auf Kosten der weicheren Matrix wächst. Die TM-SFM macht allerdings keine quantitativen Aussagen zur Steifigkeit beider Segmente. Wenn sich die Noduli und/oder die Matrix versteifen, können Modul und Härten integral durchaus zunehmen; die Nanoindentation mittelt wegen ihrer lateralen Auflösung von etwa 10  $\mu\text{m}$  über die Mikrostruktur.

Die beobachtete Versprödung ist allerdings nicht mit der Auflockerung des Netzwerks (DSC) durch Kettenbrüche ( $\mu$ -ATR) zu erklären, denn sie würden zu einem weicheren mechanischen Verhalten führen. Andererseits reduzieren entstehende polare Gruppen wie Carbonyle oder Amide bzw. Doppelbindungen die molekulare Beweglichkeit durch Wasserstoffbrücken bzw. durch die fehlende Drehbarkeit der Bindungen. Dies könnte das Netzwerk mechanisch versteifen. Die Glasübergangstemperatur der Sekundärphase ist allerdings trotz der erhöhten Polarität in der oxidierten Schicht gegenüber dem Bulk reduziert<sup>21</sup> (s. Abschnitt 4.2.3); die Lockerung des Netzwerks durch Kettenbrüche übertrifft also den Effekt der polaren Alterungsprodukte auf die Glasübergangstemperatur. Auf die mechanischen Eigenschaften dagegen müssten sich die physikalischen Wechselwirkungen stärker auswirken als die geringere Netzwerkdichte, um die beobachtete Versteifung zu erklären. Dies kann hier nicht entschieden werden.

Neben den chemischen und morphologischen Veränderungen können sich auf die Nanoindentation auch Eigenspannungen in der Probe auswirken. Sie entstehen bereits während der Vernetzung durch Polymerisationsschrumpf, der im Glaszustand nicht vollständig relaxieren kann. Solche inneren Spannungen lassen sich auch mit Brillouin-Mikroskopie nachweisen [16, 209]. Möglicherweise werden sie durch die Alterung in der oxidierten Schicht inhomogen auf- oder abgebaut und wirken sich daher auf das Tiefenprofil der Messgrößen aus, die mit Nanoindentation ermittelt werden. Da der Ausgangszustand und damit das Schrumpfspannungsfeld vor der Alterung nicht untersucht werden konnte, bleibt dieser Erklärungsansatz zu überprüfen.

Die Gründe, warum die oxidierte Schicht steifer und härter erscheint als der Bulk, können hier also nicht abschließend geklärt werden. Unbestreitbar ist aber, dass sich die oxidierte Schicht mechanisch anders verhält als der darunterliegende Bulk.

---

<sup>21</sup> Dies gilt für die dichten Netzwerke von EP10, EP14 und EP14. Im lockereren EP18 liegt der Glasübergang der Sekundärphase wegen der erhöhten physikalischen Wechselwirkungen durch die polaren Alterungsprodukte über dem primären Glasübergang.

Ob das Netzwerk in der oxidierten Schicht deshalb weniger Last aufnehmen kann als im Bulk, lässt sich mit Nanoindentation weder bestätigen noch ausschließen, da sie das Material komprimiert. Zum Nachweis einer reduzierten Festigkeit sind Zugversuche besser geeignet, die aber nicht lokal durchgeführt werden können.

#### 4.2.6 Zusammenfassung

Die Keilschnittpräparation mit Ultramikrotomie und ihre Untersuchung mit FTIR-ATR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation erlauben die Tiefenprofilierung der chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften von Epoxidsystemen. Ergänzt durch integrale, gravimetrische und kalorimetrische Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

Während der Alterung bei 120 °C in getrockneter Luft oxidiert eindringender Luftsauerstoff das Epoxidnetzwerk diffusionskontrolliert. Dadurch bildet sich eine oxidierte Schicht, in der die chemischen Modifikationen nach 200 Tagen über einen Gradienten von 150 µm – 200 µm Breite zum Bulk hin abklingen, während die Oberflächenzone stark oxidiert wird. Zwei thermo-oxidative Mechanismen dominieren die chemische Alterung, nämlich die Autoxidation von  $\alpha$ -Methylengruppen zum Phenylenether und zum aminischen Stickstoff sowie die Oxidation tertiärer Amine (Netzwerkknoten erster Art). Die zusätzlich ablaufende Oxidation primärer und sekundärer Amine in Systemen mit Härterüberschuss trägt nicht maßgeblich zum Alterungsverhalten bei, da es unabhängig vom DETA-Gehalt ist. Alle Mechanismen führen zu Kettenbrüchen, die das Netzwerk lockern. Dies schlägt sich in der reduzierten<sup>21</sup> Glasübergangstemperatur der oxidierten Schicht nieder, die sich kalorimetrisch als stabile Sekundärphase nachweisen lässt. Zudem entstehen kleine, volatile Netzwerkfragmente, die an der Oberfläche abdampfen und so zu einem Masseverlust der Probe führen. Die Alterung wirkt sich auch auf die mechanischen Eigenschaften aus und führt zu erhöhten Werten der Härten und des Moduls in der oxidierten Schicht, die mit Nanoindentation nachgewiesen wurden. Die chemischen Modifikationen verändern schließlich auch die Morphologie der oxidierten Schicht: Die Noduli wachsen, besonders parallel zur Oberfläche und führen zu einer Anisotropie der Mikrostruktur.

### 4.3 Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

Nach der Alterung des nachvernetzten Epoxids in getrockneter Luft bei 120 °C wird nun die Alterungstemperatur auf 60 °C abgesenkt und sowohl das RT- als auch das nachvernetzte Epoxid betrachtet. Unter diesen praxisnäheren Bedingungen untersuchte Fata in [80] das System DGEBA-DETA 100 : 14, so dass bereits kalorimetrische, spektroskopische und rasterkraftmikroskopische Ergebnisse vorliegen, die allerdings ausschließlich integral oder an der Oberfläche gewonnen wurden.



In diesem Abschnitt werden auch tiefenprofilierte Untersuchungen vorgestellt. Zudem wurde der DETA-Gehalt variiert, um anhand seines Einflusses auf die Alterung die chemischen Alterungsmechanismen bei 60 °C besser zu verstehen und ihre Auswirkungen auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

### 4.3.1 Gravimetrie

Die relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) ist in Abbildung 4-15 als Funktion der Quadratwurzel der Alterungszeit  $\sqrt{t_{age}}$  dargestellt. Für alle Härtergehalte und Vernetzungsgrade ändert sich die Masse der Bulkproben im Rahmen des Messfehlers kaum oder nicht signifikant. Allenfalls lässt sich eine Tendenz erkennen, dass die Masse nach 150 Tagen leicht zunimmt.

Auch bei 60 °C sind die Alterungsbedingungen trocken genug ( $\mu_{H_2O}^{TL} < \mu_{H_2O}^{EP}$ ), um innerhalb von 150 Tagen keine signifikante Wasseraufnahme zu ermöglichen. Da sich der Wassergehalt der Luft und damit  $\mu_{H_2O}^{TL}$  im Lauf der Alterung nicht verändert hat, ist der leichte Massenanstieg nach 150 Tagen nicht auf eine plötzlich einsetzende Wasseraufnahme zurückzuführen.

Thermo-oxidative Prozesse laufen in viel geringerem Umfang ab als bei 120 °C (s. Abschnitt 4.2.1) und führen insbesondere nicht zu einem Masseverlust. Auch RT-vernetzte Proben zeigen keine höhere Massenänderung als nachvernetzte Proben. Ein Verlust von eventuell noch flüchtigen Oligomeren lässt sich also ebenfalls nicht nachweisen. Die geringe Massenzunahme deutet vielmehr auf den Einbau von Sauerstoff ins Netzwerk hin.

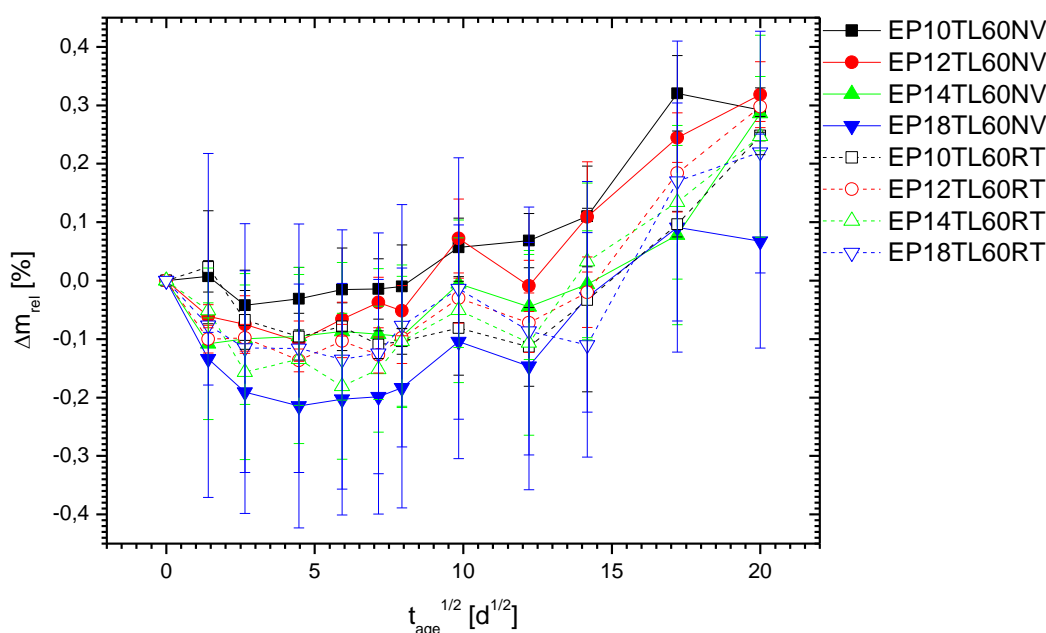


Abbildung 4-15. relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  des EP-Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten während Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C als Funktion der Alterungszeit  $\sqrt{t_{age}}$

### 4.3.2 IR-ATR-Mikrospektroskopie

Zur Untersuchung der chemischen Struktur während der Alterung bei 60 °C in getrockneter Luft wurde IR-ATR-Mikrospektroskopie eingesetzt (s. Abschnitt 9.1.1.3). Zu ausgewählten Alterungszeiten wurden dazu Keilproben präpariert, deren Schnittfläche mit der IR-ATR-Mikrospektroskopie abgerastert werden kann (s. Abschnitt 2.2). Die Tiefe  $z = l \cdot \sin \alpha$  unter der ursprünglichen Oberfläche ergibt sich aus dem lateralen Messposition  $l$  und dem Schnittwinkel  $\alpha$ , der mit Weißlichtinterferometrie bestimmt wurde.

#### 4.3.2.1 Weiterreaktion

In Abbildung 4-16 sind Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes für RT- und nachvernetzte Proben dargestellt. In allen Systemen ohne Härtermangel (EP12 – EP18) ist er tiefenunabhängig. Der Vernetzungszustand ist also auf Mikrometerskala homogen. Daher wurde in diesen Systemen über das gesamte Tiefenprofil der mittlere spektroskopische EP-Umsatz bestimmt und in Abbildung 4-17 als Funktion der Alterungszeit dargestellt.

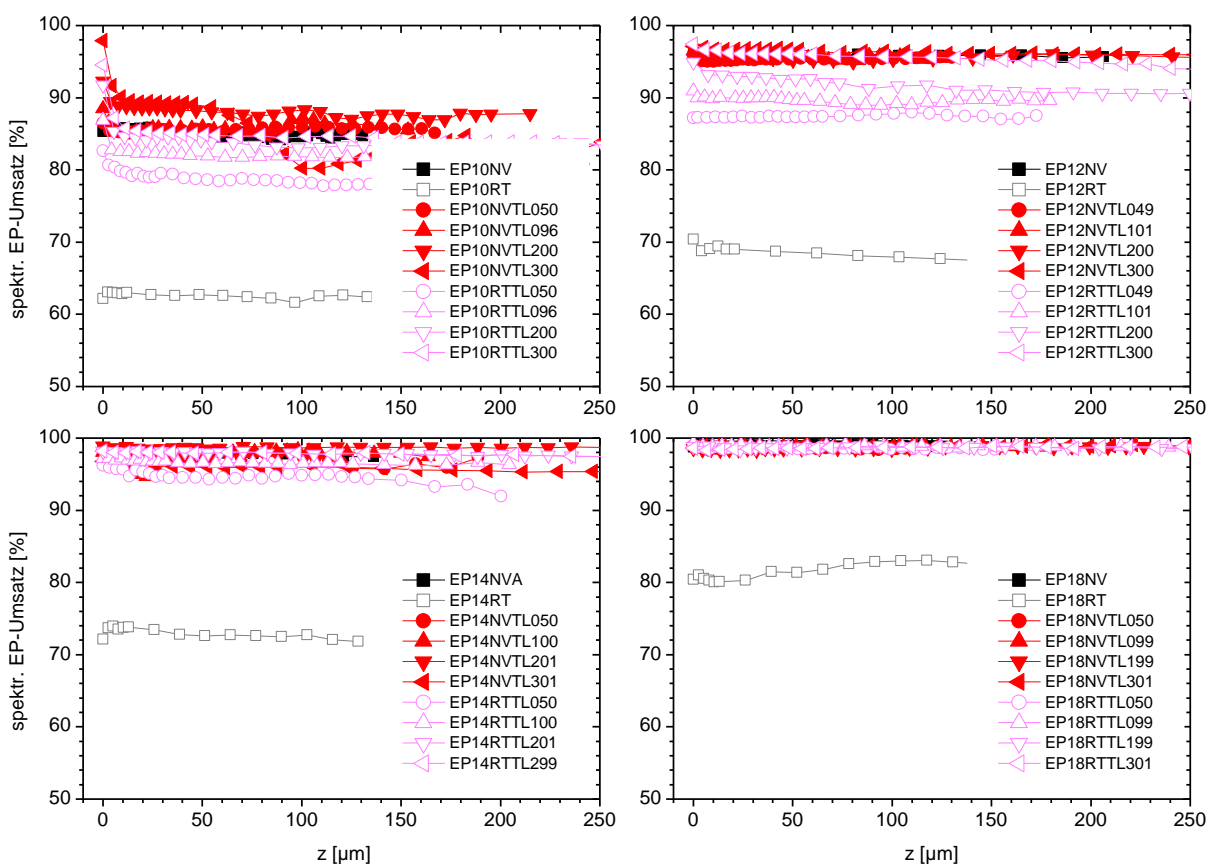


Abbildung 4-16. Spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von RT- und nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

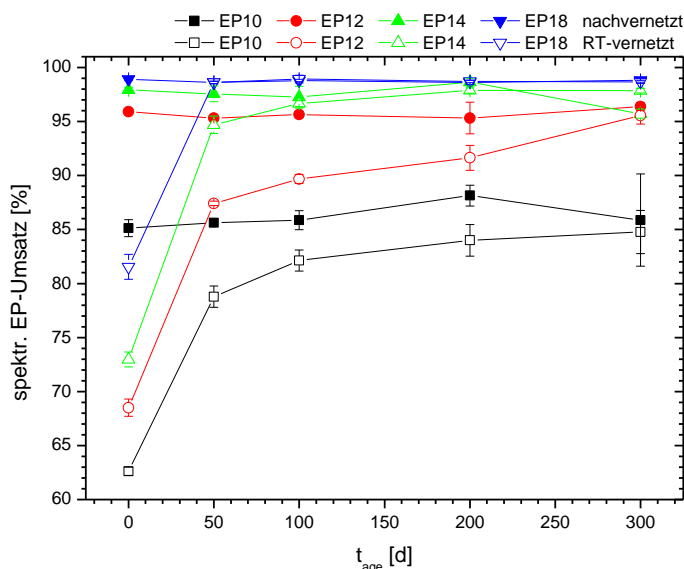


Abbildung 4-17. Mittlerer spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von RT- und nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Alterungszeit  $t_{age}$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

In nachvernetzten Proben von EP12 – EP18 lässt sich spektroskopisch keine weitere Umsatzentwicklung feststellen. Im Unterschied zur Alterung bei 120 °C vernetzen die Systeme EP12 und EP14 also nicht messbar weiter. Die Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe, die nicht von Aminogruppen geöffnet wurden, wird durch die niedrigere Alterungstemperatur von 60 °C also so stark verlangsamt, dass sie IR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

In den RT-vernetzten Systemen EP12 – EP18 nimmt der mittlere spektroskopische EP-Umsatz während der ersten 50 Tage deutlich zu. Anschließend nähert er sich asymptotisch dem konstanten Umsatz nachvernetzter Proben an. Mit zunehmendem Härtergehalt wird die Weiterreaktion früher abgeschlossen: EP18 erreicht schon nach 50 Tagen vollständigen Umsatz, EP14 nach 200 Tagen; EP12 erreicht erst nach 300 Tagen das Niveau des nachvernetzten Bulks, das nur bei etwa 96 % liegt. Die von EP18 nach EP12 abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die sinkende Konzentration an primären und sekundären Aminen im Netzwerk zurückzuführen.

EP10 erreicht wegen des Härtermangels keinen vollständigen EP-Umsatz. RT- und nachvernetzte Proben reagieren aber während der Alterung bei 60 °C weiter; insbesondere in RT-vernetzte Proben steigt der Umsatz innerhalb von 96 Tagen deutlich. Auch kalorimetrisch wurde im Lauf der Alterung eine leichte  $T_g$ -Zunahme der Primärphase nachgewiesen (s. Abschnitt 4.3.3). Dies lässt sich auf die Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe zu Ethergruppen zurückführen, die Netzwerkknoten 2. Art bilden. Auch in EP10 ist die Reaktionsgeschwindigkeit aber deutlich geringer als bei 120 °C, wo nachvernetztes EP10 schon nach 7 Tagen einen Umsatz von 97 % erreichte.

Zudem steigt der spektroskopische EP-Umsatz nur in E10 in Oberflächennähe nach 96 Tagen schneller als im Bulk. Ein vergleichbarer Gradient wurde während der Nachvernetzung von EP7 beobachtet (s. Abschnitt 3.2.4). Er könnte durch einen Verlust von monomerem DGEBA entstehen, das wegen des Härterdefizits in der Probe verbleibt und bei der erhöhten Temperatur zur Oberfläche diffundieren und aus der Probe abdampfen kann. Dies kann jedoch nicht die einzige Ursache sein, denn ein Teil der DGEBA-Monomere hat zumindest einmal reagiert und ist dadurch ins Netzwerk eingebaut. Wahrscheinlicher ist, dass während der Alterung volatile Netzwerkbruchstücke entstehen und verdampfen, die Oxiranringe enthalten. Durch den Verlust an Oxiranringen steigt der EP-Umsatz scheinbar an. Allerdings wurde gravimetrisch keine Massenabnahme beobachtet. Da der Gradient aber nur etwa 20  $\mu\text{m}$  breit ist und damit nur einen kleinen Teil des Probenvolumens betrifft, kann der Verlust an Netzwerkbruchstücken unter der Nachweisgrenze liegen.

Insgesamt nähern sich durch die Weiterreaktion die Netzwerkzustände von RT- und nachvernetzten Proben an. Dies könnte dazu führen, dass sich auch die chemische Alterung in beiden Vernetzungszuständen angleicht. Sie wird in den nächsten Abschnitten diskutiert.

#### 4.3.2.2 Nachvernetzter EP-Bulk

Abbildung 4-18 zeigt parallel verschobene  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) an der Probenoberfläche und bei  $z = 350 \mu\text{m}$  (Bulk). Abbildung 9-12 in Anhang 9.2 zeigt die Spektren aller Messpositionen. Die Tiefenprofile ausgewählter Banden nach 300 Tagen sind in Abbildung 4-19 dargestellt. Anhang 9.3 gibt einen Überblick über die zeitliche Entwicklung der Profile aller Banden.

Beide Abbildungen zeigen folgende spektrale Veränderungen, die von der Oberfläche ins Volumen hinein schwächer werden:

Die OH-/NH-Bande ändert sich in EP12 – EP14 nicht signifikant, in EP10 nimmt ihre rechte Flanke an der Oberfläche leicht zu. Im C-H-Streckschwingungsbereich nehmen die Banden bei  $2930 \text{ cm}^{-1}$  und  $2870 \text{ cm}^{-1}$  nur in EP18 leicht über etwa 100  $\mu\text{m}$  ab, die Bande bei  $2830 \text{ cm}^{-1}$  sinkt in allen Systemen, besonders in EP18 über etwa 150  $\mu\text{m}$ .

In getrockneter Luft wird bei 60 °C keine Bande bei  $1735 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen. Stattdessen entsteht eine Bande bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , die in komplexer Weise vom DETA-Gehalt abhängt. In EP10 nimmt sie besonders an der Oberfläche stark zu, ihr Gradient fällt aber steil ab und reicht nur über etwa 100  $\mu\text{m}$ . In EP12 und EP14 dagegen wird sie bis zu 200  $\mu\text{m}$  tief nachgewiesen. In EP12 erreicht sie an der Oberfläche gleichzeitig die größte gemessene Intensität. In EP14 und EP18 sinkt ihr Oberflächenwert, und ihr Gradient geht in EP18 wieder auf eine Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  zurück. Damit ist die Bande im stöchiometrischen System am stärksten.

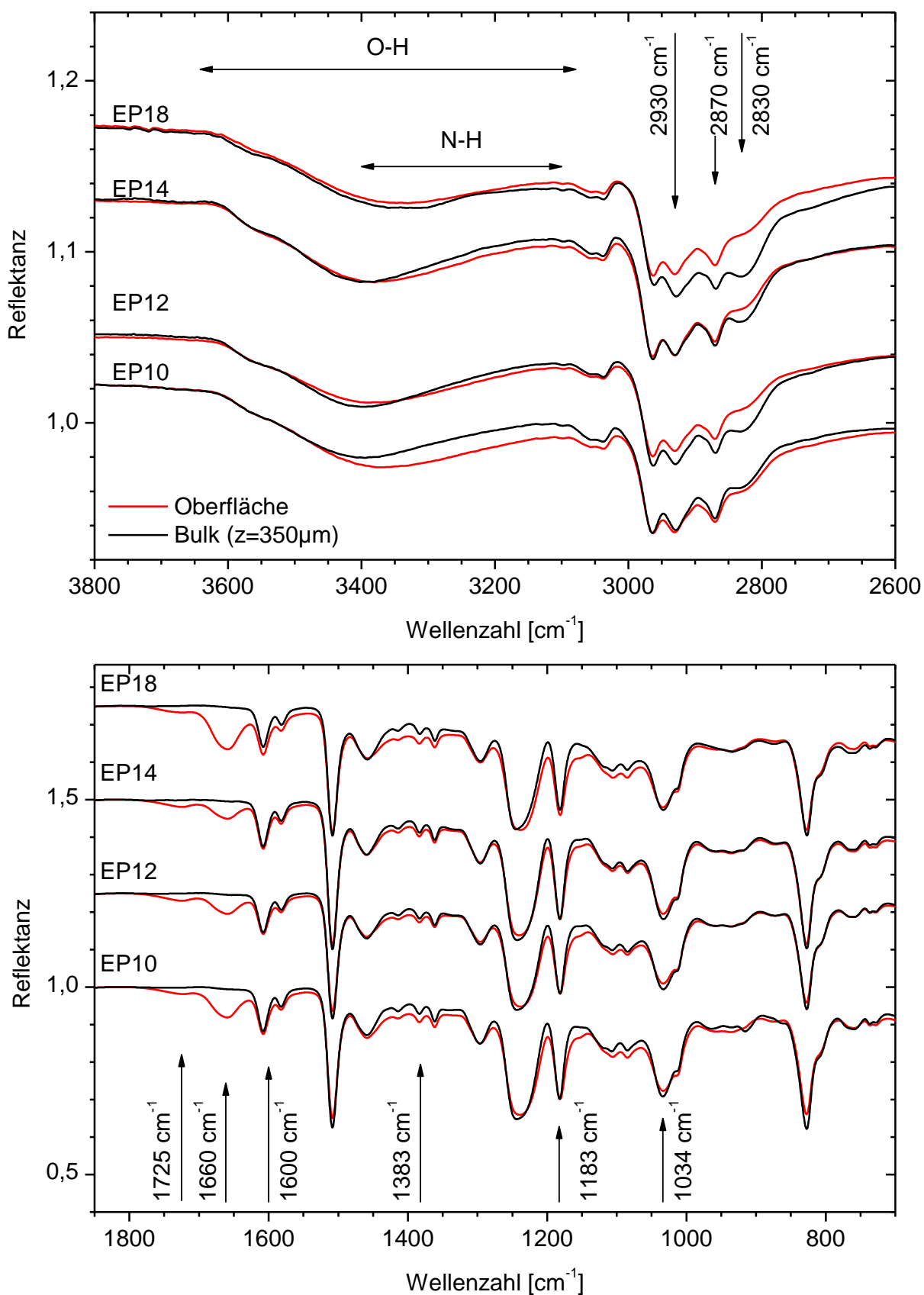


Abbildung 4-18.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) an der Probenoberfläche und bei  $z = 350 \mu\text{m}$  (Bulk)

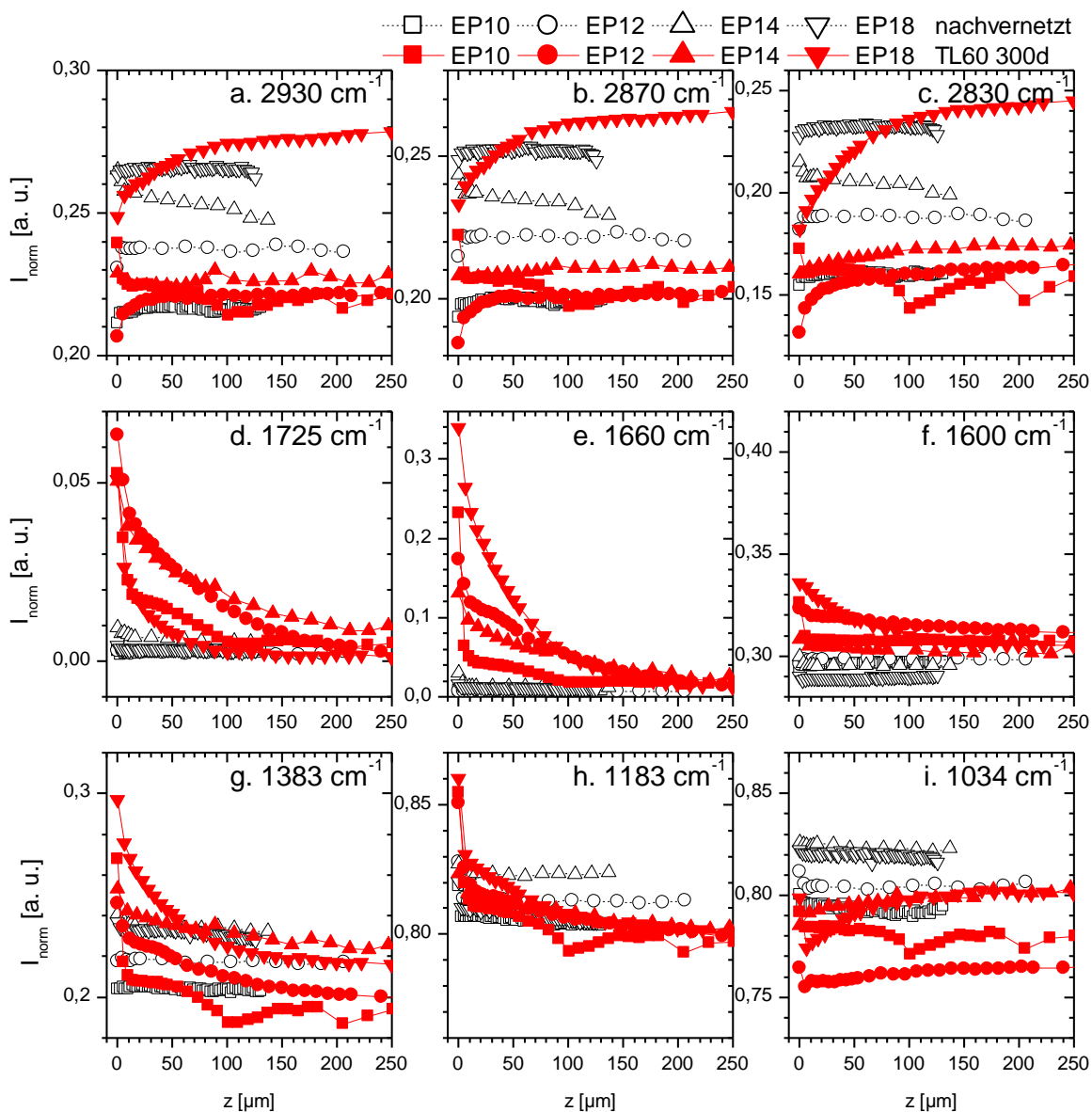


Abbildung 4-19. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach der Nachvernetzung und nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

1660  $\text{cm}^{-1}$  und 1600  $\text{cm}^{-1}$  zeigen ähnliche Profile. In EP10 beschränken sie sich auf eine Tiefe von etwa 20  $\mu\text{m}$ . Mit zunehmendem DETA-Gehalt steigt ihre Höhe in EP12 – EP18, während die Tiefe in diesen Systemen für 1660  $\text{cm}^{-1}$  bei 200  $\mu\text{m}$  bzw. für 1600  $\text{cm}^{-1}$  bei 150  $\mu\text{m}$  konstant bleibt. 1383  $\text{cm}^{-1}$  und 1183  $\text{cm}^{-1}$  verhalten sich ähnlich: In EP10 sind sie auf einen schmalen Oberflächenbereich von 20  $\mu\text{m}$  beschränkt. Mit dem Amingehalt steigt die Breite auf etwa 150  $\mu\text{m}$  an, während die Höhe nur in EP18 etwas gegenüber den anderen DETA-Gehalten zunimmt. Die vier Banden bei 1660  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1383  $\text{cm}^{-1}$  und 1183  $\text{cm}^{-1}$  könnten also zusammenhängen.

Die Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  schließlich ändert sich nicht signifikant.

Die spektralen Veränderungen bei 60 °C sind wie bei 120 °C an der Oberfläche am größten und fallen in den Bulk hinein ab. Die chemischen Veränderungen werden also bei 60 °C ebenfalls von atmosphärischem Sauerstoff verursacht und von seiner Diffusion ins Polymer kontrolliert.

Durch die geringere Temperatur reduzieren sich dabei die Reaktionsgeschwindigkeiten und damit die erreichten Intensitäten. Allerdings gibt nicht nur Unterschiede in der zeitlichen, sondern auch in der räumlichen Entwicklung (vgl. Anhang 9.3). Abbildung 4-20 zeigt exemplarisch den Vergleich des Tiefenprofils der Bande bei 1660 cm<sup>-1</sup>  $I_{1660}^{norm}(z)$  für beide Temperaturen. Nach 300 Tagen bei 60 °C reichen die spektralen Änderungen vergleichbar tief ins Volumen wie nach 200 Tagen bei 120 °C, die Profilformen weichen aber voneinander ab: Bei 60 °C fällt  $I_{1660}^{norm}(z)$  monoton von der Oberfläche ins Volumen, wohingegen sich bei 120 °C in einer oberflächennahen Zone bereits ein Plateau bildet. Nach 7 Tagen bei 120 °C fallen die Tiefenprofile zwar ebenfalls monoton wie nach 300 Tagen bei 60 °C. Allerdings schneiden sich nun die Profile der beiden Temperaturen, weil  $I_{1660}^{norm}(z)$  bei 60 °C flacher und breiter verläuft als bei 120 °C.

Die räumliche Entwicklung der Alterung unterscheidet sich also zwischen beiden Temperaturen – eine Zeit-Temperatur-Superposition ist nicht möglich.

Zudem hängen Höhe und Breite der Gradienten bei 60 °C vom DETA-Gehalt ab, während die Alterung bei 120°C in allen Systemen gleich verläuft. Dies deutet darauf hin, dass die Selektivität der Alterungsmechanismen bei 60°C höher ist als bei 120°C.

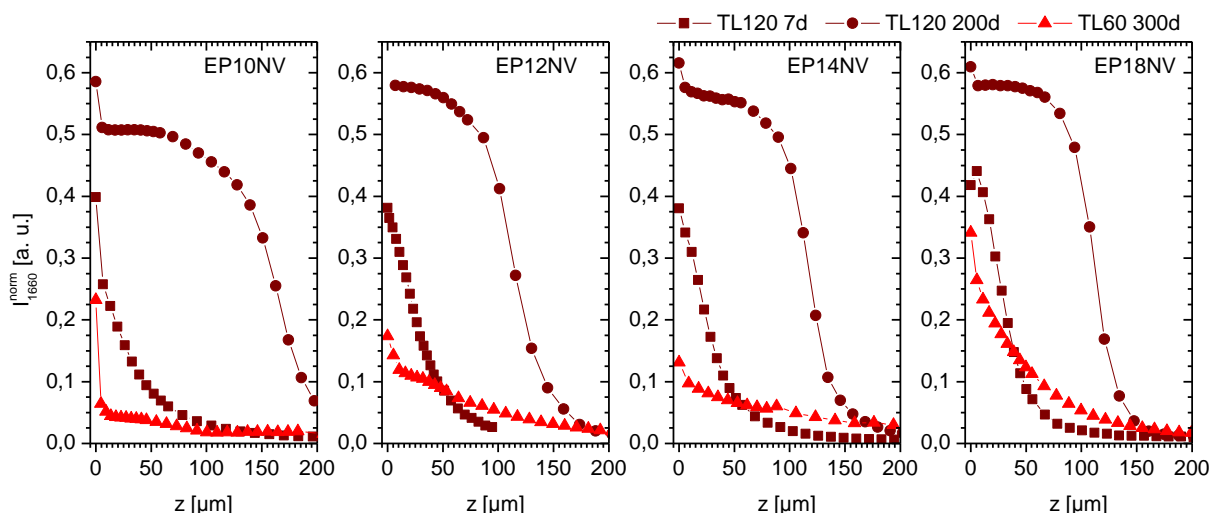


Abbildung 4-20. Normierte Intensität der Bande bei 1660 cm<sup>-1</sup> in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach 7 Tagen und 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) sowie nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

### 4.3.2.3 RT-vernetzter EP-Bulk

$\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung (TL60) sind in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  in Abbildung 9-13 gezeigt. Gegenüber  $\mu$ -ATR-Spektren gleich gealterter nachvernetzter Proben (s. Abbildung 9-12) lassen sich keine signifikanten Unterschiede erkennen. Es entwickeln sich dieselben Alterungsbanden wie in nachvernetzten Proben.

Die zeitliche und örtliche Entwicklung der normierten Intensitäten aller Banden in RT- und nachvernetzten Proben lässt sich anhand der Abbildungen in Anhang 9.3 vergleichen. Auch die Tiefenprofile der veränderten Banden entwickeln sich in RT- und nachvernetzter Proben zeitlich und örtlich gleich.

Das Alterungsverhalten RT- und nachvernetzter Proben unterscheidet sich also nicht.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch die Weiterreaktion während der Alterung die Netzwerkzustände von RT- und nachvernetzten Proben zunehmend angleichen (s. Abschnitt 4.3.2.1). Die Alterung der Proben verläuft dagegen vergleichsweise langsam. Dies führt dazu, dass sich auch chemischen Alterung in RT- und nachvernetzten Proben gleich entwickelt.

### 4.3.2.4 Thermo-oxidative Alterungsmechanismen

Im Gegensatz zur Alterung bei 120 °C hängen die Bandenveränderungen und ihre Tiefenprofile bei 60 °C vom DETA-Gehalt ab: Mit Ausnahme der Bande bei 1725  $\text{cm}^{-1}$ , die im stöchiometrischen System am stärksten ist, werden alle Gradienten höher und teilweise auch breiter, wenn der Amingehalt und damit die Verfügbarkeit von sekundären (EP14, EP18) und primären (EP18) Aminen steigt. Liegen diese reaktiven Aminogruppen in ausreichender Zahl im Netzwerk vor, sind sie demnach an den ablaufenden Alterungsmechanismen beteiligt. EP10 und EP12 weisen dagegen keinen DETA-Überschuss auf. Sie enthalten daher nur Reste an primären und sekundären Aminogruppen, die aus sterischen Gründen nicht mit Oxiranringen reagieren konnten. Dennoch zeigen auch diese Systeme Bandenveränderungen. Sie werden daher zunächst diskutiert. Mögliche Reaktionen primärer und sekundärer Amine werden anschließend vorgestellt. Zwischen RT- und nachvernetzten Proben wird nicht unterschieden, da sich ihr Alterungsverhalten IR-spektroskopisch nicht unterscheidet.

#### *Systeme ohne Aminüberschuss*

Die Bandenänderungen in **EP10** und **EP12** sind generell am schwächsten. Sie ähneln den Änderungen, die auch während der Alterung bei 120 °C auftreten, sind aber wegen der geringeren Temperatur bei 60 °C nur schwach ausgeprägt. So ändern sich die Banden bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  (Ether) nicht signifikant, die Bande bei 2830  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> zum Stickstoff) ist nur in EP12 messbar. Beide wurden den Edukten der dominierenden Alterungsreaktionen bei 120 °C zugeordnet. Dies bedeutet nicht, dass diese nicht auch bei 60 °C ablaufen. Vielmehr ist die IR-Spektroskopie für kleine Konzentrationsschwankungen nicht empfindlich genug. Dies



unterstreicht allerdings, wie schwach die Alterungseffekte bei 60 °C sind. Dennoch wurde Autoxidation sogar bei Raumtemperatur beobachtet [180]. Zudem ist die untersuchte Alterungsdauer von 300 Tagen deutlich länger als in der einschlägigen Literatur. Autoxidation könnte daher auch bei 60 °C ablaufen. Gleiches gilt für die Oxidation tertiärer Amine mit anschließender Cope-Eliminierung. Also ist plausibel, dass bei moderaten 60 °C grundsätzlich dieselben Mechanismen wie bei 120 °C ablaufen, jedoch mit deutlich geringerer Reaktionsgeschwindigkeit.

Allerdings gibt es auch in den Systemen ohne DETA-Überschuss neben der Stärke der Bandenveränderungen einen weiteren, wesentlichen Unterschied zwischen den Alterungstemperaturen: bei 60 °C tritt keine Bande bei 1735 cm<sup>-1</sup> auf, sondern bei 1725 cm<sup>-1</sup>.

Beide Banden sind zu breit, um nur von einer Spezies hervorgerufen zu werden. Einerseits ist also denkbar, dass temperaturabhängig verschiedene Carbonyle mit anderer chemischer Umgebung entstehen, die deshalb bei verschiedenen Wellenzahlen absorbieren. Dies würde bedeuten, dass die Kinetik der Alterungsmechanismen unterschiedlich stark temperaturabhängig ist. Andererseits können Aldehyde nach (4-23) über Persäuren zu Carbonsäuren oxidiert werden, die beide generell bei höheren Wellenzahlen absorbieren als Aldehyde [134]. Steigt durch die Temperaturerhöhung der Anteil der Aldehyde, der zu Persäuren und Carbonsäuren weiterreagiert, verschiebt sich die Bande zu höheren Wellenzahlen.

Zudem unterscheiden sich die Banden bei 1735 cm<sup>-1</sup> und 1725 cm<sup>-1</sup> in ihrer relativen Intensität zur Bande bei 1660 cm<sup>-1</sup>. Dies erkennt man durch einen Vergleich von Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 mit Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7. Zur besseren Darstellung wurde daraus für die Systeme EP10 – EP18 die relative Bandenintensität  $I_{1735}(z)/I_{1660}(z)$  bzw.  $I_{1725}(z)/I_{1660}(z)$  berechnet und für die beiden trockenen Alterungsbedingungen in Abbildung 4-21 aufgetragen.

In allen Systemen ist die Bande bei 1725 cm<sup>-1</sup> (60 °C) relativ zur Bande bei 1660 cm<sup>-1</sup> schwächer als die Bande bei 1735 cm<sup>-1</sup> (120 °C). In Abschnitt 4.2.2.6 wurde gezeigt, dass bei 1660 cm<sup>-1</sup> überwiegend Produkte der Oxidation tertiärer Amine absorbieren, während die Produkte der Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> mehrheitlich um 1730 cm<sup>-1</sup> schwingen. Dies legt nahe, dass sich die Hierarchie der Alterungsmechanismen bei 60 °C verschiebt, und zwar zugunsten der Oxidation tertiärer Amine.

Folglich läuft die Alterung bei 60 °C in Systemen ohne Aminüberschuss zwar qualitativ nach denselben grundlegenden Mechanismen wie bei 120 °C ab. Die Temperaturerniedrigung reduziert die Reaktionsgeschwindigkeit aber nicht für alle ablaufenden Mechanismen gleich stark, so dass sich auch die Zusammensetzung des Gemisches an Reaktionsprodukten zwischen beiden Temperaturen unterscheidet.

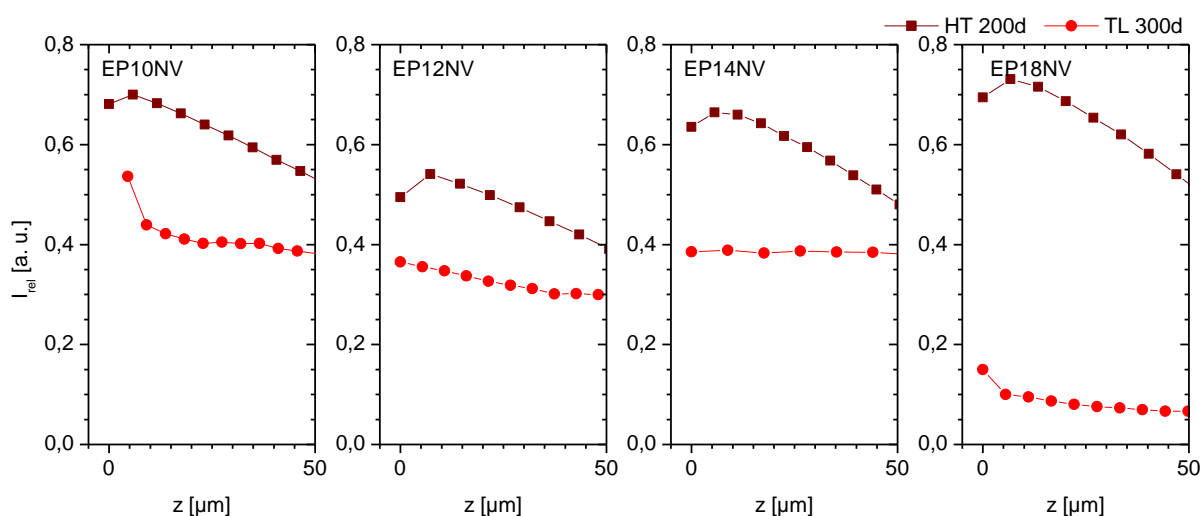
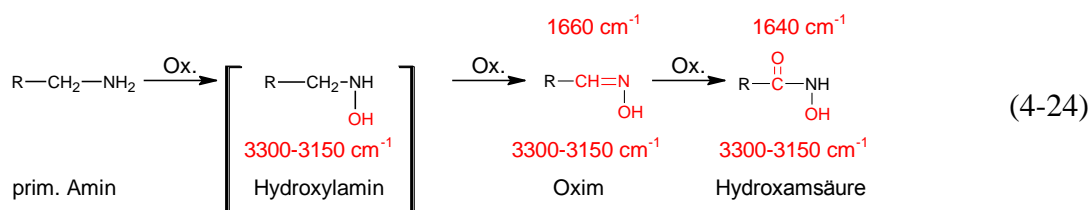


Abbildung 4-21. Relative Intensität  $I_{1735}/I_{1660}$  bzw.  $I_{1725}/I_{1660}$  in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) bzw. nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

### Systeme mit Aminüberschuss

Mit steigendem DETA-Überschuss in **EP14** und **EP18** nehmen auch Stärke und Breite der Gradienten der normierten Bandenintensitäten deutlich zu. Reaktionen primärer und sekundärer Amine werden also bei 60 °C nicht von der Oxidation tertiärer Amine und der Autoxidation überdeckt, wie es bei 120 °C der Fall ist, sondern tragen deutlich zur chemischen Alterung bei.

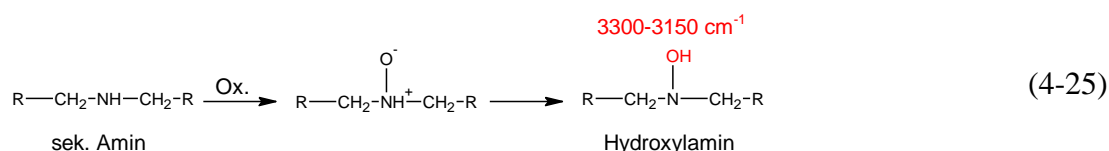
**Primäre Amine** liegen nur in EP18 in großer Zahl vor. Sie werden bei 60 °C über das instabile Hydroxylamin direkt zu einem Oxim ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) oxidiert [176]:



Dadurch sinkt die Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$ , die den  $\alpha$ -Methylengruppen von Aminen zugeordnet wird. Die entstehenden Hydroxylgruppen der Oxime können zu der leichten Verschiebung der OH-Bande und zur Intensitätszunahme bei  $1383\text{ cm}^{-1}$  beitragen. Eine Weiteroxidation zur Hydroxamsäure ist wegen der stabilen Lage der Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  unwahrscheinlich. Dass die Bandenzunahmen bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1383\text{ cm}^{-1}$  und der -rückgang bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  in EP18 am stärksten sind, ist daher auf eine Oxidation primärer Amine zu Oximen zurückzuführen. Auch in [79] wurde eine Oximbildung aus primären Aminen im System DGEBA-DETA 100 : 14 während der Alterung bei 40 °C und 60 °C angenommen. Eine leichtere Sauerstoff-

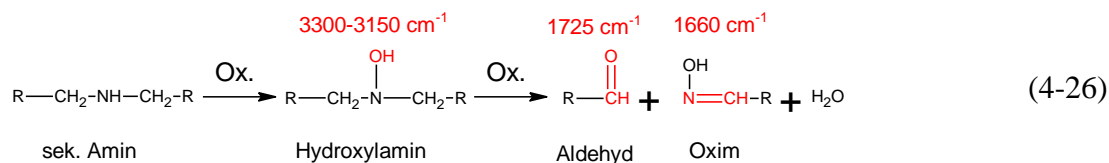
diffusion im lockeren EP18, die die chemische Alterung beschleunigen würde, kann als Ursache der stärkeren Banden dagegen ausgeschlossen werden, da die Sauerstoffpermeabilität durch einen Aminüberschuss sogar abnimmt [159].

**Sekundäre Amine** liegen in EP18, EP14 und wegen der sterischen Behinderung in geringerer Konzentration auch in EP12 vor. Analog zu primären Aminen wird ein sekundäres Amin über die Zwischenstufe eines Aminoxids zu einem Hydroxylamin oxidiert [177, 178]:



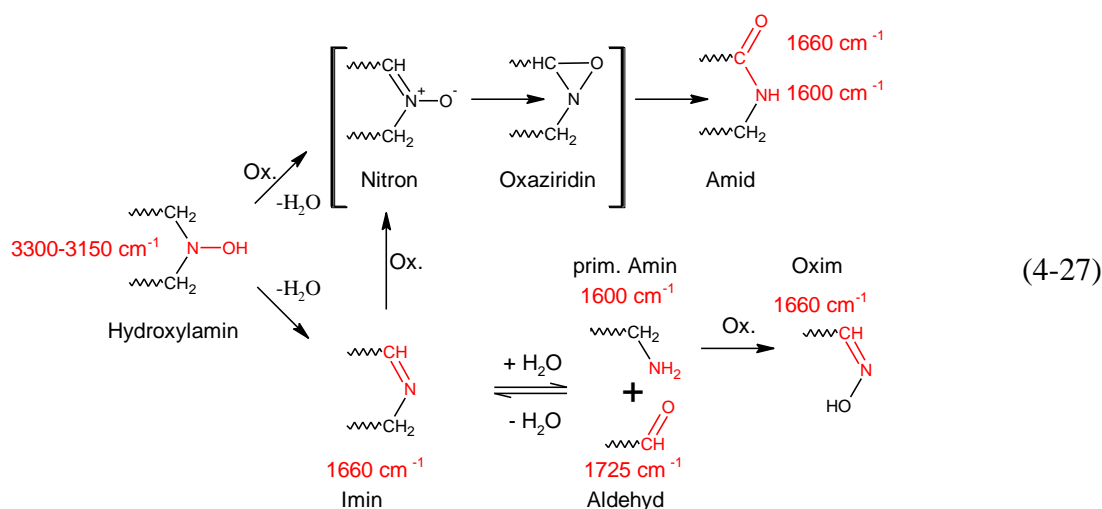
Allerdings finden dabei keine Umwandlungen der  $\alpha$ -Methylengruppen der Amine statt, die den mit dem DETA-Gehalt zunehmenden Rückgang bei 2830 cm<sup>-1</sup> erklären könnten. Deshalb müssen Weiterreaktionen in Betracht gezogen werden.

Einerseits können Hydroxylamine zu Oximen (1660 cm<sup>-1</sup>) und Aldehyden (1725 cm<sup>-1</sup>) weiteroxidiert werden [176]. Dabei kommt es zum Kettenbruch:



Mit dieser oxidativen Spaltung sekundärer Amine wurden in [79] die Alterungseffekte des Systems DGEBA-DETA 100: 14 in Schichten auf Edelstahl während der thermo-oxidativen Alterung bei 40 °C erklärt. Allerdings entwickeln sich I<sub>1725</sub> und I<sub>1660</sub> örtlich und zeitlich nicht synchron, und beide ändern sich mit dem DETA-Gehalt unterschiedlich: I<sub>1660</sub> wird stärker, I<sub>1725</sub> schwächer. Zudem sind die in [176] angegebenen Reaktionsbedingungen für eine gute Ausbeute (dreifacher Überschuss von Wasserstoffperoxid, Anwesenheit von metallischen Katalysatoren) bei Weitem nicht erfüllt.

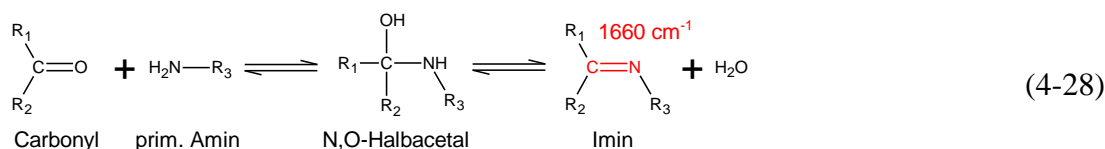
Andererseits wird der Zerfall von Hydroxylaminen in der Literatur auch im Zusammenhang der Cope-Eliminierung diskutiert. Das als instabil betrachtete **Hydroxylamin** kann sich zum einen in ein Imin (1660 cm<sup>-1</sup>) und Wasser umwandeln, die wiederum mit einem Aldehyd (1725 cm<sup>-1</sup>) und einem primären Amin (1600 cm<sup>-1</sup>), das zum Oxim (1660 cm<sup>-1</sup>) oxidiert werden kann, im Gleichgewicht stehen [178, 179]. Zum andern kann es über Nitron- und Oxaziridin-Zwischenstufen in eine sekundäre Amidgruppe (1660 cm<sup>-1</sup> und 1600 cm<sup>-1</sup>) umlagern [77]:



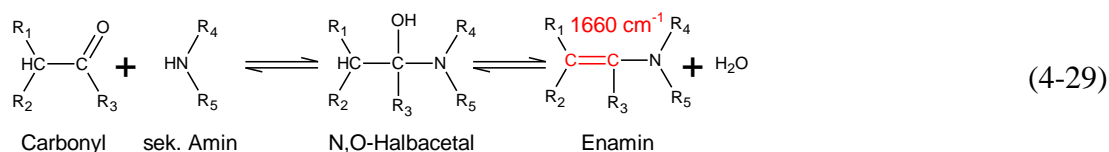
Der Zerfall von Hydroxylaminen läuft bei 120 °C nach dem oxidativen Angriff auf tertiäre Amine ab. Da sich die Alterungsbanden bei 60 °C in EP10 und EP12 nicht grundlegend von denen bei 120 °C unterscheiden, wurde bereits gefolgert, dass bei beiden Temperaturen dieselben Mechanismen ablaufen. Also zerfallen auch bei 60 °C Hydroxylamine, insbesondere auch solche, die aus sekundären Aminen entstanden sind. Dies erklärt, warum die meisten Alterungsbanden mit zunehmendem DETA-Gehalt stärker werden, ohne dass die Banden bei 1725 cm<sup>-1</sup> und 1660 cm<sup>-1</sup> korrelieren müssen. Daher ist davon auszugehen, dass sekundäre Amine zunächst zu Hydroxylaminen oxidiert werden, die dann jedoch nicht nach (4-26) oxidativ gespalten werden, sondern nach (4-27) zerfallen.

Die bei den bisher diskutierten Mechanismen entstehenden **Carbonylgruppen** (1725 cm<sup>-1</sup>) können in überstöchiometrischen Systemen sowohl mit primären als auch mit sekundären Aminen im Netzwerk weiterreagieren.

Die Umsetzung mit primären Aminen ist nur in EP18 wahrscheinlich. Es entsteht zunächst ein instabiles Halbacetal, das solange intramolekular Wasser abspaltet, bis sich ein Gleichgewicht mit dem entstehenden Imin (1660 cm<sup>-1</sup>) einstellt [175, 177, 179-181]:



Sekundäre Amine in EP14 und EP18 können sich ebenfalls mit Carbonylgruppen zu Halbacetalen umsetzen. Durch intramolekulare Wasserabspaltung entsteht hier ein Enamin (1660 cm<sup>-1</sup>) [175, 177, 179-181]:



Da unter den trockenen Alterungsbedingungen das entstehende Wasser aus der Probe entweichen kann, wird das Gleichgewicht zum Imin bzw. Enamin hin verschoben.

Beide Reaktionen tragen also dazu bei, dass die Bande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem DETA-Gehalt wächst. Zudem erklären sie das abweichende Verhalten von  $I_{1725}$ : Mit dem DETA-Gehalt steigt die Zahl der Reaktionspartner für Carbonyle, so dass weniger Carbonyle im Netzwerk verbleiben und nachgewiesen werden können. Daher sinkt nur  $I_{1725}$  mit dem DETA-Überschuss. Diese Weiterreaktionen von Carbonylen mit Aminen erklärt auch, warum sich  $I_{1725}$  und  $I_{1660}$  nicht synchron entwickeln. Allerdings wird nie eine Abnahme von  $I_{1725}$  beobachtet. Also werden Carbonylgruppen immer langsamer verbraucht als gebildet. Dies ist nachvollziehbar, da sowohl Carbonyle als auch Amine im Netzwerk eingebaut sind und daher wegen der geringen molekularen Mobilität nur durch rotatorische Diffusion miteinander reagieren können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  grundsätzlich dieselben Mechanismen ablaufen. Alle Systeme altern durch die Oxidation tertiärer Amine und durch Autoxidation von  $\alpha$ -Methylengruppen des Phenylenethers und des Stickstoffs. Allerdings verlangsamt sich die Kinetik der Mechanismen nicht gleich stark, so dass sich auch die Zusammensetzung des Produktgemischs ändert. Besonders in Systemen mit Aminüberschuss tragen bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  auch die Oxidation primärer und sekundärer Amine und die Weiterreaktion der entstandenen Carbonyle mit weiteren Aminogruppen maßgeblich zur chemischen Alterung bei, wohingegen diese Reaktionen bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  vom Angriff auf tertiäre Amine und auf die Phenylenether überdeckt wurden.

Im untersuchten System hängt die Kinetik der verschiedenen Alterungsmechanismen also unterschiedlich stark von der Temperatur ab, so dass sich die Hierarchie der Mechanismen ändert. Auch die räumliche Entwicklung der Alterung ist temperaturabhängig. Das Alterungsverhalten bei erhöhter Temperatur lässt sich demnach nicht quantitativ auf niedrigere Temperaturen übertragen, etwa durch eine Zeit-Temperatur-Superposition.

Oft werden verschärfte Alterungstests bei nur einer erhöhten Temperatur durchgeführt. Sie können zwar mögliche Alterungsmechanismen beschleunigen, erfassen aber die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik nicht. Daher sind sie nicht geeignet, um das Alterungsverhalten bei Anwendungstemperatur sicher vorherzusagen.

### 4.3.3 Kalorimetrie

Während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C wurden strukturelle Veränderungen in den EP-Netzwerken wie Enthalpierrelexation, Phasentrennung oder Weiterreaktion kalorimetrisch untersucht. Auch die chemischen Veränderungen im Oberflächenbereich können nachgewiesen werden, falls sie das Netzwerk dort stark genug verändern.

#### 4.3.3.1 Nachvernetzter EP-Bulk

In Abbildung 4-23 sind links repräsentative DSC-Wärmestromkurven des nachvernetzten Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten zu ausgewählten Zeiten während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C gezeigt. Rechts sind die entsprechenden Temperaturlagen der Glasübergänge ( $T_{g,onset}$ ,  $T_{g,end}$  und  $T_g$ ) und der Enthalpierrelexationspeaks ( $T_{onset}$  und  $T_{max}$ ) gegen die Alterungszeit aufgetragen. Sie sind mit zusätzlichen Indices für die Heizlaufnummer und die Reihenfolge ihres Auftretens versehen.

Im ersten Heizlauf des stöchiometrischen Bulks **EP12** nimmt der Enthalpierrelexationspeak im Lauf der Alterung kontinuierlich ab. Wie bei 120 °C werden also auch bei 60 °C Nahordnungsbereiche aufgelöst, die während der Nachvernetzung entstehen, wenn das Netzwerk chemisch verglast. Die Peaklage ändert sich dagegen nicht signifikant. Wie schon IR-spektroskopisch ist also auch kalorimetrisch keine Weiterreaktion nachweisbar.

Unterhalb des primären Glasübergangs entsteht nach 25 Tagen eine zweite Glasstufe bei  $T_{g12} = 102,3$  °C, die auch nach 300 Tagen bei derselben Temperatur liegt. Zwischenzeitlich verschiebt sie sich zu niedrigeren Temperaturen. Im Laufe der Alterung gewinnt der sekundäre Glasübergang etwas an Höhe und bildet einen schwachen Enthalpierrelexationspeak aus. Die Sekundärphase wächst also und bildet Nahordnungsbereiche. Sie sind auf eine physikalische Alterung der Sekundärphase zurückzuführen, da  $T_{g12}$  nicht sehr weit über der Alterungstemperatur liegt.

Der erste Heizlauf homogenisiert das Netzwerk, so dass im zweiten Heizlauf nur noch ein Glasübergang ohne Enthalpierrelexation bei  $T_{g21}$  sichtbar ist. Damit unterscheidet sich das Verhalten bei 60 °C von der Alterung bei 120 °C (s. Abschnitt 4.2). Dort führt die starke chemische Modifikation in der Oberflächenschicht zu einer irreversiblen zweiphasigen Struktur mit räumlich getrennten Phasen, nämlich oxidierte Schicht und unveränderter Bulk. Bei 60 °C dagegen fallen die chemischen Veränderungen in der Oberflächenschicht geringer aus (s. Abschnitt 4.3.2). Eine chemische Alterung kann nach 50 Tagen auch in der Oberflächenschicht kaum nachgewiesen werden (s. Anhang 9.3) und daher die Volumeneigenschaften der Probe nicht messbar beeinflussen. Dennoch tritt die zweite Glasstufe im ersten Heizlauf schon nach 25 Tagen auf und verändert sich im weiteren Verlauf in ihrer Stufenhöhe kaum. Die chemische Alterung kann also nicht die Ursache der bei 60 °C beobachteten Phasentrennung sein. Zudem wird die zweite Phase beim Aufheizen in den viskoelastischen Zustand wieder von der Primärphase aufgenommen. Daher können beide Phasen räumlich nicht weit getrennt gew-

sen sein, da sie sich durch Interdiffusion vereinigen müssen. Auch Fata beobachtete unter gleichen Alterungsbedingungen am nachvernetzten System DGEBA-DETA 100 : 14 eine Phasentrennung, die er auf eine reversible, hochdisperse Entmischung während der Alterung zurückführte [80]. Ein Zusammenhang der kalorimetrisch beobachteten Phasentrennung mit der heterogenen Mikrostruktur des Epoxids aus weicher Matrix und höher vernetzten Noduli ist daher wahrscheinlich.

Dennoch sind auch bei 60 °C irreversible Veränderungen des Netzwerks zu beobachten, denn  $T_{g21}$  nimmt während 300 Tagen um 9,1 K ab. Insbesondere  $T_{g21,onset}$  sinkt deutlich und verbreitert den Glasübergang auf 23 K. Die IR-spektroskopisch nachgewiesenen thermo-oxidativen Kettenbrüche führen also im Laufe der Alterung bei 60 °C ebenfalls zu Netzwerk-bereichen mit höherer kooperativer Beweglichkeit. Im Unterschied zur Alterung bei 120 °C unterscheidet sich diese chemisch gealterte Oberflächenzone aber nicht so stark vom Bulk, dass sie im zweiten Heizlauf als zweite Phase mit eigener Glasstufe erkennbar wäre, sondern trägt zu der breiten Glasstufe bei  $T_{g21}$  bei.

Kalorimetrische Messungen an etwa 100  $\mu\text{m}$  dicken, freitragenden Filmen aus nachvernetztem EP12 während der Alterung bei 60 °C bestätigen diese Überlegungen (s. Abbildung 4-22):  $T_{g21}$  sinkt in diesen Filmen stärker als in Bulkproben, insbesondere  $T_{g21,end}$ . Die chemischen Modifikationen in der oxidierten Schicht senken dort die Beweglichkeit und tragen im dünnen Film stärker zum integralen Verhalten bei als in der dickeren Bulkprobe. Weil das Epoxid bei 60 °C aber nicht so stark verändert wird wie bei 120 °C, unterscheiden sich die oxidierte Schicht und der Bulk nicht stark genug, um scharf getrennte Phasen zu bilden.

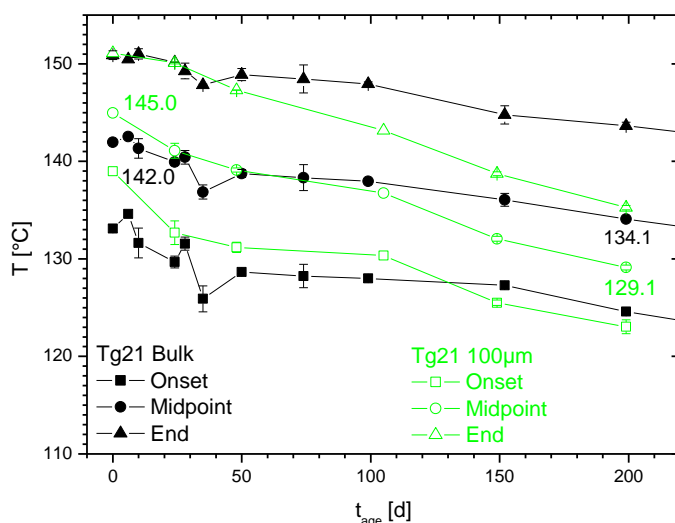


Abbildung 4-22. DSC am nachvernetzten EP12-Bulk und an 100  $\mu\text{m}$  dicken Filmen während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60): Auswertung der Glasübergänge während des 2. Heizlaufs

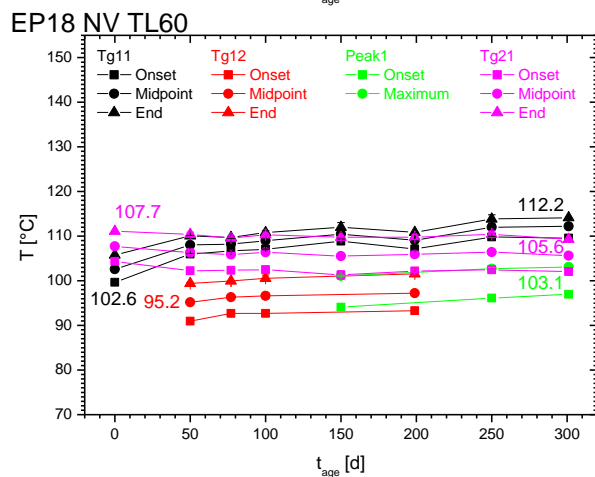
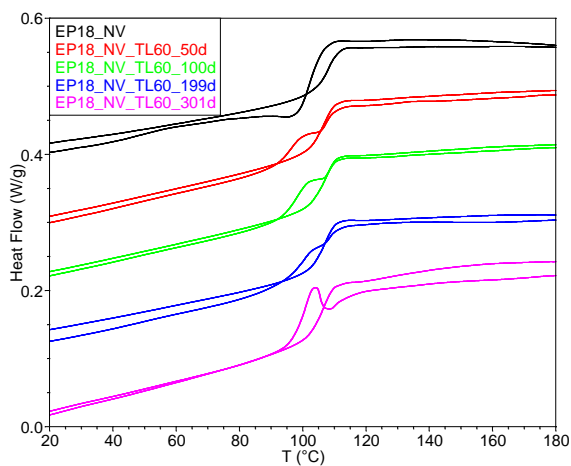
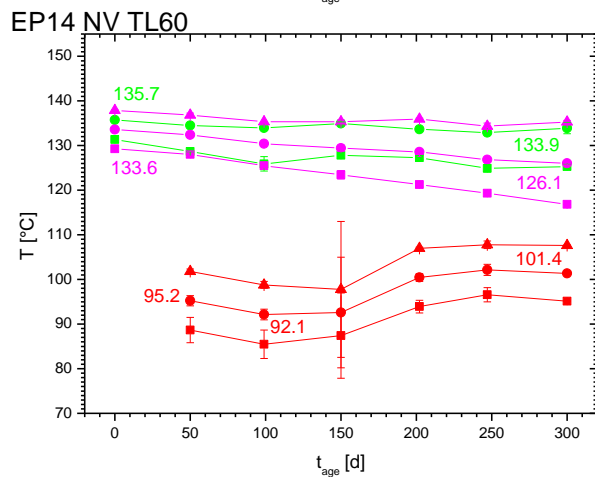
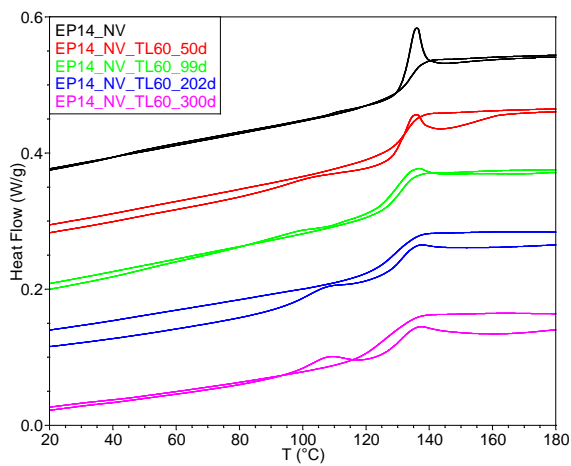
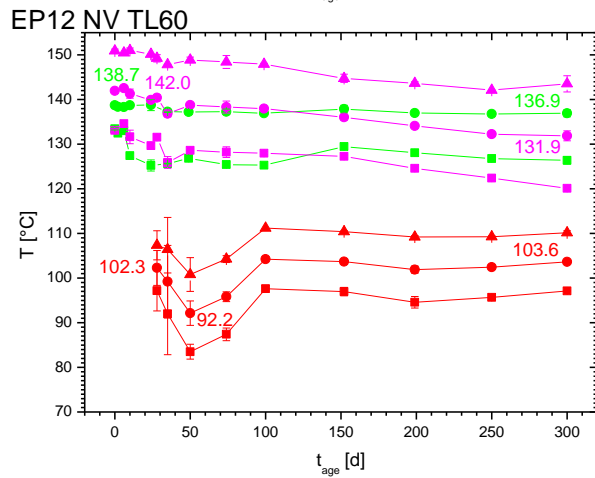
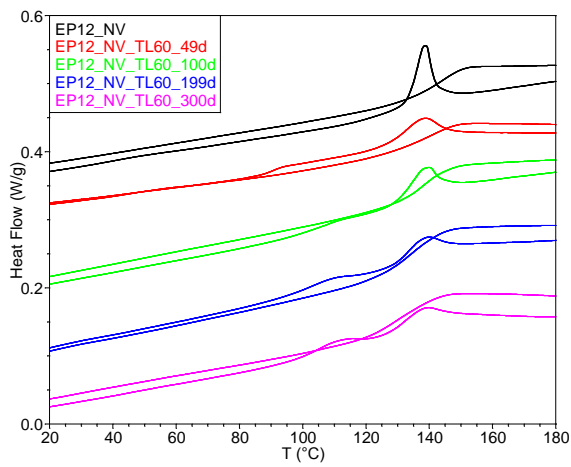
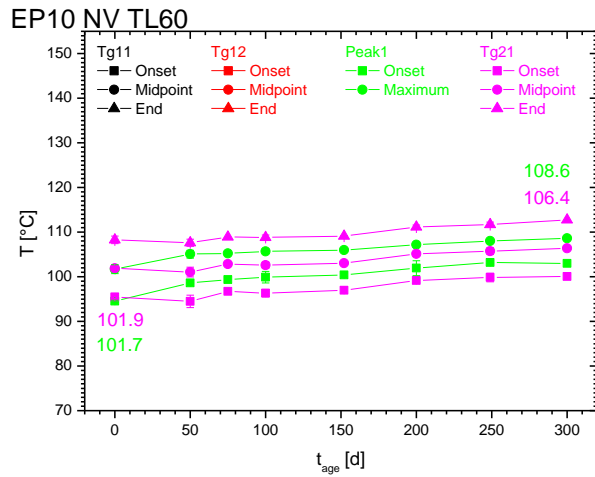
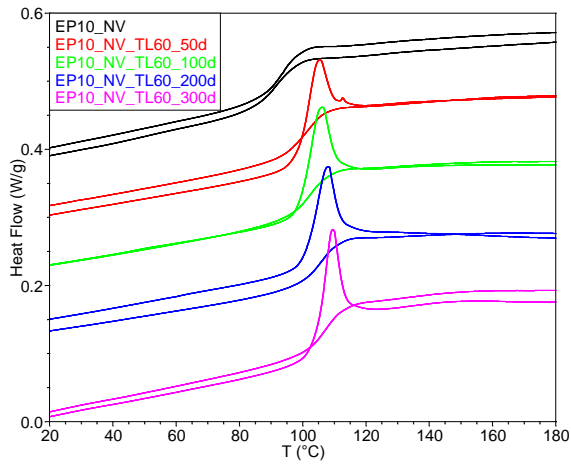




Abbildung 4-23. DSC am nachvernetzten Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpierreaxationen (rechts)

**EP14** zeigt qualitativ das gleiche Alterungsverhalten wie EP12. Die Temperaturlagen sind wegen der geringeren Netzwerkdicke lediglich nach unten verschoben (s. Abbildung 4-23). Im ersten Heizlauf baut sich der Enthalpierreaxationspeak langsam ab. Gleichzeitig wird eine Sekundärphase ausgeschieden, deren Glasübergang nach 300 Tagen 2,2 K unter dem der Sekundärphase des stöchiometrischen Bulks liegt und die physikalisch altert. Nach Aufheizen in den viskoelastischen Zustand zeigt sich im zweiten Heizlauf nur noch ein 18 K breiter Glasübergang mit deutlich fallendem  $T_{g21,onset}$ . Auch seine  $T_{g21}$ -Abnahme um 7,5 K bestätigt die irreversible Netzwerkschädigung durch die chemische Alterung.

**EP10** und **EP18** altern bei 60 °C wie EP12 und EP14 im Glaszustand und sollten daher weniger stark abweichen als bei 120 °C. Da sie allerdings während der Nachvernetzung bei 120 °C nicht chemisch verglast sind, zeigen sie im Ausgangszustand keinen Enthalpierreaxationspeak durch eine Strukturrelaxation.

EP10 bildet während der Alterung bei 60 °C dennoch einen hohen Enthalpierreaxationspeak aus, der mit der Zeit wächst und sich besonders zu Alterungsbeginn zu höheren Temperaturen verschiebt. Das System vernetzt also im Glaszustand isotherm weiter. Folglich trägt die damit verbundene Strukturrelaxation zu der starken Enthalpierreaxation bei. Nach 50 Tagen steigt  $T_{max1}$  kaum noch, während der Enthalpierreaxationspeak weiter wächst. Also altert das Netzwerk auch physikalisch. Dies ist plausibel, da sein Glasübergang nicht sehr weit über der Alterungstemperatur liegt. Physikalische Alterung und die Strukturrelaxation nach der chemischen Verglasung schließen sich also hier nicht aus.

Im zweiten Heizlauf schlägt sich die Weitervernetzung in einer  $T_{g21}$ -Zunahme um 6,9 K nieder.  $T_{g21}$  bleibt aber mit 108,6 °C weit unter 153,9 °C, die EP10 bei 120 °C erreicht. Die Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe läuft also bei 60 °C viel langsamer ab als bei 120 °C. Eine Phasenseparation wird in EP10 nicht beobachtet. Allerdings liegen die sekundären Glasübergänge in EP12 und EP14 bei ca. 100 °C, also im selben Temperaturbereich wie die Glasstufe und der hohe Enthalpierreaxationspeak von EP10. Beide kaschieren möglicherweise den Glasübergang einer Sekundärphase.

EP18 dagegen vernetzt während der Alterung bei 60 °C nicht signifikant weiter und bildet daher im Unterschied zu EP10 keinen starken Enthalpierreaxationspeak aus. Deshalb ist die zweite Glasstufe gut sichtbar, die sich im unteren Bereich des primären Glasübergangs bildet und die sich zunehmend zu einem Peak entwickelt. Er ist als Enthalpierreaxationspeak und damit als Folge der physikalischen Alterung der ausgeschiedenen Sekundärphase aufzufassen, dessen  $T_{g12}$  nicht weit über der Alterungstemperatur liegt. Das thermische Ereignis über-

schneidet sich allerdings stark mit der primären Glasstufe, so dass sie sich gegenseitig beeinflussen und die Auswertung erschweren.

Der erste Heizlauf löscht die Entmischung und die physikalische Alterung aus und führt zur Ausbildung einer einzigen Glasstufe im zweiten Heizlauf, deren Temperaturlage und Breite sich im Alterungsverlauf nicht ändern. In EP18 liegen  $T_{g11}$  und  $T_{g12}$  allerdings sehr nahe beieinander. Daher führt die chemische Alterung zu kaum messbaren Veränderungen am Glasübergang im zweiten Heizlauf, auch wenn sich die Struktur in der oxidierten Schicht vom ungealterten Bulk unterscheidet.

#### 4.3.3.2 RT-vernetzter EP-Bulk

Abbildung 4-24 zeigt links repräsentative DSC-Wärmestromkurven des RT-vernetzten Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C und rechts die entsprechenden Temperaturlagen der Glasübergänge und Enthalpierreaxationen.

Im Unterschied zu nachvernetzten Proben ist der RT-vernetzte Bulk nicht bereits annähernd oder vollständig ausreagiert, sondern bei Raumtemperatur chemisch verglast. Durch die Temperaturerhöhung auf die Alterungstemperatur von 60 °C setzt zu Alterungsbeginn die Vernetzung erneut ein und führt zu einer deutlichen Weiterreaktion. Am ersten Messtag nach 50 Tagen ist der Enthalpierreaxationspeak daher in allen Systemen auf  $T_{max1} > 90$  °C verschoben, und der anschließende Nachvernetzungspeak ist deutlich kleiner. Der Enthalpierreaxationspeak nimmt dabei ab, besonders in EP12 – EP18. Er spiegelt die Strukturrelaxation aufgrund der chemischen Verglasung während der RT-Vernetzung wider. Also wird durch die Temperaturerhöhung auf 60 °C zumindest ein großer Teil der zuvor entstandenen Nahordnungsbereiche aufgelöst, und die Strukturrelaxation im weiteren Verlauf der chemischen Vernetzung ist deutlich schwächer als während der RT-Vernetzung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einem höheren Vernetzungszustand die Mobilität im Netzwerk geringer ist, was die Bildung von Nahordnungsbereichen erschwert. Dazu passt, dass der Enthalpierreaxationspeak in EP10 auch während der Alterung deutlich höher liegt als in den anderen Systemen: EP10 hat nach der RT-Vernetzung den niedrigsten Umsatz, so dass hier eine stärkere Strukturrelaxation möglich ist.

Nach 50 Tagen nimmt  $T_{max1}$  nur noch langsam zu. Alle Systeme vernetzen also weiter und bestätigen die Entwicklung des spektroskopischen EP-Umsatzes<sup>22</sup> (s. Abschnitt 4.3.2.1). In EP12 und EP14 bleibt über den gesamten Alterungszeitraum ein Nachvernetzungspeak sichtbar. Sie reagieren demnach während der Alterung weiter, ohne jedoch einen vollständigen Umsatz zu erreichen. In EP10 und EP18 verschwindet der Nachvernetzungspeak schon nach 50 Tagen fast vollständig. In dieser Zeit reagiert EP18 bereits annähernd vollständig aus, da die reaktiven Aminogruppen wegen ihres hohen Überschusses auch im Glaszustand praktisch

<sup>22</sup> IR-spektroskopisch konnte in EP18 allerdings nach 50 Tagen, in EP14 nach 200 Tagen keine weitere Zunahme des spektroskopischen EP-Umsatzes festgestellt werden. Dies belegt erneut, dass die DSC bei sehr hohen Umsätzen empfindlicher für eine Weiterreaktion ist.

alle Oxiranringe öffnen. EP10 dagegen vernetzt während des ersten Heizlaufs zu langsam, um einen Nachvernetzungspeak zu zeigen.

Dies bestätigt sich im zweiten Heizlauf. In EP10 verlaufen  $T_{g21}(t_{age})$  und  $T_{max1}(t_{age})$  annähernd deckungsgleich. Im ersten Heizlauf findet also kaum eine Weiterreaktion statt.  $T_{g21}$  und  $T_{max1}$  nehmen allerdings mit der Alterungszeit zu, analog zum spektroskopischen EP-Umsatz (s. Abschnitt 4.3.2.1). EP10 vernetzt also während der Alterung langsam weiter. Wegen des Härterdefizits in EP10 wird die Weiterreaktion vermutlich nicht allein von Aminogruppen getragen; auch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit spricht dafür, dass die langsame Addition von Hydroxylgruppen zur Umsatzsteigerung beiträgt.

Im Unterschied zu EP10 sinkt  $T_{g21}$  in EP12 und EP14 mit zunehmender Alterungszeit. Beide Systeme können also im ersten Heizlauf zunehmend kein vollständiges Netzwerk mehr aufbauen, obwohl sie während der Alterung nachweislich weiter vernetzen. Zudem verbreitert sich der Glasübergang im zweiten Heizlauf mit zunehmender Alterungszeit wie bereits in nachvernetzten Proben. So zeigt sich auch kalorimetrisch, dass Netzwerkbereiche in der oxidierten Schicht während der Alterung angegriffen werden (s. Abschnitt 4.3.2). In EP12 und EP14 wirkt sich diese lokale, thermo-oxidative Auflockerung des Netzwerks stärker auf die integralen Probeneigenschaften aus als die Erhöhung der Vernetzungsdichte durch die Weiterreaktion im gesamten Volumen.

In EP18 nimmt  $T_{g21}$  nur geringfügig ab, in EP10 steigt  $T_{g21}$  sogar. Dies bedeutet aber nicht, dass beide Systeme nicht chemisch altern. Vielmehr zeigt sich an nachvernetzten Proben, dass sich in EP10 und EP18 die Glasübergangstemperaturen von Bulk und oxidierte Schicht kaum unterscheiden. Dadurch wird in EP10 der schwache Effekt der chemischen Alterung von der stärkeren Weiterreaktion in diesem System überkompensiert. EP18 dagegen reagiert nur wenig weiter. Hier halten sich Netzwerkauf- und abbau die Waage, so dass sich  $T_{g21}$  kaum ändert.

Qualitativ stimmen die  $T_{g21}(t_{age})$ -Verläufe von RT- und nachvernetzten Proben aller Systeme gut überein. Dies passt zum IR-spektroskopischen Befund, dass in RT- und nachvernetzten Proben dieselben Alterungsmechanismen mit gleicher Ausprägung ablaufen (s. Abschnitt 4.3.2). Dies ist auf die deutliche Weiterreaktion der RT-vernetzten Proben zu Beginn der Alterung zurückzuführen, die die Netzwerkstruktur der RT-vernetzten Proben schnell an die der nachvernetzten Proben angleicht und dadurch ähnliche Bedingungen für die langsameren Alterungsprozesse schafft.

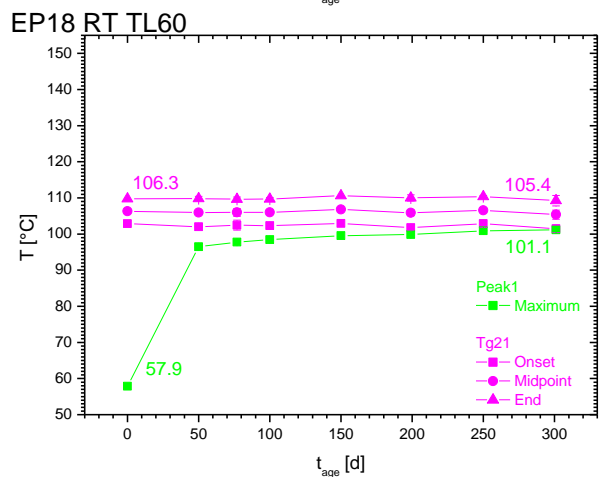
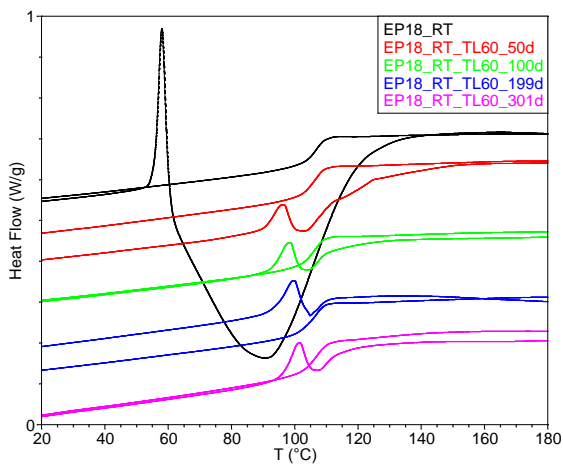
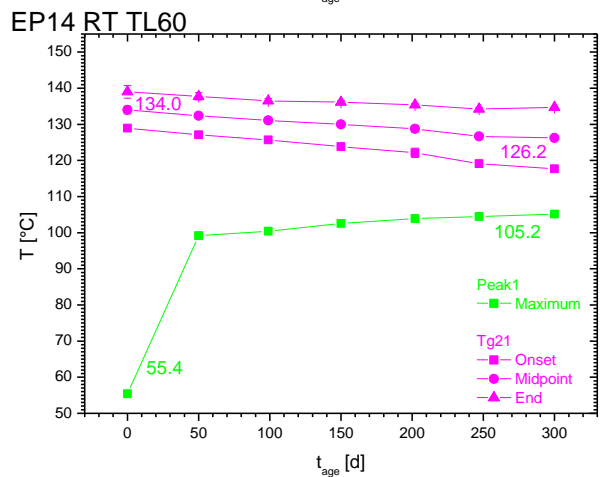
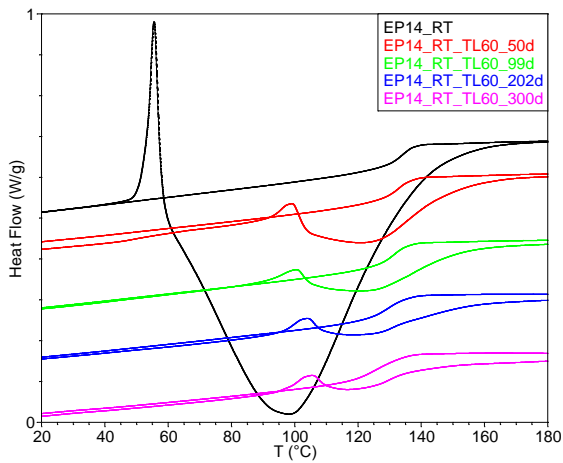
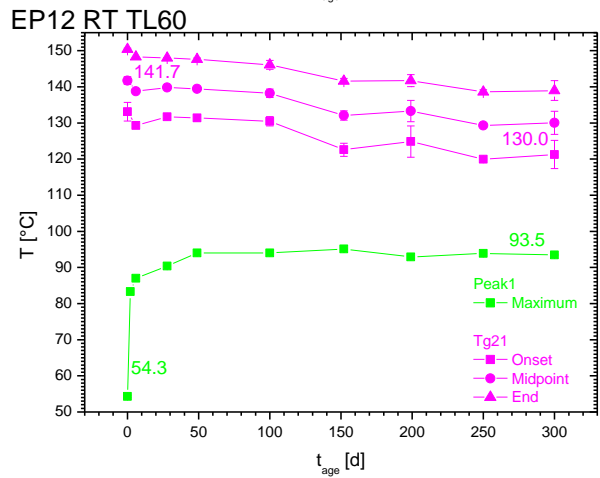
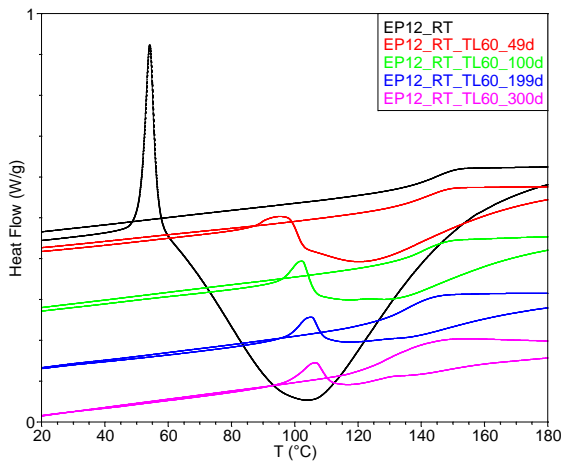
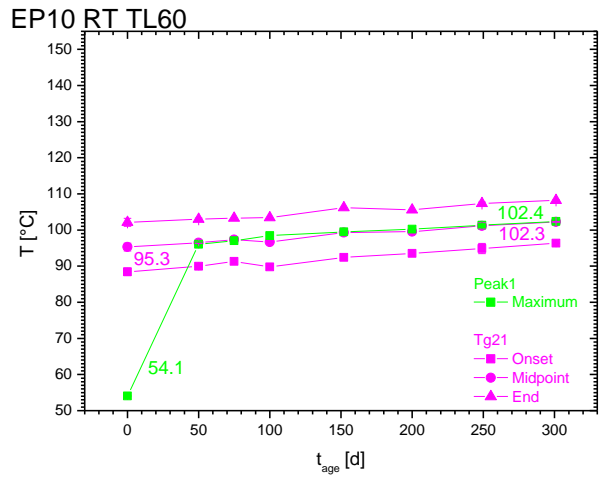
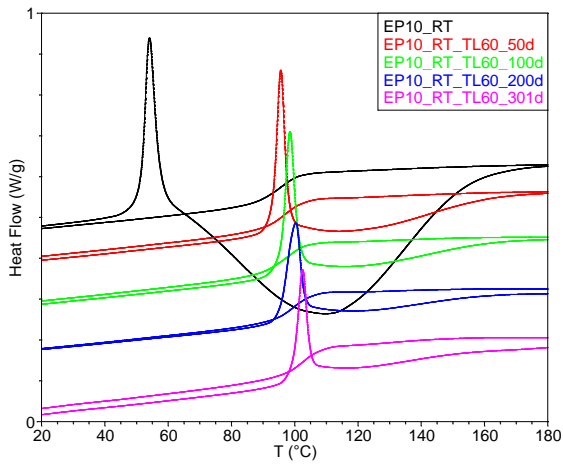


Abbildung 4-24. DSC am RT-vernetzten Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpielaxationen (rechts)

#### 4.3.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C führt zu einer deutlichen Strukturvergrößerung in der oxidierten Schicht (s. Abschnitt 4.2.3). Auch während der Alterung bei 60 °C wurde mit Rasterkraftmikroskopie an Mikrotomschnitten durch nachvernetzte Proben untersucht, ob und wie sich die nodulare Mikrostruktur des Epoxids mit dem Abstand zur freien Oberfläche verändert. Auf eine Untersuchung RT-vernetzter Proben wurde verzichtet, da ihr chemisches Alterungsverhalten nicht von dem nachvernetzter Proben abweicht.

Abbildung 4-25 zeigt TM-SFM-Phasenkontrastbilder von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C, die in einer Tiefe  $z$  von 1,4  $\mu\text{m}$  (links) bzw. von 350  $\mu\text{m}$  (rechts) aufgenommen wurden. In Abbildung 4-26 ist Nodulgröße  $NG$  und ihr Abstand  $NA$  in  $x$ - und  $y$ -Richtung und summarisch in beide Richtungen als Funktion der Tiefe  $z$  dargestellt.

Qualitativ ist kein Einfluss der Alterung auf die Morphologie erkennbar. Sie ist abhängig vom DETA-Gehalt, aber nicht von der Tiefe. Die quantitative Auswertung lässt in Oberflächennähe eine schwache tendenzielle Zunahme des Nodulabstandes in  $y$ -Richtung erkennen. Die Morphologie ändert sich also während der Alterung bei 60 °C kaum.

Die reversible Ausscheidung einer Sekundärphase, die kalorimetrisch nachgewiesen wurde (s. Abschnitt 4.3.3.1), kann mit dieser leichten und lokal begrenzten Morphologieänderung nicht erklärt werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Sekundärphase aus einer Phasentrennung im gesamten Probenvolumen resultiert. Fata führte die Phasentrennung anhand von TM-SFM-Aufnahmen auf die Bildung von Globuliten in der Größenordnung von wenigen Nanometern innerhalb der Noduli zurück [80]. Globulare Substrukturen lassen sich in Abbildung 4-25 zwar nicht erkennen, aber auch nicht ausschließen. Die Phasentrennung lässt sich jedoch auch mit der heterogenen Struktur selbst erklären. Matrix und Noduli haben bereits unterschiedliche Steifigkeiten und damit unterschiedliche Vernetzungsdichten. Dies deutet auf eine thermodynamische Unverträglichkeit hin, die bei der niedrigeren Alterungstemperatur zu einer stärkeren Entmischungsneigung führen würde. Matrix und Noduli könnten sich während der Alterung daher weiter separieren, so dass sie unabhängige molekulare Beweglichkeiten mit eigenen Glasübergängen ausbilden können. Die beweglichere Sekundärphase sollte dann der weicheren Matrix entsprechen, während die harten Noduli hochvernetzt sind und daher dem primären Glasübergang zuzuordnen sind. Eine solch feindisperse Phasentrennung erklärt, warum die Proben nach dem Aufheizen im ersten DSC-Heizlauf nur noch einen Glasübergang im zweiten Heizlauf aufweisen: Die nötige Interdiffusion zwischen Segmenten aus Matrix und Noduli im viskoelastischen Zustand ist wegen ihrer geringen Ausdehnung möglich.

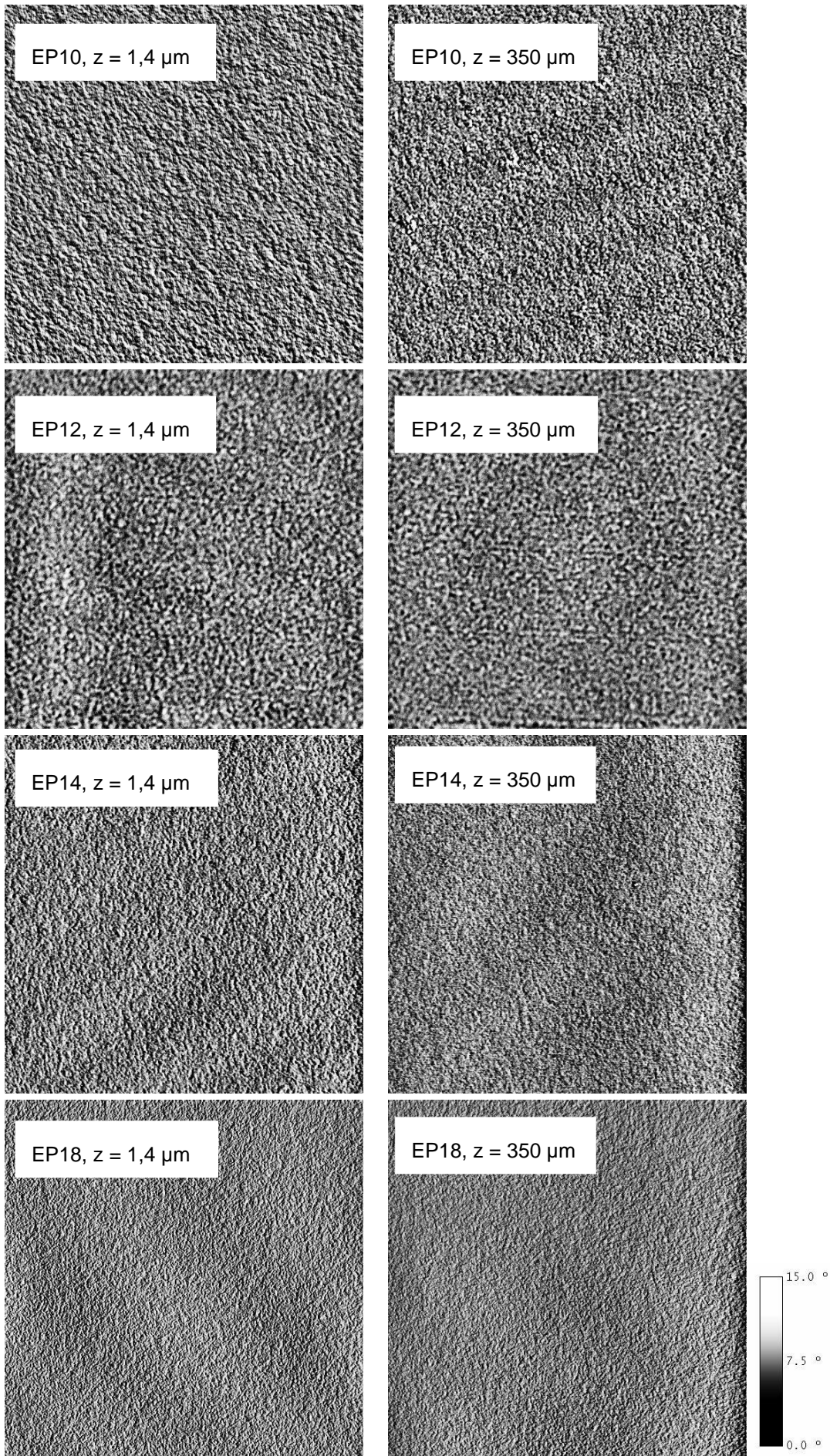


Abbildung 4-25. TM-SFM-Phasenkontrastbilder ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (TL60)

Gegenüber den Beobachtungen bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  sind die Morphologieänderungen bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  klein. Zudem führt die Alterung nicht zu einer einheitlichen Struktur, sie bleibt vielmehr abhängig vom DETA-Gehalt. Beides ist plausibel, denn bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt die Alterungstemperatur im Bereich des Glasübergangs der oxidierten Schicht, so dass dort eine ausreichende molekulare Beweglichkeit für die beobachtete Strukturänderung vorhanden ist. Bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  dagegen bleibt die oxidierte Schicht im Glaszustand, so dass nur lokale Bewegungen möglich sind, nicht aber Strukturänderungen im zweistelligen Nanometerbereich. Zudem sind bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  die Ausprägung der chemischen Alterung in der Oberflächenzone geringer und auch Auswirkungen auf die kalorimetrischen Befunde schwächer als bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Daher ändert sich die Größenverteilung der Noduli und ihres Abstands kaum.

Dies bedeutet aber nicht, dass sich die Steifigkeit der Noduli und der Matrix durch die thermo-oxidativen Prozesse bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht verändern, denn die TM-SFM stellt nur ihren Unterschied als Phasenkontrast dar, nicht aber ihre absoluten Werte. Eine quantitative Erfassung der mechanischen Eigenschaften ist dagegen mit Nanoindentation möglich.

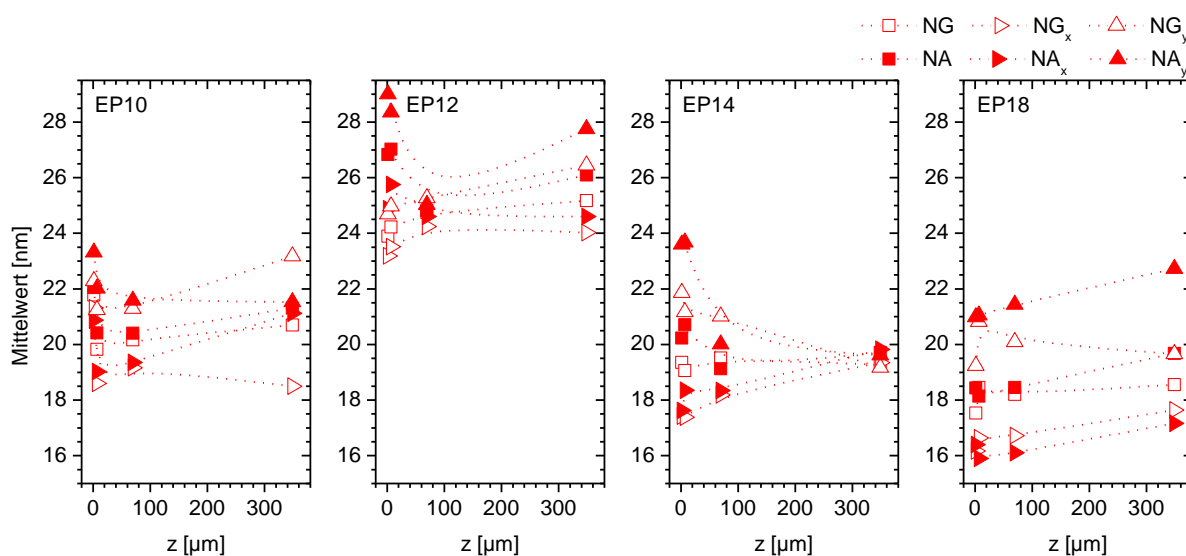


Abbildung 4-26. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in x-Richtung, y-Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (TL60)

#### 4.3.5 Nanoindentation

Während der Alterung in getrockneter Luft bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bilden sich durch die chemische Modifikation in der oxidierten Schicht von nachvernetztem EP12 und EP14 mechanische Gradienten im reduzierten elastischen Modul  $E_r$  und in den Indentations- und Martenshärten  $H_{indent}$

und  $H_{Martens}$  aus (s. Abschnitt 4.2.5). Auch nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C wurden nachvernetzte EP12- und EP14-Proben<sup>23</sup> nanoindentiert. Die mit der Oliver-Pharr-Methode ermittelten Kennwerte sind in Abbildung 4-27 gegen die Tiefe  $z$  unter der ursprünglichen Oberfläche aufgetragen.

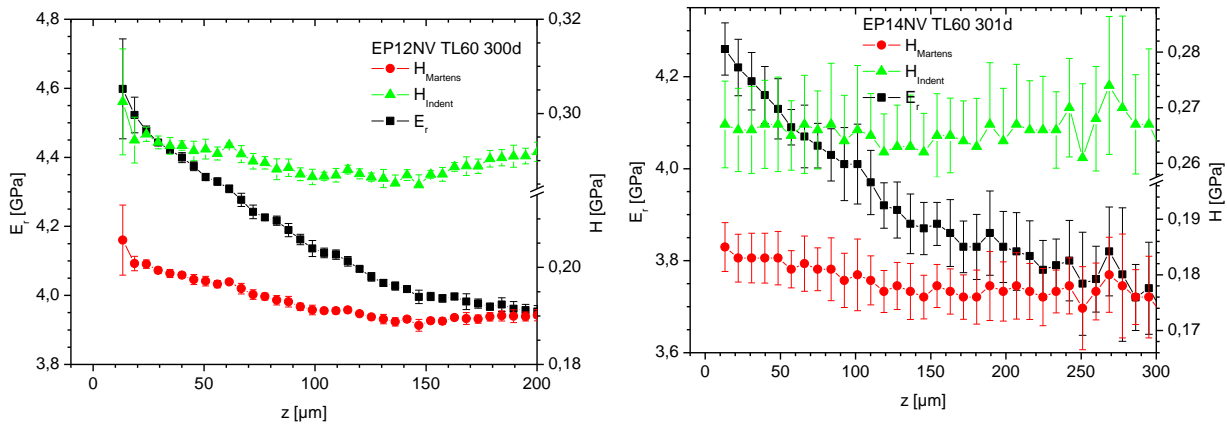


Abbildung 4-27. Nanoindentation an nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60): reduzierter elastischer Modul  $E_r$ , Martenshärte  $H_{Martens}$  und Indentationshärte  $H_{Indent}$  als Funktion der Tiefe  $z$

Auch bei 60 °C bildet sich im Modul ein Gradient über 150 µm aus, in dem sein Wert von der Oberfläche zum Bulk hin abnimmt. Die Härten zeigen in EP12 die gleiche Tendenz, in EP14 ändern sich die Härten wegen der höheren Streuung nicht signifikant. Die IR-spektroskopisch beobachtete Gradienten sind bei 60 °C ebenfalls schwächer als bei 120 °C (s. Abschnitt 4.3.2). Die chemische Modifikation in Oberflächennähe beeinflusst also auch bei 60 °C die mechanischen Eigenschaften, aber in geringerem Umfang als bei 120 °C.

Ein weiterer Unterschied betrifft die Gradientenform. Bei 60 °C fällt der Modul linear, während der Modul bei 120 °C ein Plateau ausbildet. Auch in den Härten ist kein Plateau zu finden. Härten und Modul zeigen bei 60 °C also keine unterschiedlichen Gradientenformen. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die elastische Kompression als auch die elastisch-plastische Penetration bei 60 °C ähnlich behindert werden, während sie sich bei 120 °C unabhängig voneinander ändern.

Die Gründe der Versteifung in der Oberflächenzone sind noch nicht geklärt (s. Abschnitt 4.2.5). Sie könnten mit den stärkeren physikalischen Wechselwirkungen zwischen den polaren Alterungsprodukten und der fehlenden Drehbarkeit neuer Doppelbindungen zusammenhängen. Die mechanischen Kennwerte könnten aber auch durch eine inhomogene Eigenspannungsverteilung in der Probe beeinflusst sein.

<sup>23</sup> Da der Nanoindenter erst am Ende der Untersuchungen zur Verfügung stand und die Messzeit begrenzt war, konnten nur wenige Proben gemessen werden. Daher fehlen hier der ungealterte Ausgangszustand sowie EP10 und EP18 nach der Alterung.



Auch bei 60 °C kann aber ein deutlicher Einfluss der Alterung auf das mechanische Verhalten der oxidierten Schicht konstatiert werden.

#### 4.3.6 Zusammenfassung

Während der Alterung bei 60 °C in getrockneter Luft wird das nachvernetzte Epoxid wie bei 120 °C durch eindringenden Luftsauerstoff diffusionskontrolliert oxidiert. Nach 300 Tagen erreicht die oxidierte Schicht eine Tiefe von bis zu 200 µm, bis zu der die chemischen Modifikationen vollständig abklingen. Im Vergleich zur Alterung bei 120 °C sind die Alterungseffekte bei 60 °C schwach und entwickeln sich zeitlich und örtlich unterschiedlich. Alle Systeme altern wie bei 120 °C durch die Oxidation tertiärer Amine und durch Autoxidation von Methylengruppen in  $\alpha$ -Stellung zum Phenylenether und zum Stickstoff. Die Kinetik ist allerdings deutlich verlangsamt, und andere Reaktionsprodukte dominieren. In Systemen mit Aminüberschuss tragen bei 60 °C auch die Oxidation primärer und sekundärer Aminogruppen und ihre Weiterreaktion mit entstehenden Carbonylen deutlich zur Alterung bei, während diese Reaktionen bei 120 °C nicht ins Gewicht fallen. Dadurch hängen die Alterungseffekte bei 60 °C vom DETA-Gehalt ab, bei 120 °C nicht. Bei beiden Temperaturen laufen also dieselben Alterungsmechanismen ab, sie unterscheiden sich aber deutlich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit ihrer Kinetik und damit ihrer Ausprägung.

Die schwächeren chemischen Modifikationen in der oxidierten Schicht bei 60 °C führen nicht wie bei 120 °C zu einer irreversibel zweiphasigen Struktur, vielmehr zeigen alle Systeme im zweiten Heizlauf nur eine Glasstufe. Die chemischen Veränderungen und die erhöhte kooperative Beweglichkeit in der oxidierten Schicht führen aber in den hochvernetzten Systemen EP12 und EP14 zu einer Verbreiterung des Glasübergangs und seiner Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. In EP10 wird der Netzwerkabbau durch die Weitervernetzung überkompensiert, in EP18 halten sich beide die Waage.

Bei 60 °C tritt keine nachweisbare morphologische Strukturvergrößerung und -angleichung in der oxidierten Schicht wie bei 120 °C auf, da bei 60 °C sowohl der Bulk als auch die oxidierte Schicht verglast sind, so dass sich die Größenverteilung der harten Noduli und ihrer Abstände nicht deutlich ändert. Dennoch steigen auch bei 60 °C die mechanischen Kennwerte der Härten und des elastischen Moduls in der oxidierten Schicht an. Bei 60 °C tritt bereits vor der chemischen Alterung an der Oberfläche eine reversible Phasentrennung im gesamten Probenvolumen auf, die sich nur im ersten Heizlauf der DSC als Sekundärphase niederschlägt. Sie könnte auf eine hochdisperse Entmischung der weichen Matrix und der höher vernetzten Noduli zurückzuführen sein, die bei der niedrigen Alterungstemperatur eine stärkere Entmischungsneigung als bei 120 °C aufweisen sollten. Beide Alterungstemperaturen unterscheiden sich also stark in ihren morphologischen und strukturellen Auswirkungen.

Eine Veränderung der Alterungstemperatur wirkt sich in komplexer Weise auf die Kinetik der chemischen Alterungsmechanismen und auf die strukturellen, morphologischen und mechani-

schen Eigenschaften der entstehenden oxidierten Schicht aus. Da diese in der Regel unbekannt ist, lässt sich mit „beschleunigten Alterungstests“ bei erhöhter Temperatur das Alterungsverhalten bei Anwendungstemperatur nicht sicher vorhersagen.

Die Alterung RT-vernetzter Systeme bei 60 °C führt anfangs zu einer schnellen Weiterreaktion, so dass sich der EP-Umsatz und die Glasübergangstemperaturen von RT- und nachvernetzten Proben rasch annähern, wohingegen die chemischen Alterungsmechanismen langsamer ablaufen. Daher entwickeln sich die chemischen Alterungsmechanismen in beiden Vernetzungszuständen gleich. Dennoch führen der parallele Netzwerkauf- und abbau und die damit einhergehenden physikalisch und chemisch induzierten Strukturrelaxationen zu einem hochdynamischen, komplexen System, dessen praktische Eigenschaften sowie ihre zeitliche und örtliche Entwicklung sich kaum absehen lassen. RT-vernetzte Epoxide weichen also stark vom idealen Werkstoff mit zeitlich konstanten Eigenschaften ab. In der Praxis ist es daher sinnvoll, Epoxide kontrolliert und vollständig zu vernetzen, um ihren Einsatz mit definierten Bedingungen zu starten.

## 4.4 Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60)

### 4.4.1 Gravimetrie

Während der Alterung werden Bulkproben vom DSC-Typ mit verschiedenen DETA-Gehalten als Massenreferenzen gealtert und regelmäßig gewogen, um ihre Masseänderung als Folge von oxidativem Abbau oder der Aufnahme von Wasser zu verfolgen. Dazu wird ihre relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  während der Alterung bestimmt (s. Abschnitt 2.3.5) und als Funktion der Quadratwurzel der Alterungszeit  $\sqrt{t_{age}}$  dargestellt (s. Abschnitt 4.1.4.1).

Die relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  während der Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60) ist in Abbildung 4-28 dargestellt. Für alle Härtergehalte nimmt die Masse der Bulkproben deutlich zu. Sie nehmen also Wasser auf. Die Alterungsbedingungen sind demnach so feucht gewählt ( $\mu_{H_2O}^{FL} > \mu_{H_2O}^{EP}$ ), dass sich eine ausreichende Triebkraft für eine signifikante Wasseraufnahme ins Netzwerk einstellt.

Zu Beginn steigt die Masse schnell an. Ein konstanter Anstieg durch Ficksche Diffusion kann nicht nachgewiesen werden: Innerhalb von zwei Tagen wurde bereits zu viel Wasser aufgenommen. Allerdings erreicht die Wasseraufnahme auch nach 25 Tagen keine Sättigung, vielmehr steigt  $\Delta m_{rel}(\sqrt{t_{age}})$  annähernd linear weiter, statt sich asymptotisch einem Sättigungswert zu nähern. Es laufen folglich irreversible Prozesse ab, die eine Gleichgewichtseinstellung verhindern und die Wasseraufnahmefähigkeit des Netzwerks zunehmend erhöhen. Alle EP-Systeme zeigen also Nicht-Ficksche Wasseraufnahme.

Abhängig vom DETA-Gehalt unterscheidet sich die Wasseraufnahme deutlich: Sie nimmt mit dem DETA-Überschuss zu. EP10 und EP12 zeigen im nachvernetzten Zustand die gleiche

Wasseraufnahme. Die Wasseraufnahme korreliert also nicht nur mit der Netzwerkdichte, die in EP12 am höchsten ist, sondern hängt auch von der Anzahl der Aminogruppen ab. Sie können durch ihre Polarität und ihre Fähigkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen Wasser binden und seine Aufnahme dadurch begünstigen. Deshalb nimmt das lockerere Netzwerk von EP10 nicht mehr Wasser auf als das dichter vernetzte EP12. Nach 400 Tagen liegt der Massenzuwachs bei EP10 – EP14 bei 3,8 - 4,7 %.

Bei hohem DETA-Überschuss in EP18 beschleunigt sich die Wasseraufnahme nach 100 Tagen erneut und erreicht nach 150 Tagen ein Plateau bei 7,3 %. Offensichtlich läuft hier ein zusätzlicher Mechanismus ab, der in den anderen Systemen nicht beobachtet wird und der mit dem hohen Aminüberschuss zusammenhängt.

RT-vernetzte Proben nahe der Stöchiometrie (EP12, EP14) nehmen mehr Wasser auf als nachvernetzte Proben. Dies lässt sich auf ihr unvollständiges Netzwerk zu Alterungsbeginn zurückführen, das deutlich weitmaschiger ist als in nachvernetzten Proben. Außerdem enthalten RT-vernetzte Proben mehr hydrophile primäre und sekundäre Aminogruppen. EP10 und EP18 zeigen dagegen keinen Unterschied in der Wasseraufnahme zwischen RT- und nachvernetztem Bulk. Offensichtlich unterscheiden sich hier die Netzwerkdichte und der Gehalt an hydrophilen Gruppen nicht genug, um die Wasseraufnahme signifikant zu beeinflussen.

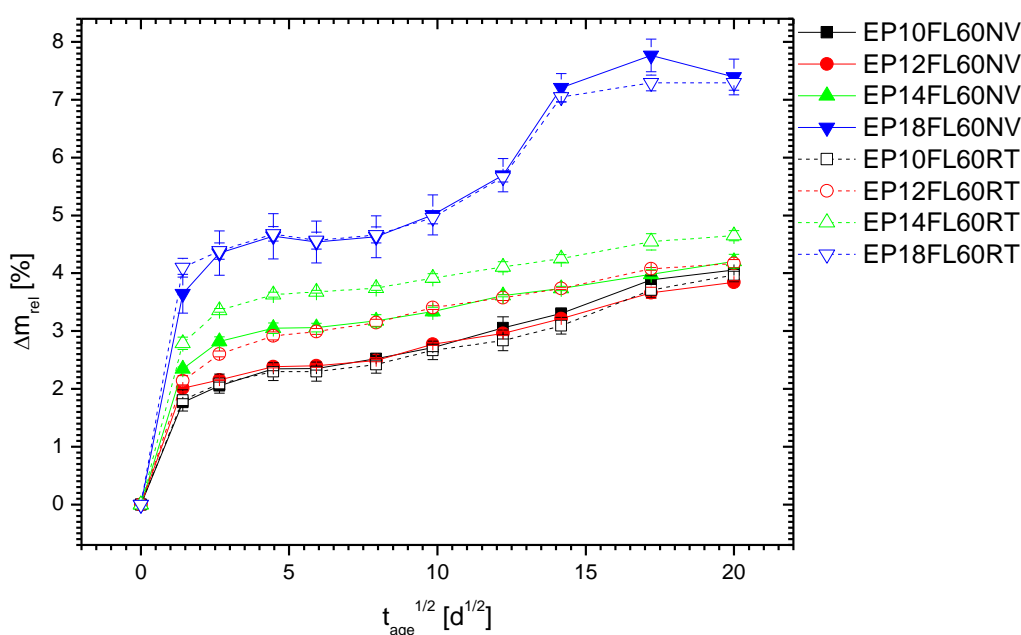


Abbildung 4-28. relative Massenänderung  $\Delta m_{rel}$  des EP-Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten während Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C als Funktion der Alterungszeit  $\sqrt{t_{age}}$

#### 4.4.2 IR-ATR-Mikrospektroskopie

Die chemische Struktur wurde während der Alterung bei 60 °C in feuchter Luft mit IR-ATR-Mikrospektroskopie untersucht. Dazu wurden zu ausgewählten Alterungszeiten Keilproben mikrotomiert und auf der präparierten Oberfläche abgerastert (s. Abschnitt 2.2). Die laterale

Messposition  $l$  und der mit Weißlichtinterferometrie bestimmte Schnittwinkel  $\alpha$  bestimmen die Tiefe  $z = l \cdot \sin \alpha$  unter der ursprünglichen Oberfläche.

#### 4.4.2.1 Weiterreaktion

Abbildung 4-29 zeigt Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes für RT- und nachvernetzte Proben während der Alterung bei 60 °C in feuchter Luft. Der mittlere spektroskopische EP-Umsatz über das gesamte Tiefenprofil ist in Abbildung 4-30 als Funktion der Alterungszeit dargestellt.

Die während der RT-Vernetzung chemisch eingefrorenen Systeme vernetzen zu Beginn der Alterung unter dem Einfluss des eingedrungenen Wassers schneller und weiter als in getrockneter Luft. Nach 50 Tagen erreicht sie in Systemen mit Härterüberschuss (EP14 – EP18) bereits vollständigen Umsatz, im stöchiometrischen EP12 nach 100 Tagen. In diesen Systemen nimmt der EP-Umsatz über das gesamte Probenvolumen gleichmäßig zu. Die Vernetzung schreitet also auf Mikrometerskala homogen fort, obwohl die Wasseraufnahme noch nicht abgeschlossen ist (s. Abschnitt 4.4.1). Die Beschleunigung der Vernetzung setzt also keine vollständige Wasseraufnahme voraus.

Nachvernetzte Proben von EP14 und EP18 zeigen spektroskopisch keine weitere Umsatzentwicklung, nur im stöchiometrischen EP12 lässt sich während 100 Tagen eine leichte Weiterreaktion erkennen. Wasser begünstigt folglich die Addition von verbliebenen sekundären Aminen oder von Hydroxylgruppen an die noch nicht geöffneten Oxiranringe.

RT- und nachvernetzte EP10-Proben erreichen trotz des Härtermangels bereits nach 50 Tagen einen Umsatz von 90 %. Sie reagieren also schneller und weiter als in getrockneter Luft. Dies lässt sich auf die Plastifizierung des Netzwerks und die katalytische Wirkung des aufgenommenen Wassers auf die Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe zu Ethergruppen zurückführen, die Netzwerkknoten 2. Art bildet (s. Abschnitt 3.1.1). Im weiteren Verlauf steigt der EP-Umsatz im EP10-Bulk langsam weiter und erreicht nach 300 Tagen etwa 96 %. In Oberflächennähe dagegen nimmt er von Beginn an stärker zu und erreicht schon nach 50 Tagen 100 %. Ein solcher Gradient wurde auch während der Alterung von EP10 in getrockneter Luft bei 60 °C beobachtet (s. Abschnitt 4.3.2.1). Er lässt sich zum Teil durch einen Verlust von monomerem DGEBA erklären, das zur Oberfläche diffundieren und dort abdampfen kann. Zusätzlich können während der Alterung volatile Netzwerkbruchstücke, die Oxiranringe enthalten, entstehen und aus der oberflächennahen Zone verdampfen. Dieser Verlust an Oxiranringen lässt den EP-Umsatz scheinbar ansteigen. Diese Interpretation wird dadurch unterstützt, dass kalorimetrisch nach 50 Tagen keine weitere Zunahme der primären Glasübergangstemperatur festgestellt wird (s. Abschnitt 4.4.3.1).

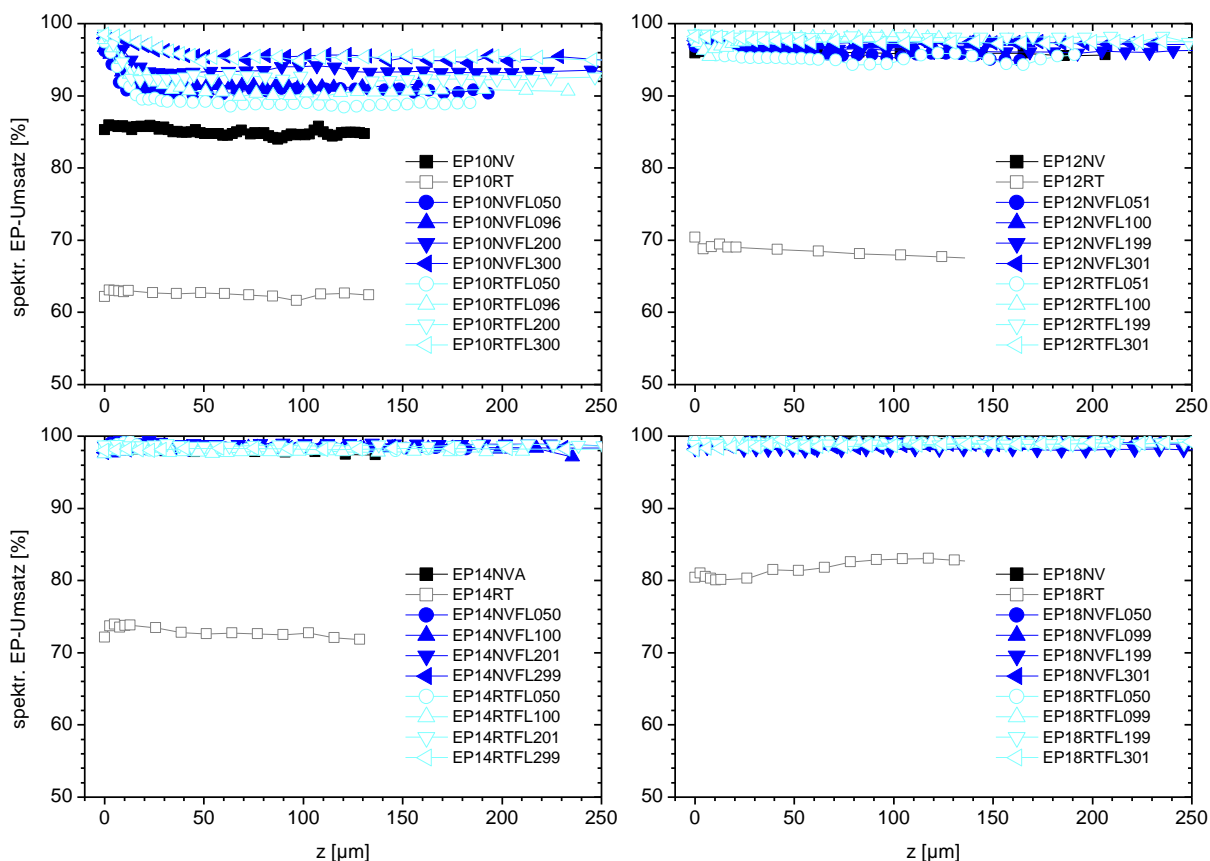


Abbildung 4-29. Spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von RT- und nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60)

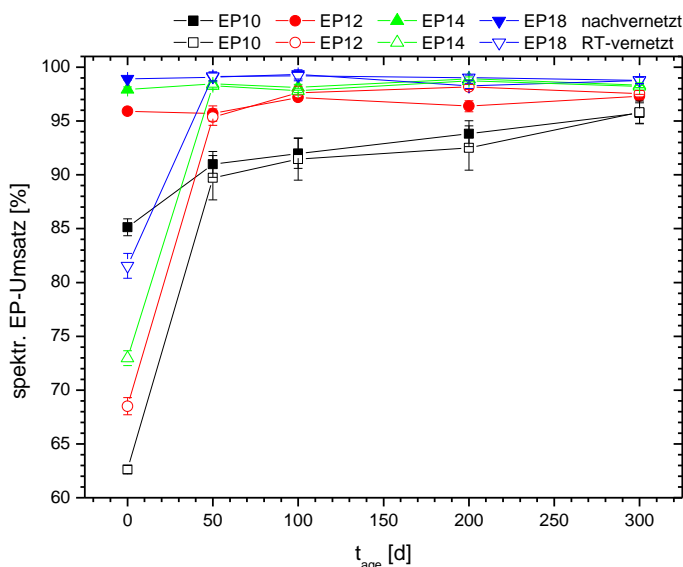


Abbildung 4-30. Mittlerer spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von RT- und nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Alterungszeit  $t_{age}$  während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60)

#### 4.4.2.2 Nachvernetzter EP-Bulk

In Abbildung 4-31 sind parallel verschobene  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (TL60) an der Probenoberfläche und bei  $z = 350 \mu\text{m}$  (Bulk) dargestellt. Die Spektren aller Messpositionen finden sich in Abbildung 9-14 in Anhang 9.2. Abbildung 4-32 zeigt die Tiefenprofile ausgewählter Banden. Anhang 9.3 gibt eine Übersicht über die zeitliche Entwicklung der Profile aller Banden.

In den beiden Abbildungen zeigen sich die folgenden spektralen Veränderungen, die in der Regel an der Oberfläche am stärksten sind und ins Volumen hinein abklingen:

Die OH-/NH-Bande nimmt während der Alterung in EP10 und EP12 zur Oberfläche hin etwas zu, insbesondere im NH-Bereich bei niedrigeren Wellenzahlen. Dadurch verschiebt sich ihr Maximum leicht nach rechts. In EP14 ist keine Änderung erkennbar, in EP18 dagegen eine oberflächennahe Abnahme der rechten Flanke. Der Effekt kehrt sich also mit dem DETA-Gehalt um.

Im C-H-Streckschwingungsbereich nehmen die Banden bei  $2930 \text{ cm}^{-1}$  und  $2870 \text{ cm}^{-1}$  nur in EP18 leicht über etwa  $50 \mu\text{m}$  ab, die Bande bei  $2830 \text{ cm}^{-1}$  sinkt in EP12 – EP18 mit steigendem Amingehalt zunehmend stark über etwa  $100 \mu\text{m}$ . Im Vergleich mit TL60 sind diese Veränderungen in FL60 etwas stärker.

In FL60 entsteht weder bei  $1735 \text{ cm}^{-1}$  (TL120) noch bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$  (TL60) eine deutlich ausgeprägte Bande. Der leichte Anstieg der normierten Bandenhöhe (Abbildung 4-32) wird nicht durch die Spektren (Abbildung 4-31) bestätigt. Er wird vielmehr durch ein gewisses Übersprechen der Bande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  und den schwachen Rückgang der Referenzbande  $I_{1510}$  (s. Abbildung 9-16) an der Oberfläche verursacht. In feuchter Luft entstehen also im Unterschied zur Alterung unter trockenen Bedingungen kaum stabile Carbonyle.

Die Bande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  wird in EP10 nicht nachgewiesen. In EP12 – EP18 steigen mit zunehmendem DETA-Gehalt ihre Höhe und ihre Breite ( $50 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ ). In EP14 bzw. EP18 entstehen Maxima in einer Tiefe von  $20 \mu\text{m}$  bzw.  $50 \mu\text{m}$ . Sie deuten auf einen Abbau oder einen Verlust der Spezies hin. Im Vergleich zu TL60 sind die Gradienten in FL60 schwächer und schmaler.

$1600 \text{ cm}^{-1}$  dagegen ist in FL60 stärker ausgeprägt als in TL60. Sie ist bereits in EP10 über  $50 \mu\text{m}$  nachweisbar. In EP12 – EP14 nehmen mit steigendem DETA-Gehalt die Höhe und Breite ( $50 \mu\text{m} - 150 \mu\text{m}$ ) des Gradienten zu. EP18 erreicht in FL60 nach 300 d deutlich höhere Werte an der Oberfläche als in TL60 und sogar als in TL120 (200 d). Wasser beschleunigt also die Entstehung der absorbierenden Spezies.

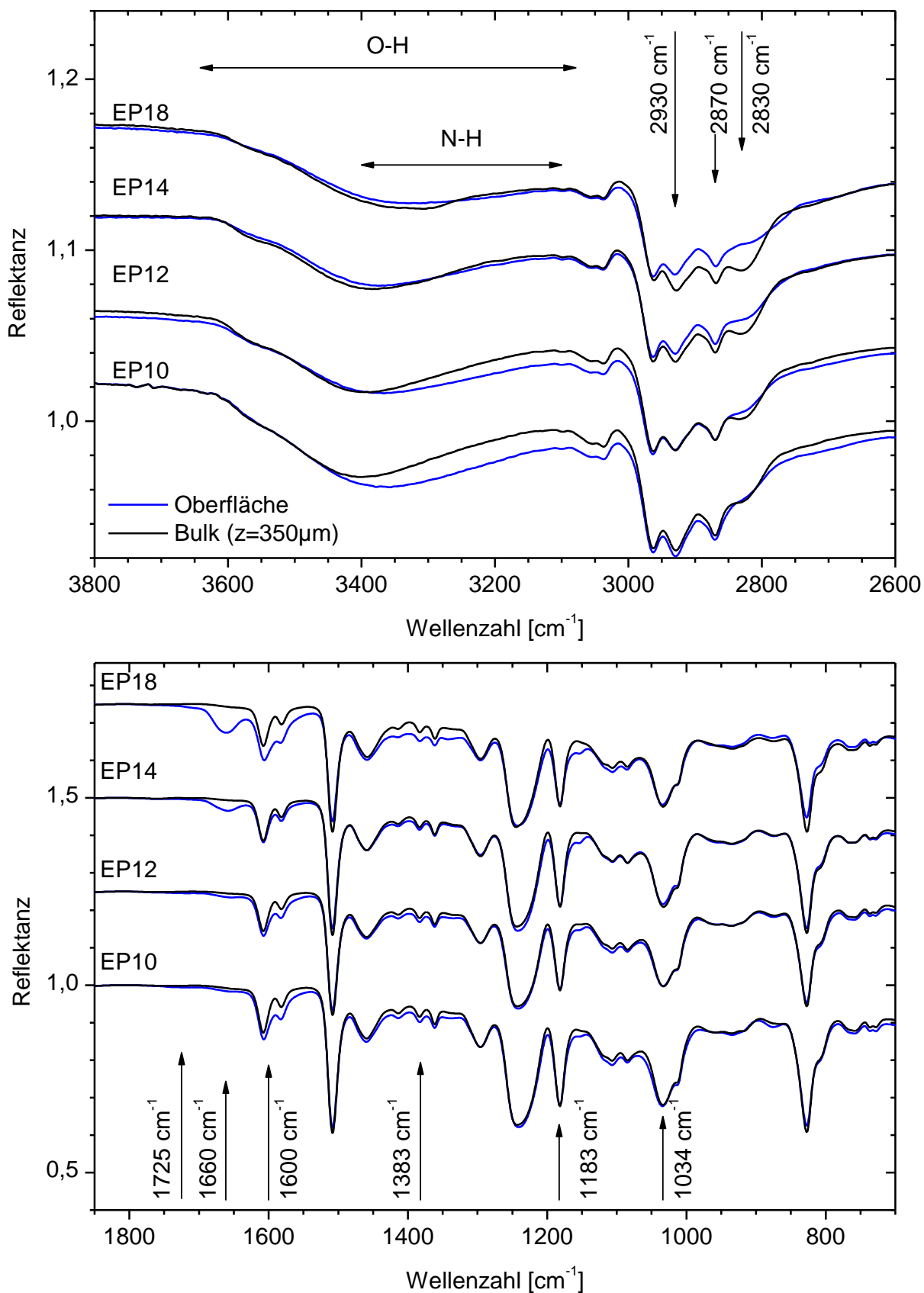


Abbildung 4-31.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) an der Probenoberfläche und bei  $z = 350 \mu\text{m}$  (Bulk)

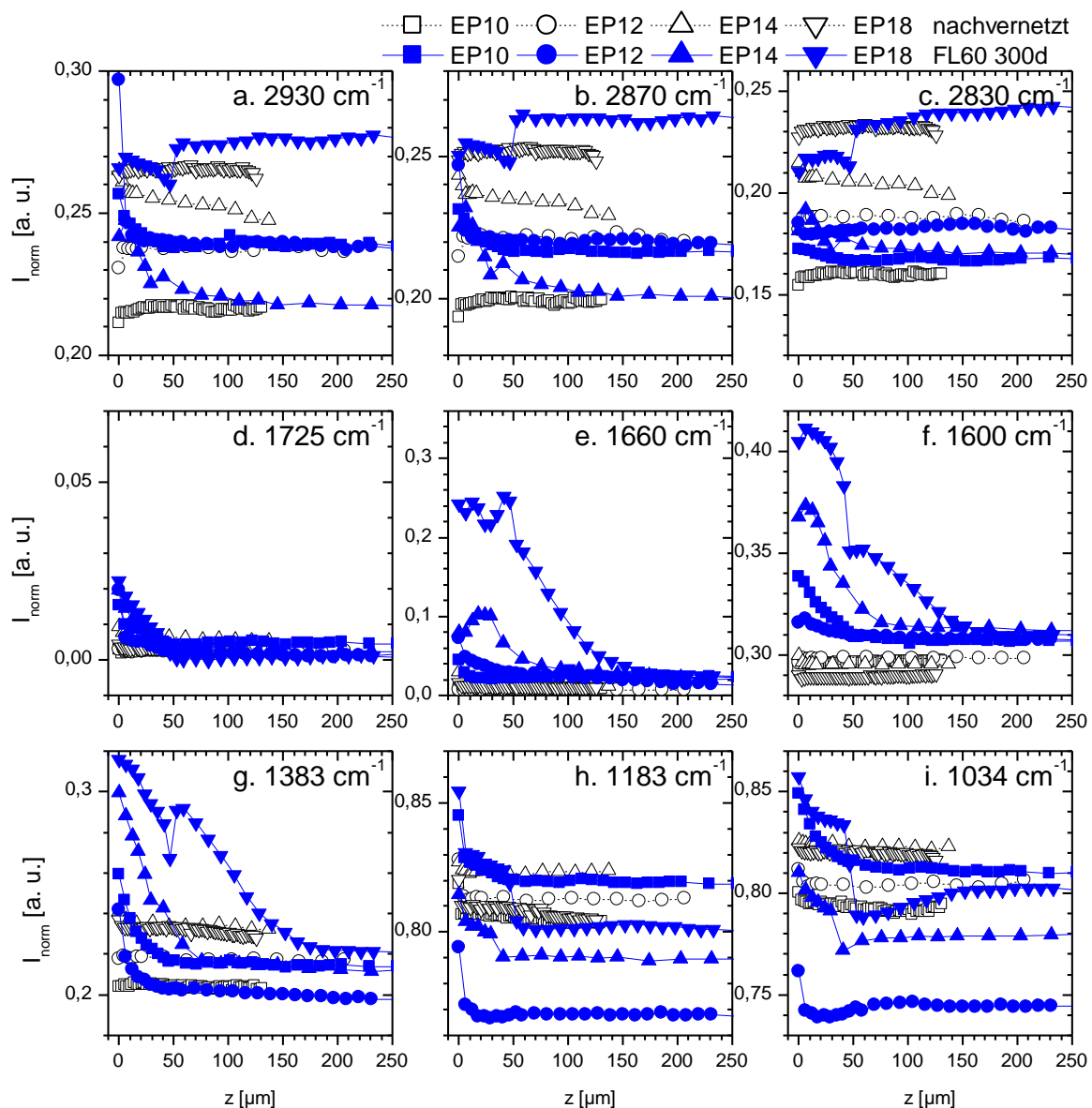


Abbildung 4-32. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach der Nachvernetzung und nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60)

1383  $\text{cm}^{-1}$  verhält sich in FL60 ähnlich wie in TL60. In EP10 bleibt die Bande auf einen schmalen Oberflächenbereich von 20  $\mu\text{m}$  beschränkt. Mit dem DETA-Gehalt steigt die Breite auf etwa 150  $\mu\text{m}$  in EP18, während die Höhe nur in EP18 etwas über denen der anderen DETA-Gehalte liegt.

Die Banden bei 1183  $\text{cm}^{-1}$  und 1034  $\text{cm}^{-1}$  schließlich ändern sich nicht signifikant. Ihre leichten Gradienten werden nicht durch die Spektren bestätigt, sondern decken sich mit der leichten Abnahme der Referenzbande  $I_{1510}$ .

Die spektralen Veränderungen bei 60 °C in feuchter Luft sind wie unter trockenen Bedingungen an der Oberfläche am stärksten und reichen vergleichbar weit ins Polymer. Die Intensi-



tätsänderungen in TL60 und FL60 liegen auch in der gleichen Größenordnung und hängen beide vom DETA-Gehalt ab. Allerdings beeinflusst Wasser die Entwicklung einiger Banden deutlich:  $1725\text{ cm}^{-1}$  und  $1183\text{ cm}^{-1}$  fehlen unter feuchten Bedingungen,  $1660\text{ cm}^{-1}$  ist schwächer,  $1600\text{ cm}^{-1}$  dagegen deutlich stärker als in getrockneter Luft. Dies deutet darauf hin, dass bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  qualitativ dieselben Mechanismen ablaufen, die aber in ihrer quantitativen Ausprägung vom Wassergehalt abhängen.

#### 4.4.2.3 RT-vernetzter EP-Bulk

Abbildung 9-15 zeigt  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe z. Gegenüber  $\mu$ -ATR-Spektren gleich gealterter nachvernetzter Proben (s. Abbildung 9-14) sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Anhand der Abbildungen in Anhang 9.3 lässt sich die zeitliche und örtliche Entwicklung der normierten Intensitäten aller Banden in RT- und nachvernetzten Proben vergleichen. Auch die Tiefenprofile RT- und nachvernetzter Proben entwickeln sich zeitlich und örtlich gleich, ihre Alterung unterscheidet sich nicht. Dies ist auch bei der Alterung in getrockneter Luft (TL60) der Fall (s. Abschnitt 4.3.2.3).

Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch die Weiterreaktion während der Alterung die Netzwerkzustände von RT- und nachvernetzten Proben zunehmend angleichen (s. Abschnitt 4.4.2.1). Die Weiterreaktion verläuft in feuchter Luft unter dem plastifizierenden und katalytischen Einfluss des aufgenommenen Wassers noch schneller als in getrockneter Luft. Die Alterung verläuft dagegen vergleichsweise langsam. Dies führt dazu, dass sich die Entwicklung der chemischen Alterung zwischen RT- und nachvernetzten Proben auch in feuchter Luft nicht signifikant unterscheidet.

#### 4.4.2.4 Alterungsmechanismen in feuchter Luft

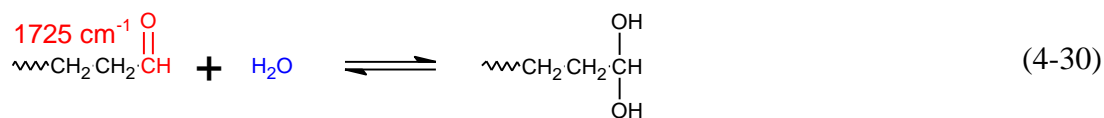
In feuchter Luft bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  hängen die spektralen Veränderungen wie in getrockneter Luft vom DETA-Gehalt ab, betreffen dieselben Banden und sind generell ähnlich stark. Insbesondere klingen alle Modifikationen über eine Tiefe von etwa  $150\text{ }\mu\text{m}$  vollständig ab. Hydrolytische Reaktionen wie die Spaltung schwacher kovalenter Bindungen wie der Etherbrücke [206] laufen also nicht ab, denn sie müssten das gesamte Probenvolumen betreffen, da die Wasseraufnahme deutlich schneller als die chemische Alterung abläuft. Vielmehr sind die oberflächennahen Veränderungen wie in getrockneter Luft auf eine diffusionskontrollierte Oxidation durch Luftsauerstoff zurückzuführen. Einige Bandenintensitäten unterscheiden sich aber deutlich. Bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  laufen in getrockneter und feuchter Luft demnach qualitativ dieselben Mechanismen ab, ihre quantitative Ausprägung wird aber vom Wassergehalt beeinflusst. Dies kann mehrere Gründe haben.

Einerseits plastifiziert Wasser das steife Epoxidnetzwerk, so dass die makromolekulare Beweglichkeit erhöht und dadurch alle Diffusionsprozesse erleichtert werden. Dies kann die

diffusionskontrollierte Oxidation und die Gleichgewichtseinstellung beschleunigen. Andererseits lagert sich Wasser bevorzugt an polaren Gruppen wie Aminen an. Dadurch werden sie von Reaktionspartnern abgeschirmt und schwache Basen wie Amine teilweise protoniert. Beides behindert ihre Oxidation. Schließlich ist Wasser an den Reaktionen (4-26) - (4-29) direkt beteiligt, so dass die Gleichgewichtslagen vom Wassergehalt im Netzwerk abhängen.

So begünstigt Wasser die Bandenentwicklung bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  bei Aminüberschuss. Dies kann nicht nur auf eine partielle Protonierung primärer und sekundärer Amine zurückzuführen sein, die in diesem Wellenzahlbereich verstärkt absorbieren würden, da sie im gesamten Probenvolumen gleichermaßen stattfinden müsste. Vielmehr könnte Wasser beim Zerfall von Hydroxylaminen nach (4-27) die Bildung von primären Aminen ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) auf Kosten des Imins ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) fördern, da Wasser im Gleichgewicht auf der Seite des Imins steht. Die gebildeten primären Amine könnten zusätzlich protoniert werden und dadurch stärker absorbieren. Dies würde die stärkere Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  unter feuchten Bedingungen erklären.

Dagegen ist in Feuchte die Bande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  deutlich schwächer als in getrockneter Luft. Einerseits können unter Wassereinfluss weniger Carbonyle entstehen. So kann erstens eine partielle Protonierung von sekundären und tertiären Aminen ihre Oxidation und damit die Produktion von Carbonylen nach (4-26) und (4-27) behindern. Zweitens können bereits gebildete Carbonyle in Feuchte wegen der erhöhten molekularen Beweglichkeit schneller weiterreagieren. Hier kommen einerseits die Reaktionen mit primären bzw. sekundären Aminen nach (4-28) bzw. (4-29) in Frage, bei denen Imine bzw. Enamine entstehen. Zwar wird dabei auch Wasser abgespalten, was der Reaktion in Feuchte eigentlich entgegenwirken müsste. Tatsächlich könnte die leichtere Diffusion der Reaktionspartner aufgrund der Plastifizierung durch Wasser die Reaktionen aber erst ermöglichen. Drittens können gebildete Aldehyde auch direkt mit Wasser<sup>24</sup> zu Aldehydhydraten (geminale Diole) reagieren [210]:



Die Gleichgewichtslage hängt von den Substituenten ab, an denen die Carbonylgruppe hängt. Alkylgruppen stabilisieren das Carbonyl wegen ihrer elektronenschiebenden Wirkung und destabilisieren das geminale Diol, da sie sterische Wechselwirkungen eingehen [210]. Folglich werden Ketone kaum hydratisiert (Aceton: 0,2 % Umsatz), während bei Aldehyden das Gleichgewicht etwa in der Mitte liegt (Acetaldehyd: 58 % Umsatz) [210].

Die Maxima in den Tiefenprofilen von  $1660$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  entsprechen Maxima in der Konzentration der absorbierenden Spezies, die auf einen Konkurrenzprozess zur Bildung zurückzuführen sind. Die Abreicherung kann einerseits durch eine Weiterreaktion der Spezies in

<sup>24</sup> Da  $\text{H}_2\text{O}$  ein schlechtes Nukleophil ist, verläuft die Addition an Carbonyle langsam. Sie lässt sich aber durch katalytisch wirkende Säuren oder Basen beschleunigen.

Oberflächennähe bedingt sein, die durch Wasser begünstigt wird. Primäre Amine ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) könnten beispielweise mit Carbonylen ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) weiterreagieren, die nur in Oberflächennähe nachgewiesen werden. Eine eindeutige Zuordnung ist aber wegen der Vielzahl an Produkten und Reaktionspfaden nicht möglich. Andererseits ist auch denkbar, dass die Abreicherung nicht durch eine Weiterreaktion, sondern den Verlust der absorbierenden Spezies hervorgerufen wird. Im plastifizierten Netzwerk können kleine Fragmente leichter zur Oberfläche diffundieren und dort abdampfen als unter trockenen Bedingungen, wo keine Abreicherung beobachtet wird. Tatsächlich wurden mit Elektrospray-Ionisation (ESI) solch kleine Netzwerkbruchstücke nach der Immersion des vollvernetzten Systems DGEBA-DETA 100 : 14 bei  $60\text{ °C}$  im Wasserbad nachgewiesen [202].

### 4.4.3 Kalorimetrie

Während der Alterung in feuchter Luft bei  $60\text{ °C}$  wurden strukturelle Veränderungen wie Plastifizierung durch aufgenommenes Wasser, physikalische Alterung, Phasentrennung oder Weiterreaktion kalorimetrisch untersucht. Auch chemische Veränderungen schlagen sich in den integralen DSC-Messungen nieder, wenn der Anteil des veränderten Netzwerks am Probenvolumen groß genug ist.

#### 4.4.3.1 Nachvernetzter EP-Bulk

Abbildung 4-33 zeigt links repräsentative DSC-Wärmestromkurven des nachvernetzten Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten zu ausgewählten Zeiten während der Alterung in feuchter Luft bei  $60\text{ °C}$  (FL60). Rechts sind die entsprechenden Temperaturen der Glasübergänge ( $T_{g,onset}$ ,  $T_{g,end}$  und  $T_g$ ) und Enthalpierreaxationen ( $T_{onset}$  und  $T_{max}$ ) gegen die Alterungszeit aufgetragen. Sie sind mit weiteren Indices für die Heizlaufnummer und die Reihenfolge ihres Auftretens versehen.

Im stöchiometrischen Bulk **EP12** ist bereits nach zwei Tagen der Enthalpierreaxationspeak vollständig verschwunden, der die Strukturrelaxation aufgrund der chemischen Verglasung während der Nachvernetzung widerspiegelt. Gleichzeitig sinkt der primäre Glasübergang auf  $T_{g11} = 114,0\text{ °C}$ . Zu diesem Zeitpunkt hat der Bulk bereits 2,0 Masse-% an Wasser aufgenommen (s. Abbildung 4-28). Es plastifiziert das Netzwerk und beschleunigt das Auflösen der nahgeordneten Bereiche, die nach der chemischen Verglasung während der Nachvernetzung entstanden sind. Im weiteren Alterungsverlauf sinkt  $T_{g11}$  nur noch leicht auf  $111,4\text{ °C}$  nach 300 Tagen, während die Wasseraufnahme auf 3,8 Masse-% ansteigt. Es ist also keine Sättigung des Netzwerks nötig, um es vollständig zu plastifizieren.

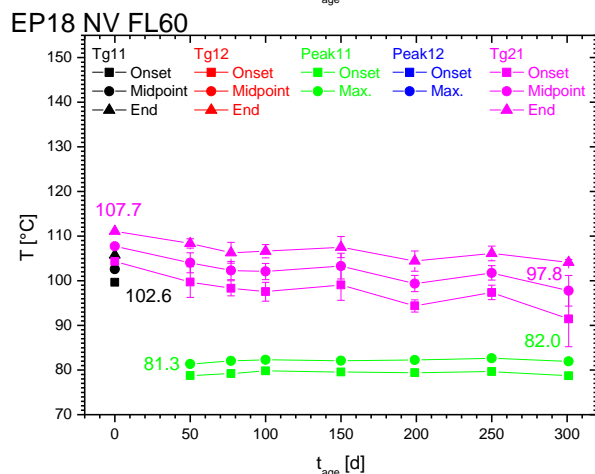
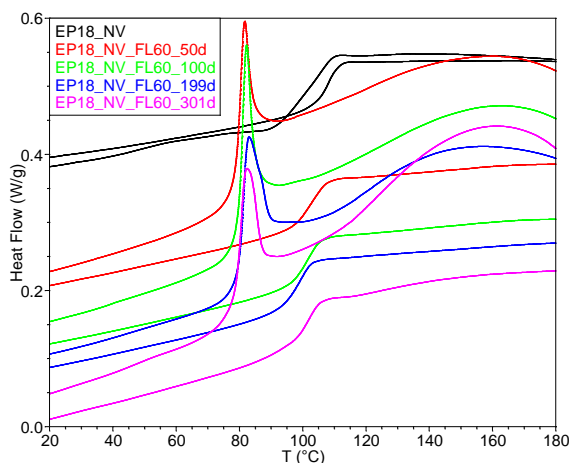
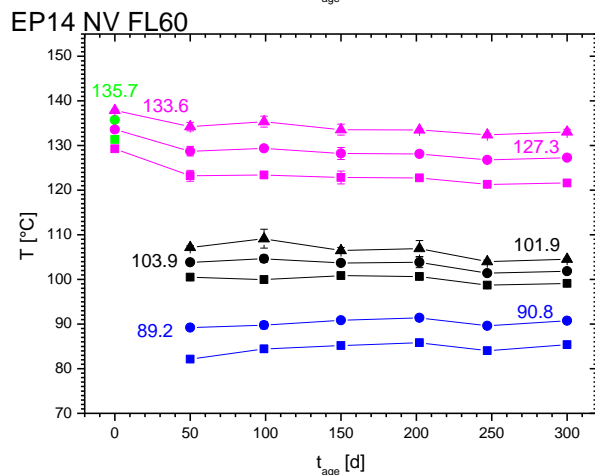
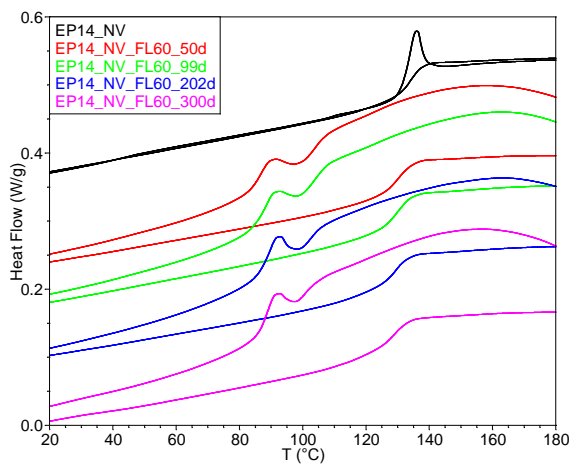
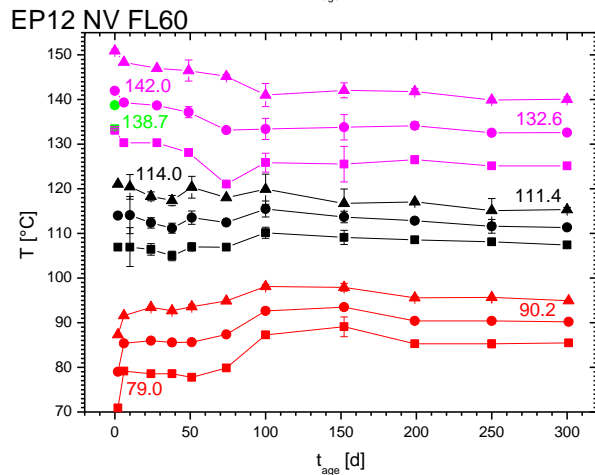
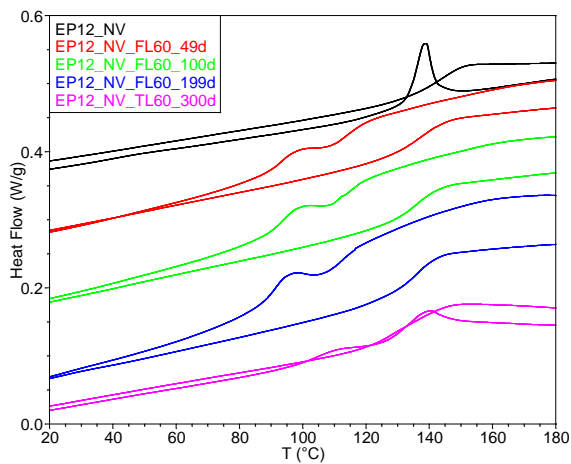
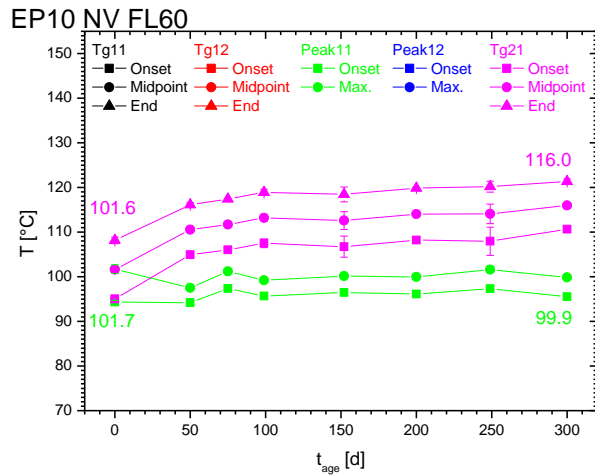
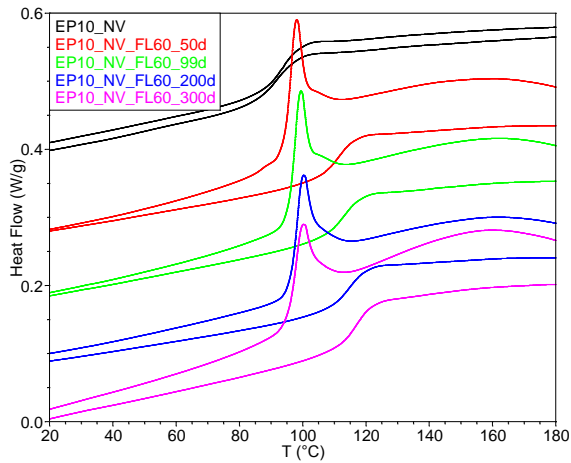


Abbildung 4-33. DSC am nachvernetzten Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpierrelexationen (rechts)

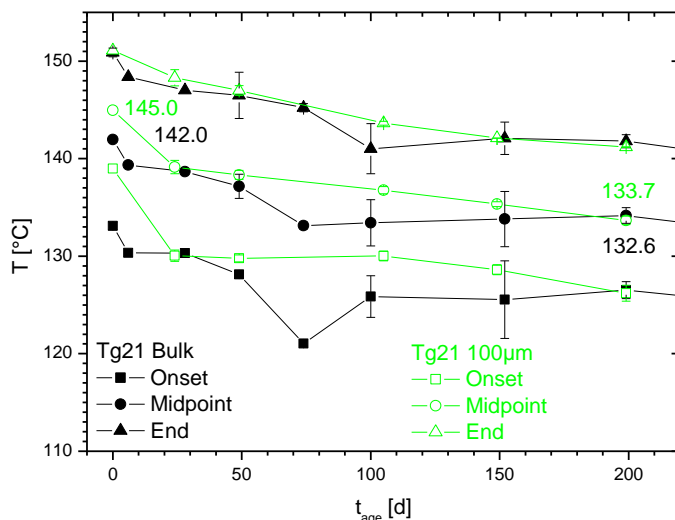


Abbildung 4-34. DSC am nachvernetzten EP12-Bulk und an 100 µm dicken Filmen während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60): Auswertung der Glasübergänge während des 2. Heizlaufs

Ebenfalls nach zwei Tagen zeigt sich bereits eine sekundäre Glasstufe, die mit der Alterung wächst und deren  $T_{g12}$  von 79,0 °C auf 90,2 °C zunimmt. Nach 100 Tagen bildet die Sekundärphase einen leichten Enthalpierrelexationspeak aus, der auf eine erhöhte Packungsdichte in der Sekundärphase des Netzwerks zurückzuführen ist. Das frühe Auftreten der Phasenseparation kann nicht durch die langsamere chemische Alterung in der Oberflächenzone (s. Abschnitt 4.4.2) erklärt werden. Vielmehr beschleunigt die Plastifizierung durch Wasser die feindisperse Entmischung, die auch in trockener Luft beobachtet wird, dort allerdings erst nach 25 Tagen (s. Abschnitt 4.3.3.1).

Ab etwa 150 °C weichen die Wärmestromkurven aller Proben leicht nach unten ab. Hier ist die endotherme Verdampfung des aufgenommenen Wassers sichtbar.

Im zweiten Heizlauf erreicht  $T_{g21}$  zunächst den Wert des nachvernetzten Bulks. Die Plastifizierung durch aufgenommenes Wasser wird also durch das Aufheizen rückgängig gemacht. Folglich wird die Probe im ersten Heizlauf praktisch vollständig rückgetrocknet. Zudem ist im zweiten Heizlauf nur noch ein recht breiter Glasübergang messbar. Also wird das Netzwerk durch Aufheizen in den viskoelastischen Zustand homogenisiert, die Phasentrennung ist reversibel. Innerhalb von 300 Tagen sinkt  $T_{g2}$  kontinuierlich um 9,4 K, etwa so stark wie unter trockenen Bedingungen bei 60 °C (s. Abschnitt 4.3.3.1). Die Beweglichkeit im Netzwerk nimmt also zu, obwohl IR-spektroskopisch eine Weiterreaktion festgestellt wurde (s. Abschnitt 4.4.2.1). Dies lässt sich nur durch Kettenbrüche erklären, die das Netzwerk lockern.

Übereinstimmend wurde IR-spektroskopisch die Bildung einer oxidierten Oberflächenschicht nachgewiesen (s. Abschnitt 4.4.2). Die vergleichbar starke  $T_{g21}$ -Abnahme bei 60 °C unter trockenen und feuchten Bedingungen ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Verfügbarkeit von Wasser die ablaufenden Mechanismen nicht grundsätzlich verändert, sondern lediglich ihre Ausprägung und Gleichgewichtslagen beeinflusst.

In etwa 100 µm dicken, freitragenden Filmen aus nachvernetztem EP12 sinkt  $T_{g21}$  während der Alterung allerdings nicht schneller als im Bulk, sondern synchron (s. Abbildung 4-34). Diese Filme liefern also keinen weiteren Hinweis darauf, dass in feuchter Luft die kooperative Beweglichkeit wie in getrockneter Luft nur in einer oxidierten Schicht ansteigt.

**EP14** zeigt wie in getrockneter Luft ein mit EP12 vergleichbares Alterungsverhalten in feuchter Luft (s. Abbildung 4-33). Wegen des Aminüberschusses liegen die Glasübergänge aber etwas tiefer. Auch bildet die reversibel ausgeschiedene Sekundärphase von Beginn an einen Enthalpieretardationspeak. Sie altert also stärker physikalisch als im stöchiometrischen Bulk. Die Endtemperaturen liegen aber kaum auseinander, werden also maßgeblich von der Alterungstemperatur bestimmt. Ab 150 °C verdampft das aufgenommene Wasser, die Wärmestromkurven des ersten Heizlaufs weichen nach unten zu endothermen Werten ab. Im zweiten Heizlauf sinkt  $T_{g21}$  des rückgetrockneten, einphasigen Netzwerks innerhalb von 300 Tagen um 6,3 K. Dies weist wieder auf die chemische Degradation des Netzwerks hin, die den Effekt der leichten Weitervernetzung (s. Abschnitt 4.4.2.1) überkompensiert.

**EP18** wird ebenfalls durch aufgenommenes Wasser plastifiziert und zeigt nach 50 Tagen einen großen Enthalpieretardationspeak bei 81,3 °C, dessen Position sich im weiteren Alterungsverlauf nicht ändert. Er ist auf die physikalische Alterung des Netzwerks zurückzuführen, die durch die geringe Differenz zwischen Alterungs- und Glasübergangstemperatur begünstigt wird. Im zweiten Heizlauf sinkt  $T_{g21}$  trotz der leichten Weitervernetzung (s. Abschnitt 4.4.2.1) innerhalb von 300 Tagen um 9,9 K, weil das Netzwerk chemisch altert.

**EP10** bildet nach 50 Tagen ebenfalls einen Enthalpieretardationspeak aus, der aber nicht tiefer liegt als  $T_g$  des nachvernetzten Bulks, obwohl das Netzwerk bereits 1,4 Masse-% Wasser aufgenommen hat. Der Grund wird im zweiten Heizlauf deutlich:  $T_{g21}$  steigt zunächst schnell, dann nur noch langsam an und erreicht nach 300 Tagen 116,0 K. Das System vernetzt also deutlich weiter (vgl. Abschnitt 4.4.2.1). Der Netzwerkaufbau gleicht die plastifizierende Wirkung des Wassers aus, so dass  $T_{max1}$  konstant bleibt. Im Vergleich zur Alterung in getrockneter Luft steigt  $T_{g21}$  in feuchter Luft stärker an. Es ist bekannt, dass Wasser die Öffnung des Oxiranrings erleichtert (s. Abschnitt 3.1.1). Die erhöhte Beweglichkeit begünstigt zudem das Zusammentreffen reaktiver Gruppen. Das aufgenommene Wasser katalysiert also die Bildung von Netzwerkknoten zweiter Art.

#### 4.4.3.2 RT-vernetzter EP-Bulk

In Abbildung 4-35 sind links repräsentative DSC-Wärmestromkurven des RT-vernetzten Bulks mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in feuchter Luft bei 60 °C und rechts die entsprechenden Temperaturlagen der Glasübergänge und Enthalpielaxationen dargestellt.

Der bei Raumtemperatur chemisch verglaste Bulk (EP10 – E18) vernetzt unter dem Einfluss der erhöhten Alterungstemperatur und des eindringenden Wassers rasch weiter. Sein Enthalpietardationspeak nimmt dabei ab und ist nach 50 Tagen zu Temperaturen über 80 °C verschoben. Auch der anschließende Nachvernetzungspeak wird in EP12 und EP14 deutlich kleiner, in EP10 und EP18 verschwindet er komplett. Diese Systeme vernetzen also innerhalb von 50 Tagen vollständig. Ab Temperaturen von etwa 150 °C weichen die Wärmestromkurven aller Proben zu niedrigeren, endothermen Werten ab – das aufgenommene Wasser verdampft. In allen Systemen sind im ersten Heizlauf im weiteren Verlauf der Alterung keine zeitlichen Veränderungen erkennbar.

Die Wärmestromkurven des ersten Heizlaufs sind also im Wesentlichen unabhängig vom Härtergehalt und werden von der Weiterreaktion während der Alterung, der Nachvernetzung während des Heizlaufs und dem Verdampfen des aufgenommenen Wassers bestimmt.

Im zweiten Heizlauf ähneln die Wärmestromkurven der nunmehr rückgetrockneten Netzwerke denen von nachvernetzten Proben: In EP12, EP14 und EP18 sinkt  $T_{g21}$  innerhalb von 300 Tagen um 4,8 K - 11,8 K. Dies ist auf den chemischen Abbau des Netzwerks zurückzuführen. EP10 bildet weitere Netzwerkknoten zweiter Art und erreicht mit 115,8 K denselben  $T_{g2}$ -Wert wie der nachvernetzte Bulk, so dass in EP10 die Weiterreaktion den Netzwerkkabbau durch die Alterung überkompensiert.

RT-vernetzte Proben unterscheiden sich in der DSC hinsichtlich ihres Alterungsverhaltens folglich nicht wesentlich von nachvernetzten Proben. Dies ist auf die schnelle Weiterreaktion zu Beginn der Alterung zurückzuführen, die für vergleichbare Netzwerke sorgt.

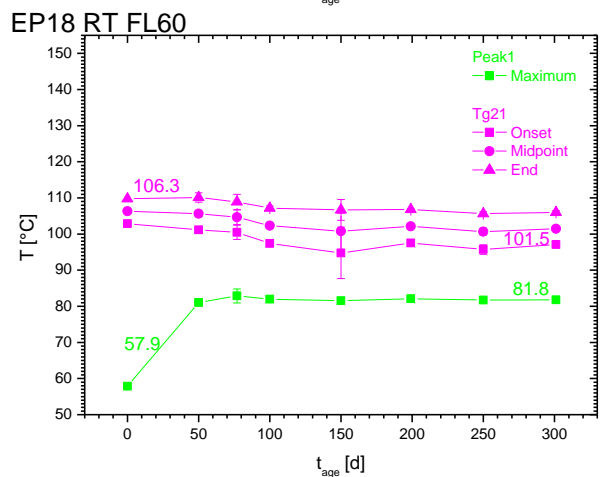
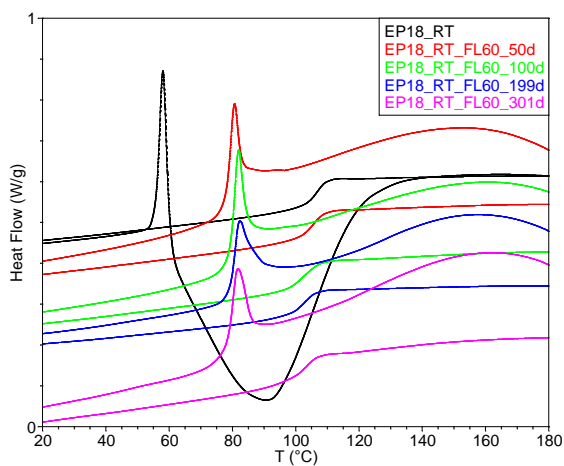
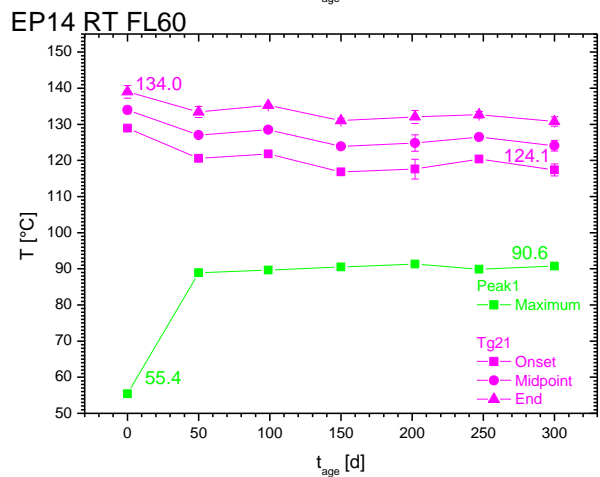
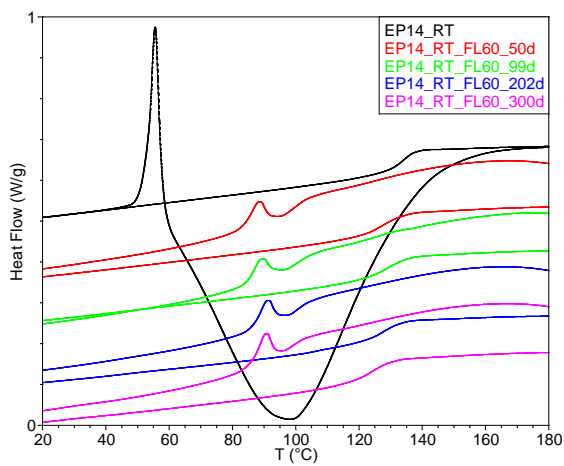
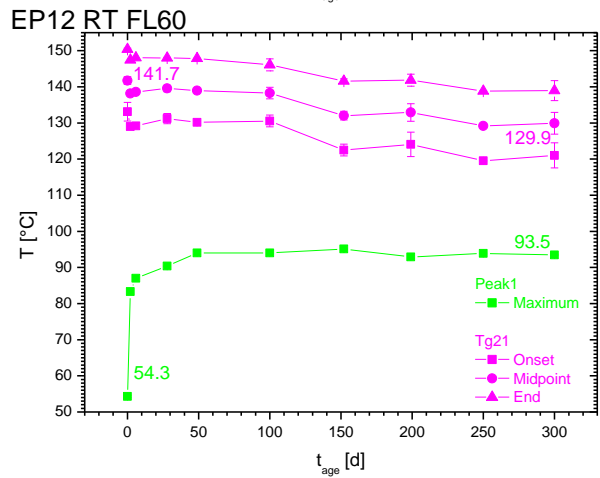
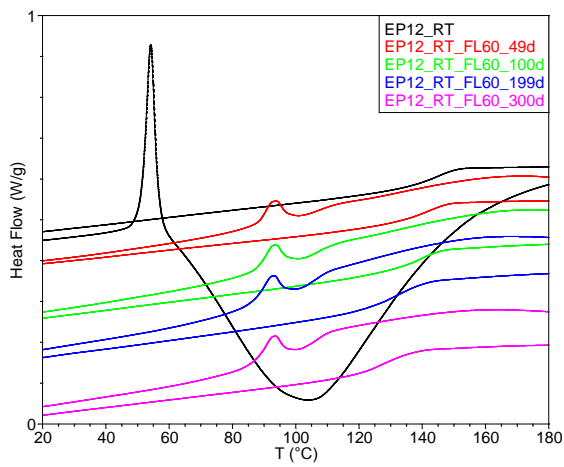
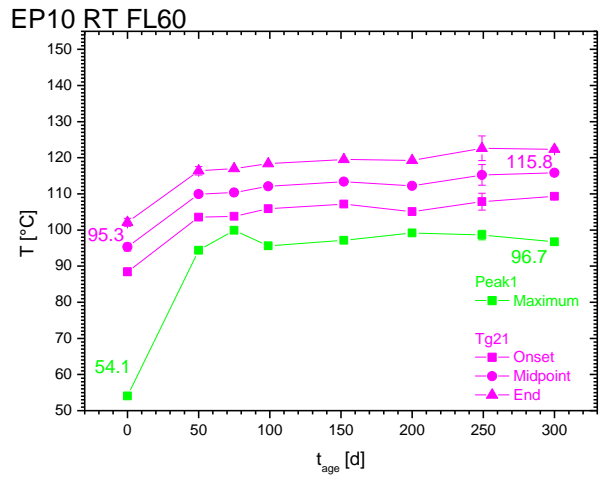
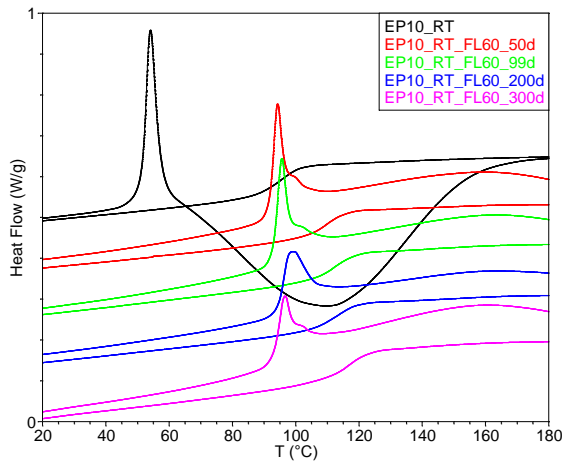




Abbildung 4-35. DSC am RT-vernetzten Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpielaxationen (rechts)

#### 4.4.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Mikrostruktur wird auch während der Alterung bei 60 °C in feuchter Luft an mikroto-mierten Proben rasterkraftmikroskopisch untersucht, um mögliche tiefenabhängige Verände-rungen nachzuweisen. TM-SFM-Phasenkontrastbilder von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung sind in Abbildung 4-36 gezeigt, links in einer Tiefe  $z$  von 1,4  $\mu\text{m}$ , rechts von 350  $\mu\text{m}$ . Die Nodulgröße  $NG$  und ihr Abstand  $NA$  in  $x$ - und  $y$ -Richtung und in beiden Richtungen sind in Abbildung 4-37 als Funktion der Tiefe  $z$  aufgetragen.

Qualitativ ist kein Unterschied zwischen den oberflächennahen und tiefer im Bulk aufge-nommenen Bildern zu erkennen. Sie hängen nur vom DETA-Gehalt ab und sind daher typisch für den nachvernetzten EP-Bulk.

Auch die quantitative Auswertung der Nodulgröße und ihres Abstands zeigt allenfalls schwa-che Tendenzen zu größeren Werten in Oberflächennähe, besonders in  $y$ -Richtung. Die Ände-rungen sind aber noch geringer als in getrockneter Luft. Die Alterung in feuchter Luft beein-flusst die Morphologie des Epoxids also nicht signifikant.

Daher lässt sich auch in feuchter Luft folgern, dass nicht eine Änderung der Mikrostruktur für die kalorimetrisch beobachtete Sekundärphase verantwortlich ist, sondern die nodulare Mik-rostruktur selbst: Matrix und Noduli entmischen zu mikrodispersen Phasen mit eigenen Glas-übergängen. Diese Phasenseparation wird durch die Plastifizierung durch aufgenommenes Wasser beschleunigt und ist im viskoelastischen Zustand durch Interdiffusion reversibel.

Wie in getrockneter Luft bei 60 C ist die örtliche Konstanz der Mikrostruktur dadurch zu erklären, dass auch in Feuchte die oxidierte Schicht im Glaszustand bleibt, trotz der Plasti-fizierung durch das aufgenommene Wasser. Daher sind im Netzwerk nur lokale Bewegungen möglich, die keine Strukturänderungen im Nanometerbereich ermöglichen. Zudem fallen auch in Feuchte die Ausprägung der chemischen Alterung in der Oberflächennähe und ihre Aus-wirkungen auf die kalorimetrischen Befunde schwächer aus als bei 120 °C. Daher ändern sich Größe und Abstand der Noduli nicht messbar; allerdings können sich die Steifigkeit der No-duli und der Matrix durch die thermo-oxidativen Prozesse verändern. Dies würde mit TM-SFM nicht erfasst, wohl aber mit Nanoindentation.

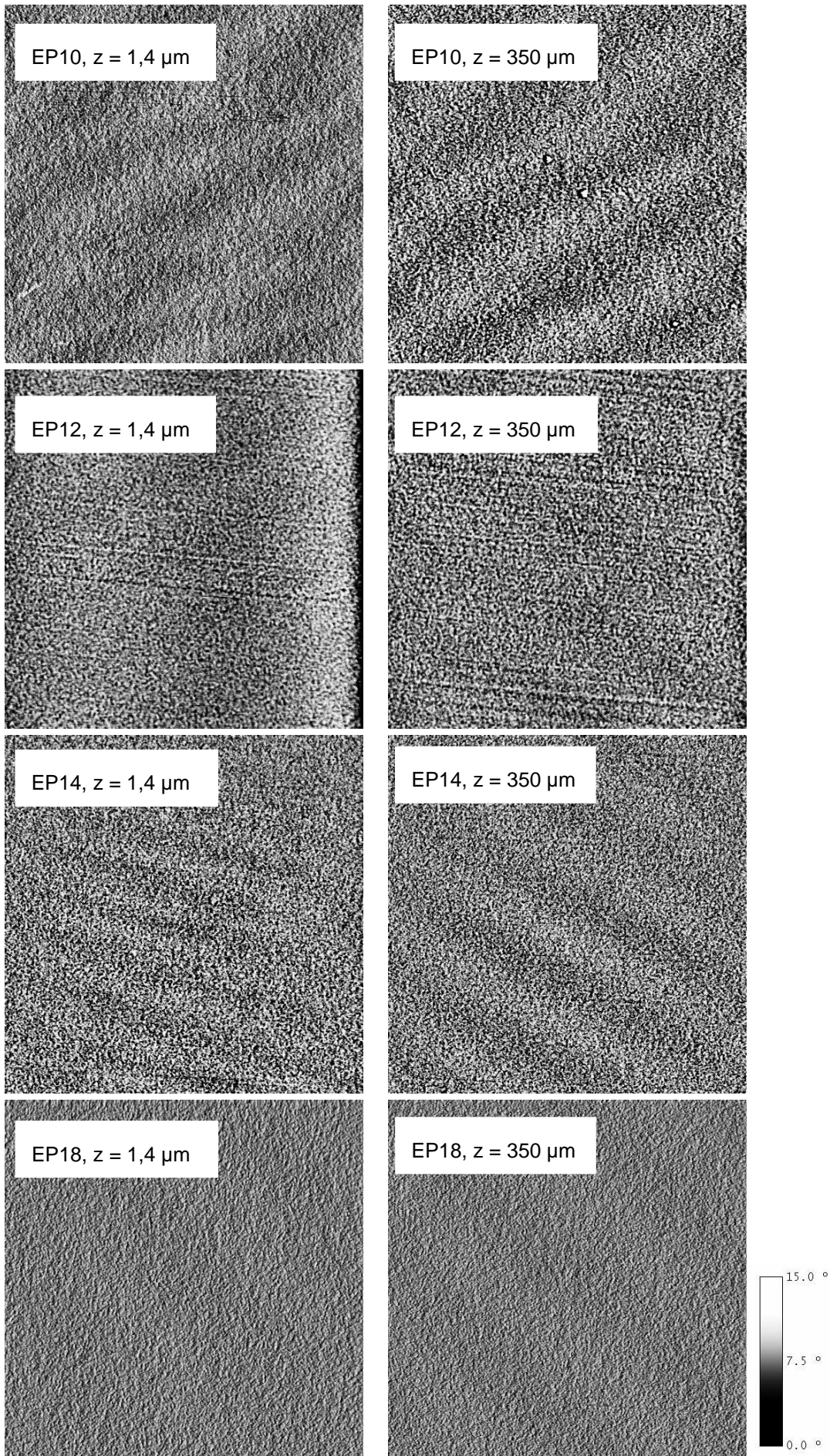


Abbildung 4-36. TM-SFM-Phasenkontrastbilder ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei  $60^\circ\text{C}$  (FL60)

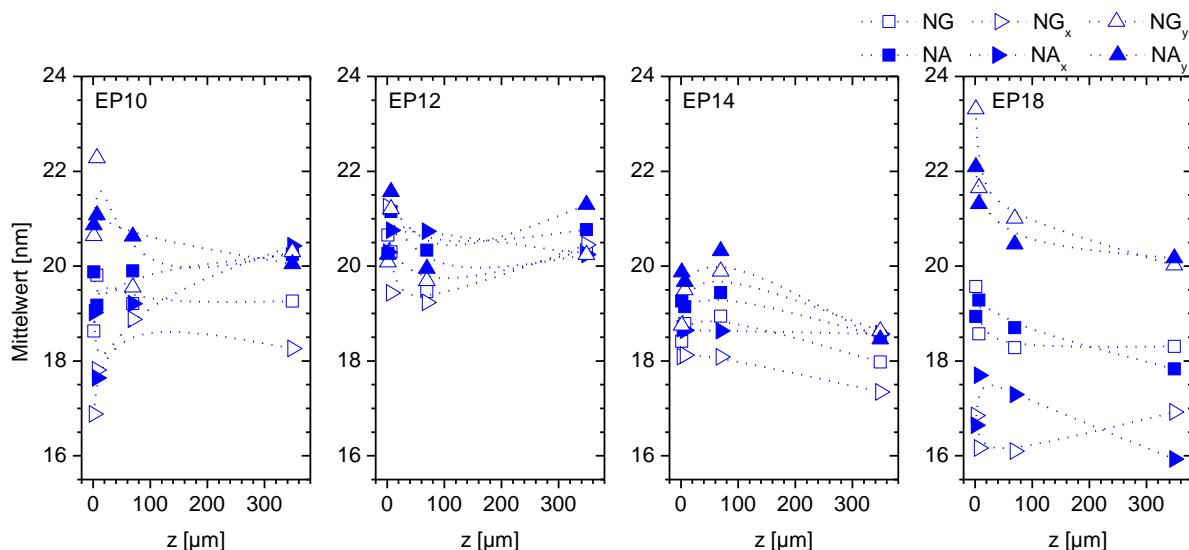


Abbildung 4-37. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in x-Richtung, y-Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei  $60^\circ\text{C}$  (FL60)

#### 4.4.5 Nanoindentation

Nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft bei  $60^\circ\text{C}$  wurden mikrotomierte Proben mit Nanoindentation auf mechanische Gradienten hin untersucht. Mit der Oliver-Pharr-Methode wurden der reduzierte elastische Modul  $E_r$  und die Indentations- und Martenshärten  $H_{Indent}$  und  $H_{Martens}$  bestimmt und in Abbildung 4-38 als Funktion der Tiefe  $z$  unter der ursprünglichen Oberfläche aufgetragen.

Auch in feuchter Luft bilden sich in den Härten und im Modul Gradienten über  $100 \mu\text{m}$  aus, innerhalb derer die Werte von der Oberfläche zum Bulk hin fallen. Die Gradienten sind also etwas schmaler als in getrockneter Luft. Die Änderungen sind aber vergleichbar stark. Die Versteifung steht allerdings im Widerspruch zu den nachgewiesenen Kettenbrüchen in der oxidierten Schicht. Sie könnte auf den physikalischen Wechselwirkungen zwischen polaren Alterungsprodukten und der fehlenden Drehbarkeit neuer Doppelbindungen, aber auch auf eine inhomogene Eigenspannungsverteilung in der Probe zurückzuführen sein.

Unabhängig von dieser Frage führt auch die Alterung in feuchter Luft zu Änderungen der mechanischen Eigenschaften in der oxidierten Schicht.

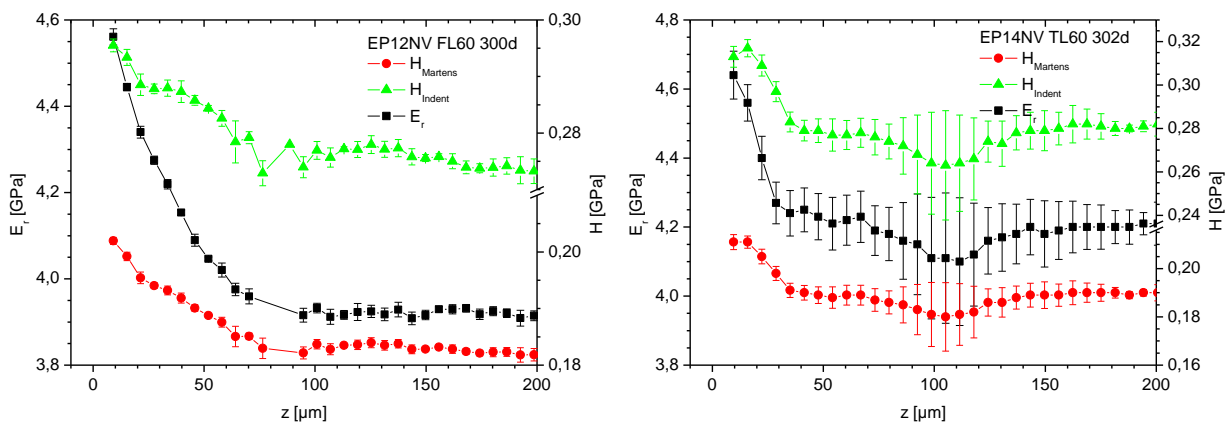


Abbildung 4-38. Nanoindentation an nachvernetztem EP-Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60): reduzierter elastischer Modul  $E_r$ , Martenshärte  $H_{Martens}$  und Indentationshärte  $H_{Indent}$  als Funktion der Tiefe  $z$

#### 4.4.6 Zusammenfassung

Während der Alterung bei 60 °C in feuchter Luft (90 % r.F.) nehmen alle Epoxidsysteme schnell Wasser auf. Die Massezunahmen steigen mit dem DETA-Gehalt, da Aminogruppen wegen ihrer Polarität und ihrer Fähigkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen Wasser physikalisch binden und dadurch seine Aufnahme begünstigen. Die Wasseraufnahme erreicht allerdings auch nach 400 Tagen keine Sättigung; irreversible Prozesse erhöhen die Wasseraufnahmefähigkeit kontinuierlich. Alle EP-Systeme zeigen also Nicht-Ficksche Wasseraufnahme.

Das aufgenommene Wasser plastifiziert das Netzwerk. Die erhöhte makromolekulare Beweglichkeit führt zu sinkenden primären Glasübergangstemperaturen und beschleunigt die reversible, hochdisperse Entmischung, die auch in getrockneter Luft bei 60 °C beobachtet wurde. Gleichzeitig sinkt die Glasübergangstemperatur im zweiten DSC-Heizlauf, was auf die erhöhte kooperative Beweglichkeit durch den Netzwerkabbau zurückzuführen ist.

Hydrolytische Abbaureaktionen, die im gesamten Probenvolumen ablaufen müssten, werden nicht nachgewiesen. Vielmehr wird das Epoxid auch in Feuchte durch eindringenden Luftsauerstoff diffusionskontrolliert oxidiert. Die entstehende oxidierte Schicht erreicht nach 300 Tagen eine Tiefe von etwa 150 µm, bis zu der die chemischen Modifikationen vollständig abklingen. In getrockneter und feuchter Luft laufen bei 60 °C qualitativ dieselben Mechanismen ab: Alle Systeme altern durch Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> oder durch die Oxidation tertiärer Amine; in Systemen mit Aminüberschuss werden zusätzlich primäre und sekundäre Aminogruppen oxidiert, die mit Carbonylen weiterreagieren können. Die quantitative Ausprägung der Effekte wird aber vom aufgenommenen Wasser beeinflusst, das es einerseits durch die Plastifizierung die diffusionskontrollierte Oxidation und die Gleichgewichtseinstellung beschleunigen kann, es sich aber andererseits an polaren Gruppen wie Aminen anlagert und sie teilweise protoniert, so dass sie für Reaktionspartner abgeschirmt werden. Zudem ist Wasser

an einigen Reaktionen selbst beteiligt, so dass die Gleichgewichtslagen vom Wassergehalt im Netzwerk abhängen. Insbesondere Aldehyde können zu geminalen Diolen hydratisiert werden, die Bildung anderer Carbonyle wird unterdrückt.

Wie in trockener Luft bei 60 °C verändert sich in Feuchte die nodulare Mikrostruktur auch in der oxidierten Schicht nicht signifikant, während dort bei 120 °C eine Vergrößerung der Mikrostruktur beobachtet wurde. Dies liegt daran, dass Bulk und oxidierte Schicht im Glaszustand bleiben und die chemischen Modifikationen zu schwach für eine Restrukturierung sind. Dennoch steigen in der oxidierten Schicht die mechanischen Kennwerte der Härten und des elastischen Moduls in Feuchte ähnlich stark wie in getrockneter Luft an.

## 4.5 Zusammenfassung

Die Präparation von Keilschnitten mit Ultramikrotomie und ihre lokale Untersuchung mit FTIR-ATR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation gestatten die Tiefenprofilierung der chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften von Epoxidsystemen während der Alterung. Sie werden durch integrale, gravimetrische und kalorimetrische Untersuchungen sinnvoll ergänzt, um chemische Alterungsmechanismen und ihre Auswirkung auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften aufzuklären.

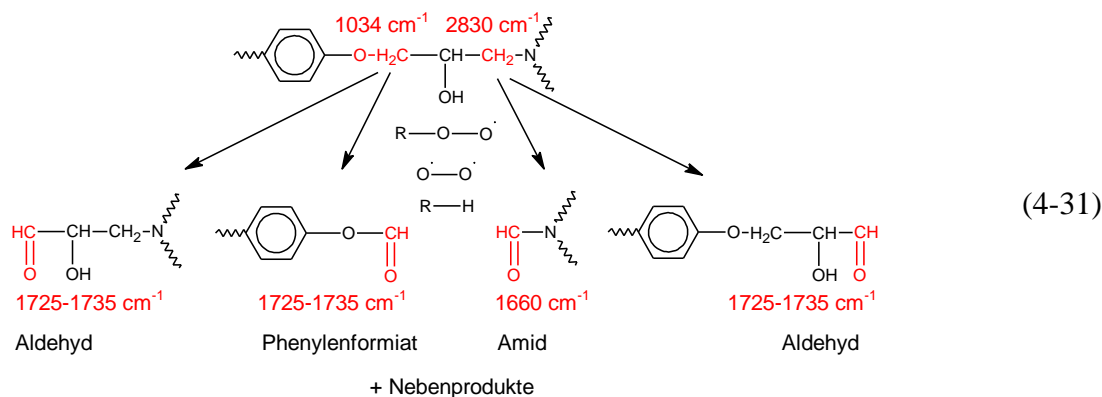
Durch die Variation des Härtergehaltes, der Alterungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit können für DGEBA-DETA folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Während der Alterung vernetzen alle RT-vernetzten Systeme, aber auch nachvernetzte Systeme weiter. Wegen der sterischen Behinderung der aminischen Vernetzungsreaktionen bei hohen Umsätzen kommt dabei mit sinkendem Härtergehalt zunehmend auch die langsamere Addition der gebildeten Hydroxylgruppen an Oxiranringe zum Tragen. Weiterreaktion und chemische Alterung laufen also immer parallel ab. Die Weiterreaktion gleicht die Netzwerke von RT- und nachvernetzten Proben dabei so schnell an, dass sich ihre chemische Alterung nicht signifikant unterscheidet.

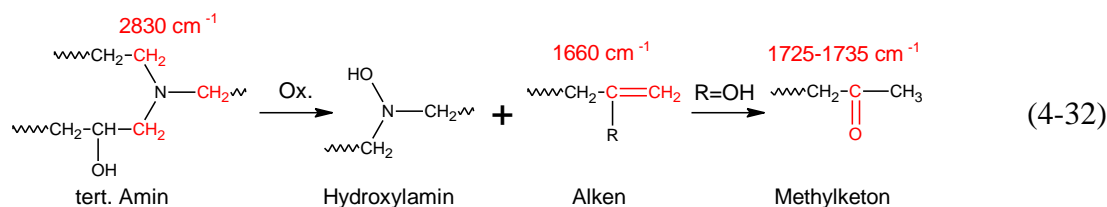
Die chemische Alterung verläuft diffusionskontrolliert durch Oxidation mit eindringendem, atmosphärischem Sauerstoff. Dadurch bildet sich eine oxidierte Schicht, in der die chemischen Veränderungen von der Oberfläche bis in eine Tiefe von 150 µm – 250 µm abklingen.

Die dabei ablaufenden Reaktionsmechanismen sind komplex; parallel ablaufende Reaktionen ziehen eine Hierarchie von Folgereaktionen nach sich. Kinetik und Ausprägung der Reaktionsschritte hängen von Temperatur, Feuchte und Zusammensetzung des EP-Systems ab. Die chemische Alterung beginnt mit folgenden vier Reaktionsmechanismen:

- Die radikalische Autoxidation von  $\alpha$ -Methylengruppen zum Phenylenether und zum aminischen Stickstoff läuft in allen Systemen ab. Sie führt unter Kettenbruch zu Aldehyden, Phenylformiaten, Amiden und wegen ihrer geringen Selektivität und der Reaktivität der Radikale zu weiteren Nebenprodukten:



- Die Oxidation tertiärer Amine spaltet in allen Systemen die Netzwerkknoten erster Art. Es entstehen metastabile Hydroxylamine und Alkene, die teilweise zu tautomeren Methylketonen umlagern können.



- Bei hohem Aminüberschuss werden primäre Amine zu stabilen Oximen oxidiert:

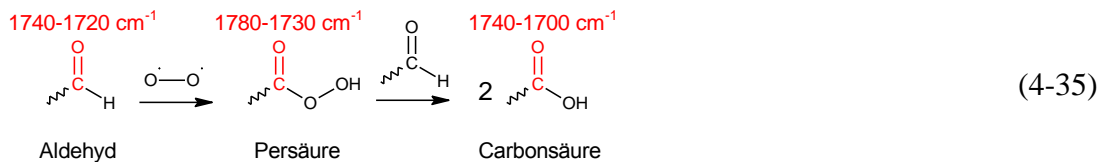


- Bei Aminüberschuss werden sekundäre Amine zu metastabilen Hydroxylaminen oxidiert:

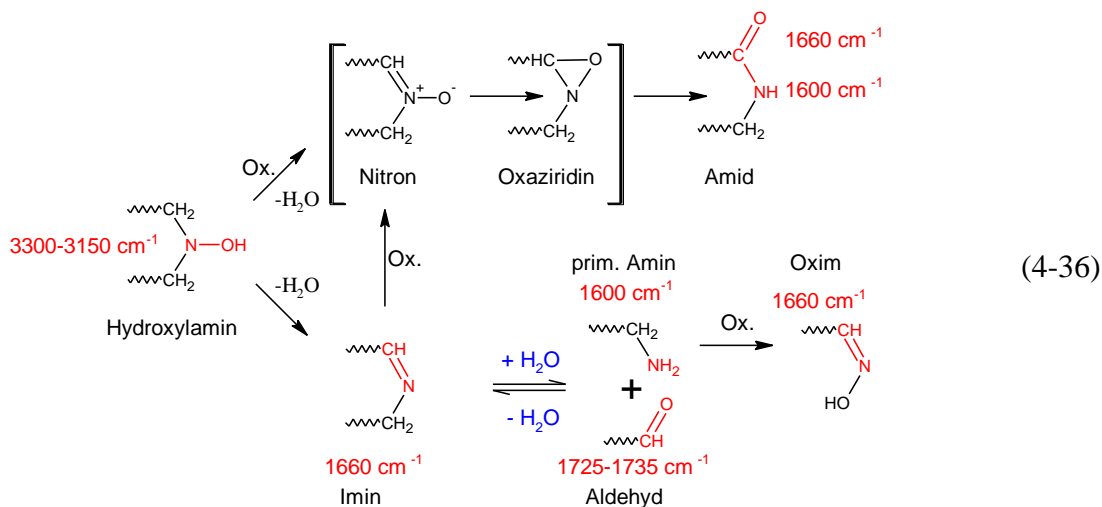


An diese Reaktionen schließen sich Folgereaktionen an, die ebenfalls von der Temperatur, der Feuchte und der Zusammensetzung des Epoxids abhängen:

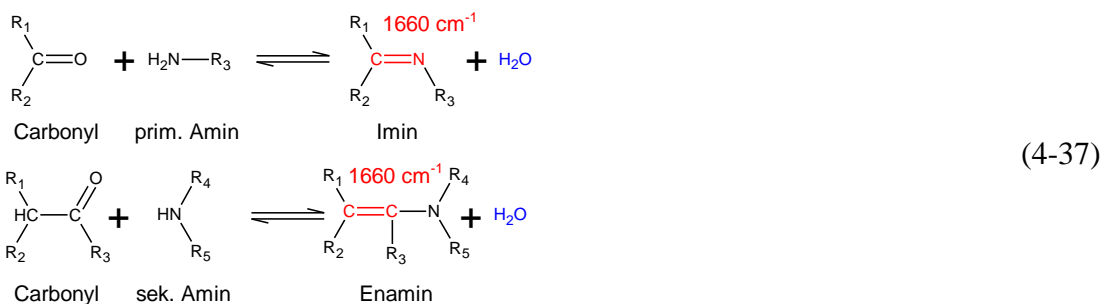
- Die Oxidation von Aldehyden läuft wahrscheinlich nur bei 120 °C ab und kann zu unterschiedlichen Alterungsprodukten bei 60 °C und 120°C führen:



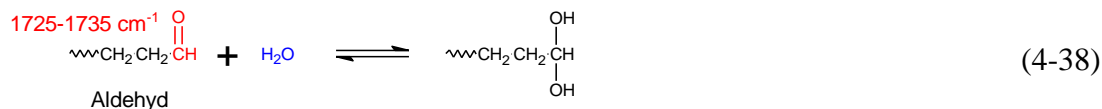
- Der Zerfall der nach (4-32) und (4-34) entstandenen Hydroxylamine liefert Amide oder Imine. Letztere können in Anwesenheit von Wasser zerfallen. Die neben Aldehyden entstehenden primären Amine können wiederum zu Oximen oxidiert werden:



- Bei Aminüberschuss reagieren im Netzwerk vorhandene primäre bzw. sekundäre Amine auch mit gebildeten Carbonylen zu Iminen bzw. Enaminen weiter. Dabei wird Wasser abgespalten:



- Aldehyde können unter feuchten Bedingungen auch zu geminalen Diolen hydratisiert werden:



Die vorgestellten Alterungsprozesse sind im untersuchten System DGEBA-DETA grundsätzlich möglich, sie müssen aber nicht unter allen Umständen gleich stark zur Alterung beitragen. Ihre Ausprägung und ihr Einfluss auf mechanische und morphologische Eigenschaften hängen vielmehr deutlich von den äußeren Bedingungen ab:

- Bei 120 °C in getrockneter Luft dominieren die Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> und die Oxidation tertiärer Amine die chemische Alterung. Sie überdecken die Effekte der Oxidation primärer und sekundärer Amine, so dass sich der DETA-Gehalt spektroskopisch nicht im Alterungsverhalten niederschlägt. Da die Mechanismen unter Kettenspaltung ablaufen, steigt in der oxidierten Schicht die kooperative Beweglichkeit. Ihre Glasübergangstemperatur sinkt, und sie manifestiert sich irreversibel als zweite Phase. Gleichzeitig vergrößert sich die Morphologie der oxidierten Schicht: die Noduli wachsen insbesondere parallel zur Oberfläche und führen zu einer Anisotropie der Mikrostruktur. Gleichzeitig steigen die Härte und der elastische Modul in der oxidierten Schicht an.
- Bei 60 °C in getrockneter Luft altern alle Systeme chemisch grundsätzlich wie bei 120 °C, jedoch mit anderen dominierenden Alterungsprodukten. Zum einen wird die Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> durch die sinkende Temperatur stärker verlangsamt als die Oxidation tertiärer Amine. Zum anderen tragen bei Aminüberschuss auch die Oxidation primärer und sekundärer Aminogruppen und ihre Weiterreaktion mit entstehenden Carbonylen maßgeblich zum Alterungsverhalten bei, so dass die chemische Alterung bei 60 °C stark vom DETA-Gehalt abhängt. In der oxidierten Schicht steigen auch hier die kooperative Beweglichkeit, die Härte und der elastische Modul leicht an. Die nodulare Mikrostruktur bleibt zwar räumlich unverändert, allerdings entmischt das System schon vor dem Einsetzen der chemischen Alterung so weit, dass sich kalorimetrisch zwei Phasen feststellen lassen, die den Noduli und der Matrix zugeordnet werden. Die feindisperse Entmischung ist durch Aufheizen in den viskoelastischen Zustand reversibel.
- Der Vergleich der beiden Alterungstemperaturen zeigt, dass sich mit steigender Temperatur die Kinetik der chemischen Prozesse nicht nur beschleunigt; vielmehr unterscheiden sich die Teilprozesse in ihrer Temperaturabhängigkeit, so dass sich zwischen 60 °C und 120 °C die Hierarchie der Reaktionsmechanismen ändert. Mit steigender Temperatur laufen statt selektiver Prozesse zunehmend unspezifische Autoxidationsmechanismen ab (vgl. auch [211, 212]). Zudem unterscheiden sich die räumliche Entwicklung der Alterung und die strukturellen Alterungsprozesse. Es ist also keine Zeit-Temperatur-Superposition möglich.
- Bei 60 °C in feuchter Luft (90 % r.F.) wird durch Nicht-Ficksche Wasseraufnahme nach 25 Tagen annähernd konstante Massezunahmen von 2,0 – 4,5 %, aber keine Sättigung erreicht. Die Aufnahmefähigkeit steigt mit dem Härtergehalt, da die polaren Aminogruppen Wasser physikalisch binden können. Wasser plastifiziert das Netzwerk



und führt zu einer  $T_g$ -Depression von ca. 30 K. Die erhöhte makromolekulare Beweglichkeit beschleunigt die reversible Entmischung.

- Die chemische Alterung in Feuchte basiert nicht auf hydrolytischen Abbaureaktionen im gesamten Probenvolumen. Vielmehr laufen in getrockneter und feuchter Luft bei 60 °C qualitativ dieselben thermo-oxidativen Mechanismen ab, deren quantitative Ausprägung aber vom aufgenommenen Wasser beeinflusst wird. Es erleichtert die Diffusion von Reaktionspartnern und volatilen Netzwerkfragmenten, die dadurch aus einer Oberflächenzone abdampfen können, schirmt reaktive Gruppen wie Amine ab und ist selbst Reaktionspartner, so dass sich Gleichgewichtslagen verschieben. Dennoch steigen die Härte und der elastische Modul in der oxidierten Schicht in Feuchte ähnlich stark wie in getrockneter Luft an.

Die Ergebnisse zeigen, dass die chemischen Alterungsprozesse, die bei „beschleunigten Alterungstests“ unter verschärften Bedingungen ablaufen, in der Literatur zwar überwiegend richtig beschrieben werden. Die deutlichen Unterschiede der Alterungseffekte unter verschiedenen Bedingungen zeigen aber auch, dass sich das untersuchte Alterungsverhalten nicht grundsätzlich auf eine Anwendung unter anderen Bedingungen übertragen lässt. Kurzzeittests können also Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen nicht ersetzen. Sie ermöglichen zwar die Aufklärung chemischer Alterungsmechanismen, die das Netzwerk angreifen können, gestatten aber keine Aussage darüber, unter welchen Bedingungen und auf welchen Zeitskalen sie tatsächlich ablaufen.

Erst die hier gewählte Vorgehensweise einer weitergehenden Variation der Einflussfaktoren wie Temperatur, Feuchte und Zusammensetzung erlaubt es, nicht nur die Alterung unter den untersuchten Bedingungen aufzuklären, sondern die Einflüsse dieser Parameter auf die Kinetik und die Hierarchie der möglichen chemischen Mechanismen zu bewerten und ihre Auswirkungen auf morphologische und mechanische Eigenschaften einzuschätzen. Darauf aufbauend ist es möglich, schädliche Umgebungsbedingungen zu identifizieren oder Klebstoffformulierungen gezielt zu modifizieren, so dass kritische Abbaureaktionen verlangsamt oder gar vermieden werden können.



## 5 Vernetzung von Epoxiden im Kontakt mit Metallen

Die Leistungsfähigkeit von Klebungen wird durch ihre mechanischen Eigenschaften, ihre Festigkeit und ihre Beständigkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse geprägt. In der Literatur finden sich zahlreiche erfolgreiche Ansätze, die technische Verbundfestigkeit zu bestimmen und zu optimieren. Mechanische, chemische oder elektrochemische Oberflächenvorbehandlungen der Substratwerkstoffe erhöhen die Verbundfestigkeit oder verbessern die Klebbeständigkeit [213-215]. Aktuell wird insbesondere nach einem Ersatz für die etablierte Chromsäureanodisierung als Vorbehandlung für Aluminiumlegierungen gesucht [216, 217]. Die Optimierung der Vorbehandlung und der technischen Prozesse garantiert den sicheren Einsatz von Klebverbindungen in der industriellen Praxis und in immer neuen Aufgabenfeldern. Diese Untersuchungen tragen allerdings kaum zum grundlegenden Verständnis der manipulierten Wechselwirkungen in der Interphase zwischen Klebstoff und Füge teil bei, das für eine gezielte Optimierung der Materialien und zur Steuerung der physikalischen und chemischen Prozesse nötig ist.

Die Interphase zwischen Klebstoff und Substrat ist aber von hoher technischer Bedeutung, weil ihre Eigenschaften von denen des Klebstoffbulks abweichen und sie daher die Leistungsfähigkeit des Gesamtverbundes entscheidend mitbestimmt. Die folgenden Abschnitte gehen daher zunächst auf die veränderten Eigenschaften der Interphase ein und stellen Erklärungsansätze für ihre Entstehung vor. Davon werden die Fragestellungen für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit abgeleitet, die nach dem Stand des Wissens vorgestellt werden.

### 5.1 Stand des Wissens

#### 5.1.1 Adsorption und Adhäsion an der Polymer-Metall-Grenzfläche

Die molekularen, adhäsiven Wechselwirkungen zwischen einem vernetzenden Epoxidsystem und metallischen Substraten sind nicht nur für die Festigkeit des Verbundes entscheidend, sondern auch für die Entstehung der Interphase mitverantwortlich. Sie lassen sich jedoch nicht in situ beobachten. Daher werden stellvertretend Adsorptionsexperimente mit Monomeren oder nicht reagierenden Modellmolekülen durchgeführt, die Strukturelemente des vernetzten Systems enthalten [68, 218-230]. Die in der Literatur untersuchten Metalle wie Fe, Cu, Al, Si, Ti oder Au werden entweder in Form natürlicher, nicht vorbehandelter Werkstoffe verwendet oder speziell präpariert, um definierte Oberflächenzustände einzustellen. Die adsorbierten Spezies werden mit spektroskopischen Methoden wie Infrarotspektroskopie (FTIR) [218-223], Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [68, 218, 221, 224-228], hochaufgelöster Elektronen-Energieverlustspektroskopie (HREELS) [218, 229], Auger-Elektronen-

spektroskopie (AES) [229], statischer Sekundärionen-Massenspektroskopie (SSIMS) [230] oder Ellipsometrie [220] untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass verschiedene Epoxidharze nicht mit den Metallsubstraten reagieren und lediglich physisorbiert werden [68, 220, 226, 227]. Auch die Hydroxylgruppen, die bei der Öffnung des Oxiranrings entstehen, reagieren nicht mit den untersuchten Metalloberflächen.

Dagegen chemisorbieren die Aminogruppen des Härters an den Metallsubstraten [68, 222, 225, 227, 228]. Zwei Adhäsionsmechanismen werden diskutiert: Einerseits sind primäre und sekundäre Aminogruppen weiche Brønsted-Basen. Sie können von sauren Hydroxylgruppen oder Hydrogencarbonaten aus der Reaktionsschicht des Metallsubstrats protoniert werden und dann über Coulomb-Wechselwirkungen  $\text{Me-OH}\cdots\text{N-}$  oder  $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z\cdots\text{N-}$ -Bindungen ausbilden, die als wasserstoffgebundene Oberflächenkomplexe bezeichnet werden. Andererseits sind die Stickstoffatome in primären, sekundären und tertiären Aminen weiche Lewis-Basen. Sie können über ihr freies Elektronenpaar Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit Lewis-sauren Metallatomen in verschiedenen Oxidationszuständen eingehen ( $\text{Me}\cdots\text{N}$ ) und metallgebundene Oberflächenkomplexe bilden. Dies ist auch auf Goldsubstraten ohne Reaktionsschicht möglich. Wasserstoff- und metallgebundene Oberflächenkomplexe können abhängig vom Härtermolekül ein- oder mehrzählig und abhängig vom Abstand der Adsorptionsplätze auf der Metalloberfläche ein- oder zweikernig sein [228]. Dies wirkt sich auf ihre Stabilität aus.

Aus den Untersuchungen lässt sich aber nicht ableiten, in welchem Umfang die postulierten Adhäsionsmechanismen im vernetzten Polymer wirken und wie stark die Adhäsionsbindungen sind. Auch steht die Adhäsion in reagierenden Systemen in Konkurrenz zur Vernetzung. Zudem werden Adsorptionsexperimente oder die nötigen Messungen methodenbedingt meist im Ultrahochvakuum durchgeführt, so dass volatile Spezies wie Wasser oder schwach gebundene Komplexe von den Substraten abdampfen können und somit nicht nachgewiesen werden. Gerade Wasser beeinflusst aber die Adhäsion, auch wenn seine Wirkung noch nicht verstanden wird [231].

Trotz dieser Einschränkungen kann festgehalten werden, dass Wechselwirkungen zwischen Aminen und metallischen Substraten maßgeblich für die Adhäsion von amingehärteten Epoxidsystemen verantwortlich sind.

### 5.1.2 Netzwerkbildung in der Interphase

Zahlreiche Arbeiten belegen, dass sich das Substrat in der Interphase auf die Zusammensetzung und den Vernetzungsgrad des Klebstoffes auswirkt [16-19, 75, 232-244].

#### *Netzwerkbildung in dünnen Schichten*

Wehlack präparierte unter trockenen Bedingungen ultradünne, vorpolymerisierte Spincoating-Filme (20 nm – 2000 nm) auf nativen PVD-Substraten (Al, Cu, Au), die als Modell für die

Interphase zwischen einem Metallsubstrat und dem Klebstoffbulk dienen [16-19]. Sie zeigen mit ERAS deutliche Schichtdickenabhängigkeiten. So steigt die Reaktionsgeschwindigkeit eines PU-Systems in dünneren Filmen substratabhängig an, v.a. auf Kupfer. Der Reaktionsumsatz von DGEBA-DETA 100 : 14 nach der RT-Vernetzung sinkt dagegen in dünneren Filmen substratabhängig. Auf Kupfer durchläuft er ein Minimum bei etwa 50 nm und steigt dann in dünneren Schichten wieder an. Filme dicker als 1  $\mu\text{m}$  verhalten sich zunehmend bulkartig. Die stärkere Umsatzhemmung in dünneren Schichten wird durch eine Vorzugsadsorption des Härterers und eine substratinduzierte laterale Entmischung des Reaktivsystems erklärt. Der Umsatzanstieg auf Kupfer für Filmdicken unter 50 nm wird auf eine katalytische Substratwirkung und auf lösliche Komplexe des DETA mit Kupferionen zurückgeführt. Tatsächlich konnte Kupfer mit XPS auf der Oberfläche von 500 – 50 nm dicken EP-Schichten in einer Konzentration von 0,2 – 1,2 at-% nachgewiesen werden [39].

Fata verfolgte die Vernetzung von etwa 10  $\mu\text{m}$  dünnen Filmen des Systems DGEBA-DETA 100 : 14 auf rostfreien Stählen (Nirosta 4301 und Nirosta 4376) mit  $\mu$ -ATR und MDSC [80]. Sowohl der Epoxidumsatz als auch die kooperative Beweglichkeit sind in den Schichten signifikant niedriger als im Bulk und unterscheiden sich leicht zwischen den Stählen. Fata führt die substratabhängige Hemmung der Vernetzung auf eine Komplexbildung des DETA mit Nickel und auf eine substratinduzierte Entmischung von Harz und Härter zurück.

Roche et al. untersuchten 40  $\mu\text{m}$  – 1500  $\mu\text{m}$  dicke, aminisch vernetzte EP-Schichten auf technischen Metalloberflächen [234-239]. Auch hier sinkt der Vernetzungsgrad mit sinkender Schichtdicke, allerdings unabhängig vom Substrat. In Schnitten durch Dickschichten auf Titan- und Aluminiumwerkstoffen werden mit NIR-Mikrospektroskopie bis zu 600  $\mu\text{m}$  breite Interphasen im Umsatz der Epoxid- oder Aminogruppen nachgewiesen [75, 243, 244].

Die Resultate an dünnen Filmen ( $d \leq 10 \mu\text{m}$ ) und an dickeren Schichten ( $d \geq 40 \mu\text{m}$ ) zeigen zwar dieselben Tendenzen, aber auf stark unterschiedlichen Längenskalen. Im Unterschied zu Wehlack und Fata präparierten Roche et al. allerdings an Laborluft, so dass die Amine mit Wasser und  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre reagieren konnten (vgl. Abschnitt 2.1.1). Diese Nebenreaktion verbraucht bzw. blockiert Aminogruppen. Sie kann daher zu den geringeren Umsätzen der Schichten führen und möglicherweise auch die Dickschicht beeinflussen. Zudem kann eine offene Schichtpräparation wegen des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses zu einem signifikanten Verlust volatiler Spezies führen. Insbesondere DETA dampft während der ersten Stunde der RT-Vernetzung aus etwa 150  $\mu\text{m}$  dicken EP14-Schichten auf Au ab; danach ist kein weiterer DETA-Verlust nachweisbar [19]. Deshalb verwendete Wehlack DGEBA-DETA-Ansätze, die vor der Schichtpräparation eine Stunde lang präpolymerisierten. Fata deckte die Filme während der Vernetzung mit PTFE ab. Roche et al. dagegen präparierten offen und führten keine Präpolymerisation durch.

Die Diskrepanz zwischen den Untersuchungen verdeutlicht, dass die zweite Interphase dünner Schichten zur Atmosphäre grundsätzlich einen relevanten Einfluss auf die Schichteigenschaften

ten ausüben kann. Bei der Probenpräparation ist daher darauf zu achten, dass ihr Einfluss möglichst gering gehalten wird, um eine Fehlinterpretation der Dünnschichteigenschaften zu vermeiden. Grundsätzlich lassen sich Substrat- und Atmosphäreinfluss aber nicht unterscheiden. In Klebungen dagegen beschränkt sich der Atmosphäreinfluss auf die Probenpräparation; sobald die Klebung geschlossen wird, ist ein weiterer Stoffaustausch oder Materialverlust nur über die Ränder möglich und daher im Innern vernachlässigbar. Hier kann sich nur noch das Substrat auf die Netzworkebildung auswirken. Die lokale Untersuchung von geschlossenen Klebungen oder ausreichend dicker Schichten erlaubt daher eine bessere Trennung von Substrat- und Atmosphäreinflüssen und bildet die praxisrelevanten Prozesse in Klebungen realistisch ab. In dieser Arbeit werden daher ausschließlich Dickschichten tiefenaufgelöst untersucht, um den Substrateinfluss auf die Netzworkebildung in der Interphase bei möglichst geringem Atmosphäreinfluss aufzuklären.

#### *Vorzugsadsorption und Segregation in Klebungen*

Klebungen technischer Metalloberflächen mit amingehärteten Epoxidsystemen (meist auf DGEBA-Basis) wurden mit Methoden wie inelastischer Elektronentunnelspektroskopie [219, 245], IR-Spektroskopie [233, 246, 247], XPS [233, 246-248] oder elektronenmikroskopisch untersucht [128, 232, 249]. Die Arbeiten belegen, dass aminische Härter an polaren Oberflächen wie Metallsubstraten segregieren und sich dort vorzugsweise auf Kosten des Epoxidharzes anreichern. Auf Aluminium beispielsweise wurde mit EELS eine Interphase über  $(90 \pm 15)$  nm nachgewiesen, in der das untersuchte Epoxidsystem an Epoxidharz verarmt ist [249]. Dies passt zu dem Schichtdickenbereich, in dem ultradünne EP-Filme stark vom Bulkverhalten abweichen (s.o.). Die räumliche Trennung der Reaktionspartner durch Segregation und Entmischung soll die Vernetzungsreaktion behindern [219, 245]. Übereinstimmend wurden auch in ultradünnen Filmen sinkende Umsätze beobachtet (s.o.). Andere Arbeiten berichten dagegen von erhöhten Vernetzungsgraden unmittelbar an der Grenzfläche [232, 233].

Die genannten Untersuchungen, die hauptsächlich an Bruchflächen oder Modellproben durchgeführt wurden, liefern also kein einheitliches Bild darüber, wie metallische Substrate die chemische Vernetzung in Klebungen beeinflussen und wie weit ihre Wirkung reicht. In dieser Arbeit wird daher der Einfluss verschiedener Metallsubstrate auf die Vernetzung unter trockenen Bedingungen ortsaufgelöst untersucht.

Die beschriebene Vorzugsadsorption von Aminen wird thermodynamisch getrieben und begünstigt die Segregation des Härters an der Grenzfläche. Allerdings ist die Reichweite einer solchen Segregation unbekannt. Nach Palmese reicht sie allein nicht aus, um Interphasen zu erklären, die breiter als eine Monolage sind [250]. Diese Einschätzung ist jedoch zu einseitig. Gibt es eine Triebkraft, die zur Vorzugsadsorption führt, so kann man nicht voraussetzen, dass nur eine Monolage adsorbiert und der Rest der Amine gleichverteilt im Volumen vorliegt. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich ein Konzentrationsgradient unbekannter Ausdehnung ausbildet, weil die Amine um die Adsorptionsplätze an der Oberfläche konkurrieren.

Dazu passen die Interphase auf Aluminium von  $(90 \pm 15)$  nm und der Schichtdickenbereich sinkender Umsätze in ultradünnen Filmen. Beide sind verglichen mit Größe des Härtermoleküls allerdings sehr breit. Also können neben der Vorzugsadsorption weitere Prozesse zur Interphasenbildung beitragen.

#### *Katalytische Wirkung der Substratoberfläche*

Die Reaktionsschicht auf Aluminiumsubstraten enthält saure Hydroxylgruppen. Sie sollen die Vernetzungsreaktion eines DGEBA-Triethylentetraamin-Systems katalysieren und so zur stärker vernetzten Interphase führen [233]. Diese Vermutung wird jedoch nur indirekt durch IR-Messungen an Bruchflächen gestützt. Neben der Vernetzung mit einem aromatischen Amin (Diaminodiphenylsulfon) beschleunigen eingerührte Aluminiumoxidpulver auch die Homopolymerisation, die im Bulk nicht beobachtet wird [251]. Allerdings tragen auch die gewählten hohen Vernetzungstemperaturen von  $160\text{ °C} - 200\text{ °C}$  zur Homopolymerisation bei, so dass die Ergebnisse nicht auf aliphatische Amine übertragbar sind. Zudem bleibt offen, wie trocken das eingerührte Pulver war. Eine anzunehmende Wasserbelegung dürfte maßgeblich zur Beschleunigung beitragen.

In dünnen Schichten (10 nm - 1000 nm) eines heißhärtenden, katalysierten 1K-DGEBA-Systems auf Stahl nimmt der Umsatz der Homopolymerisation mit abnehmender Filmdicke zu [252]. Daher wird vermutet, dass die Stahloberfläche katalytisch auf die Homopolymerisation wirkt. Auch verzinkte Substrate beschleunigen die Vernetzung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid (DDA), schwächen aber die Adhäsion des Klebstoffs [223, 253].

Neben den genannten Substraten beschleunigen eine ganze Reihe weiterer Metalle die Vernetzungsreaktion oder führen zu höheren chemischen Umsätzen. Deshalb werden zahlreiche Metalle bewusst in Form von metallischen Pulvern oder von Komplexen als Additive zu Klebstoffformulierungen zugesetzt, um deren Eigenschaften zu verbessern [254]. Daher kann der katalytische Einfluss von Metallsubstraten zur Bildung einer Interphase führen, die breiter als eine Monolage ist.

#### *Komplexbildung*

Im Kontakt des vernetzenden Systems mit Metallsubstraten können jedoch auch Komplexe gebildet werden, die ins Polymer eindiffundieren und so weitreichend katalytisch wirken. Übergangsmetalle, insbesondere Kupfer [68, 226, 255], sind als gute Komplexbildner bekannt.

Mercier et al. haben die Bildung von Komplexen des monofunktionellen Propylamins (PA) und der difunktionellen Amine Diaminoethan (DAE) und Isophorondiamin (IPDA) auf Aluminiumsubstraten unter trockenen Bedingungen untersucht [228]. Dazu wurden die Substrate in Xylol-Lösungen der Amine getaucht und nach unterschiedlichen Immersionszeiten mit XPS untersucht. Es entstehen zunächst ein- oder zweizählige wasserstoffgebundene Oberflächenkomplexe mit  $\text{Al-OH}\cdots\text{N}$ -Bindungen, die zunehmend von ein- oder zweizähligen metall-

gebundenen Komplexen mit O-Al $\cdots$ N-Bindungen ergänzt und verdrängt werden. Zusätzlich wurden Aluminiumsubstrate mit Xylol-Amin-Lösungen gespült und die Konzentration von Aluminiumionen in der Lösung mit Inductively-Coupled-Plasma-Spektroskopie (ICP) gemessen. Nur mit Diaminen werden Ionen aus der Oberfläche herausgelöst. Dies zeigt, dass nur zweizählige metallgebundene Komplexe von der Oberfläche desorbieren können. Energetische Betrachtungen führen zu dem Schluss, dass es sich dabei um einkernige, zweizählige Komplexe handeln muss, also um Chelate, die über einen Ligandenaustausch die rückseitigen Al-O-Bindungen so weit schwächen, dass sie gebrochen werden können; Komplexe, die gleichzeitig an zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen anbinden, werden dagegen als Inhibitoren des Löseprozesses angesehen. Daher wird die ursprüngliche Aluminiumoxidschicht auch nicht vollständig, sondern nur teilweise aufgelöst: Ihre Dicke sinkt während des Versuchs von 4,3 nm auf 1,7 nm und bleibt bei diesem Wert stabil. Die Desorption der gebildeten Chelatkomplexe wird von den Autoren als erster Schritt einer Interphasenbildung gewertet.

Roche, Aufray et al. haben die Bildung metallorganischer Komplexe ausführlich untersucht [75, 237-239, 243, 244, 256-258]. Dazu wurde DGEBA mit den aliphatischen Aminen Iso-phorondiamin (IPDA) oder DETA stöchiometrisch angesetzt und auf nativen oder vorbehandelten Oberflächen von Aluminium, Titan, Zinn, Zink, Eisen, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium und Gold als Schicht aufgetragen (40  $\mu\text{m}$  - 1500  $\mu\text{m}$ ). Nach unterschiedlich langen Kontaktzeiten bei RT wurden die Schichten bei erhöhter Temperatur ausgehärtet. Alternativ wurde nur der Härter mit den Metallsubstraten für unterschiedliche Zeiten in Kontakt gebracht („modifiziert“), um ihn anschließend zu untersuchen oder mit DGEBA zu „modifiziertem Bulk“ umzusetzen.

In den Metall-modifizierten Härtern IPDA und DETA wurden mit FTIR, ICP oder Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) Metallionen nachgewiesen. Sie wurden also aus der Oxidschicht oder Hydroxidschicht der Metallsubstrate herausgelöst. Die mit ICP ermittelte Konzentration der gelösten Ionen ist abhängig vom Metall und dem Härter, wurde aber nicht kalibriert, so dass nur relative Aussagen möglich waren. Wegen der Präparation an feuchter Laborluft könnte der Ätzangriff durch aus der Atmosphäre aufgenommenes oder an den Substraten adsorbiertes Wasser begünstigt worden sein [19]. Da Mercier et al. jedoch auch unter trockenen Bedingungen die Desorption von komplexierten Metallionen nachwies, ist die Löslichkeit von Metallionen in aminischen Härtern als gesichert anzusehen.

In der Interphase der mit IPDA präparierten Schichten scheiden sich nadelförmige Kristalle aus und ordnen sich parallel zur Grenzfläche an. Dies wird dadurch erklärt, dass die Konzentration der gelösten Ionen ihre Löslichkeitsgrenze überschreitet. Im Metall-modifizierten Bulk fallen nadelförmige Kristalle zufällig orientiert aus. Die Struktur der Kristalle, die sich in Al-modifiziertem IPDA bilden, wurde mit Röntgenbeugung (*X-ray diffraction*, XRD) und EDX bestimmt. Es handelt sich um organometallische Chelat-Komplexe von Al und IPDA. In diesen Kristallen finden sich allerdings auch Wasser und CO<sub>2</sub>, die eindeutig auf die Einwir-



kung von feuchter Laboratmosphäre zurückzuführen sind. Tatsächlich bilden sich auch ohne Metallkontakt feste Carbonate im IPDA, die sich allerdings lichtmikroskopisch von den nadelartigen organometallischen Kristallen unterscheiden lassen sollen [257]. Es ist also nicht sicher, welche Kristalle tatsächlich auf Komplexe mit Metallionen zurückgehen, da ihre Bildung bisher nicht unter trockenen, CO<sub>2</sub>-freien Bedingungen nachgewiesen wurde. Für das System aus DGEBA und DETA wird keine Kristallisation festgestellt.

Offen bleibt also, in welchem Umfang lösliche Oberflächenkomplexe entstehen, wenn nicht das Amin allein, sondern der reaktiven Klebstoffansatz mit Metallsubstraten in Kontakt gebracht wird. Auch ist unklar, wie weit organometallische Komplexe in das vernetzende Epoxid diffundieren und ob ihre Diffusionslänge mit anderen Eigenschaftsgradienten korreliert. Deshalb wird in dieser Arbeit die Diffusion von Metallatomen ins Polymer elektronenmikroskopisch und –spektroskopisch untersucht.

Roche et al. bestimmten an 40 µm – 1500 µm dicken, mit IPDA und DETA vernetzten EP-Schichten auf technischen Metalloberflächen auch die Glasübergangstemperatur [234-239]. Wie der Vernetzungsgrad sinkt die Glasübergangstemperatur mit sinkender Schichtdicke über etwa 300 µm. Im stöchiometrischen DGEBA-DETA-System fällt sie von 136 °C im Bulk auf 60 °C in 150 µm dicken, Schichten auf Al [75]. Zusätzlich wurden die Amine durch dreistündigen Kontakt mit zahlreichen Metallsubstraten modifiziert und anschließend mit DGEBA zu modifiziertem Bulk umgesetzt [75, 239, 243, 256, 257]. Seine Glasübergangstemperatur sinkt ebenfalls deutlich um einige 10 K gegenüber dem Bulk. Allerdings konnte keine signifikante Abhängigkeit vom Substrat festgestellt werden. Auch hier könnte die Präparation an feuchter Laborluft die Ergebnisse verfälschen, denn die Nebenreaktion mit atmosphärischem Wasser und CO<sub>2</sub> sollte nicht nur zu geringeren Umsätzen, sondern auch zu niedrigeren Glasübergangstemperaturen führen.

Es bleibt also unsicher, wie stark organometallische Komplexe die Netzwerkbildung beeinflussen. Deshalb wird in dieser Arbeit DETA unter Inertgasatmosphäre durch Kontakt mit Metallpulvern modifiziert und anschließend mit DGEBA umgesetzt, um den Substrateffekt auf die Vernetzungskinetik und die Glasübergangstemperatur ohne Wasser- und CO<sub>2</sub>-Einfluss IR-spektroskopisch und kalorimetrisch zu untersuchen.

### 5.1.3 Mechanische und morphologische Eigenschaften der Interphase

Roche et al. untersuchten an 40 µm – 1500 µm dicken, aminisch vernetzten EP-Schichten auf technischen Metalloberflächen auch mechanische Eigenschaften wie die Verbundfestigkeit und den elastischen Modul mittels Dreipunktbiegeversuchen und Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA). Das System DGEBA-IPDA zeigte auf technischem Aluminium schichtdickenabhängige Eigenspannungen und elastische Eigenschaften. Die Autoren folgerten, dass sich am Metallsubstrat Interphasen im E-Modul von 200 µm – 250 µm Breite ausbilden [235, 236, 259]. In 30 µm dicken Schichten aus DGEBA-IPDA auf Al, Ti und Au reduzierte sich

die Bruchfestigkeit nach dreistündiger Vernetzung bei Raumtemperatur und anschließender Nachvernetzung gegenüber Proben, die unmittelbar nach dem Auftragen des Epoxidsystems bei der erhöhten Nachvernetzungstemperatur ausgehärtet wurden [239].

Allerdings zeigten 0,2 mm – 3 mm dicke Filme eines aminisch vernetzten Epoxids auf lackiertem Stahl (Polyester, EP-Primer, Stahl), die mit Peel-Test, Dreipunktbiegeversuch und DMA untersucht wurden, ebenfalls eine Zunahme des E-Moduls mit abnehmender Schichtdicke, obwohl die Lackierung die Bildung einer EP-Metall-Interphase verhindert [260]. DGEBA-IPDA-Schichten (65  $\mu\text{m}$  – 485  $\mu\text{m}$ ) auf der Al-Legierung 1050, die mit DSC und DMA untersucht wurden, reproduzieren zwar die von Roche et al. beschriebene Schichtdickenabhängigkeit von  $T_g$ ,  $\tan \delta$ , und  $E'$  [261]. Wurden dickere Schichten aber auf eine Dicke von 65  $\mu\text{m}$  poliert, so behielten die polierten Schichten ihre ursprünglichen Eigenschaften und unterschieden sich von 65  $\mu\text{m}$ -Schichten [261]. Die Schichten sind also jeweils homogen; die Schichtdickenabhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften ist daher nicht auf einen Gradienten am Metallsubstrat zurückzuführen, wie Roche schlussfolgerte. Auch hier könnte aufgrund der Präparation an feuchter Laborluft die Nebenreaktion mit atmosphärischem Wasser und  $\text{CO}_2$  zur beobachteten Schichtdickenabhängigkeit beitragen.

Gradienten in den mechanischen Eigenschaften können nicht nur durch Gradienten im Netzwerkaufbau, sondern auch durch Eigenspannungen in der Probe verursacht werden. Sie entstehen während der Vernetzung durch Polymerisationsschrumpfung, der im Glaszustand nicht vollständig relaxieren kann. Solche Eigenspannungen wurden für DGEBA-DETA auf verschiedenen Substraten (Al, Cu, Au, Mg, Glas) mit Brillouin-Mikroskopie nachgewiesen [16, 209]. Sie gehen zurück, wenn man das Substrat entfernt, welches das Verzerrungsfeld verursacht. Dass die Eigenspannungen die Auswirkungen von Gradienten im Netzwerkaufbau überlagern, erschwert die Bewertung der Ergebnisse der Brillouin-Mikroskopie.

Da die genannten indirekten Untersuchungen der Interphase an Schichtsystemen und die Ergebnisse der zerstörungsfreien Brillouin-Mikroskopie nicht immer eindeutig zu interpretieren sind, ist ein direkter Zugang zu den mechanischen und morphologischen Eigenschaften wünschenswert. Er gelingt mit hochauflösenden Methoden wie Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Nanoindentation.

Dicke und Ausprägung der Interphase in glasfaserverstärkten Polymeren hängen von der Polymermatrix, der Oberflächenvorbehandlung der Glasfasern und den Umgebungsbedingungen ab [262]. Mit Nanoindentation, Nanoscratch-Tests und Rasterkraftmikroskopie wurden sowohl steifere als auch weichere Interphasen mit Breiten zwischen wenigen 100 nm und 10  $\mu\text{m}$  beobachtet.

Munz et al. untersuchten die Interphase zwischen hochreinem Kupfer und verschiedenen Epoxidsystemen mit Rasterkraftmikroskopie im Force Modulation Mode (FFM-SFM) mit verschiedenen Präparationstechniken. Zum einen wurde Mica mit einer Kupferschicht bedampft, in die feine Löcher geätzt wurden [71, 123, 124]. Nach dem Abguss und Aushärten

des Epoxids wurde das Mica-Substrat entfernt, so dass in den Löchern der Kupferschicht zum Kupferrand hin die Steifigkeit des Epoxids gemessen werden konnte. Die Autoren fanden eine 280 nm breite Zone reduzierter Steifigkeit (-29 MPa). An einem anderen EP-System mit aliphatischem Aminvernetzer wurden senkrechte Mikrotomschnitte durch die Cu-EP-Grenzfläche präpariert [124, 125]. An der Grenzfläche entstand eine  $(3,8 \pm 0,6)$   $\mu\text{m}$  breite Aufwölbung des EPs, die auf die geringere Steifigkeit des Epoxids oder auf die Präparation zurückzuführen sei. Zudem wurde ein Steifigkeitsgradient über 29  $\mu\text{m}$  gefunden. Nahe an der Grenzfläche stieg die Nodulgröße auf 1,5  $\mu\text{m}$  - 3,9  $\mu\text{m}$ , während sie im Bulk 150 nm - 460 nm betrug [124, 125]. Als mögliche Erklärung für die Nodulgrößenunterschiede wurde eine Wärmeabfuhr an das Substrat diskutiert, die die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert und dadurch die Nodulgröße erhöht [121]. Schließlich wurden Cu-Aufdampfschichten auf Siliziumwafern mit Elektronenstrahlolithographie hergestellt und mit EP beschichtet [121, 124, 125]. Nach der Aushärtung konnte das Epoxid mit der Kupferschicht vom Wafer abgelöst und mit FFM-SFM untersucht werden. Es zeigte sich eine 1,5  $\mu\text{m}$  breite Zone reduzierter Steifigkeit, die Nodulgröße nahe der Grenzfläche betrug hier nur 76 nm.

Bereits frühere rasterelektronenmikroskopische Abbildungen der Morphologie von Oberflächen und Bruchflächen legten nahe, dass die Nodulgröße mit steigender Härterkonzentration sinkt [128]. Sie wiesen auch eine feinere Struktur am Substrat nach (8 - 25 nm), auf die eine Zone größerer Noduli folgt (30 nm – 60 nm). Die Bereiche wurden als Anreicherungs- und Verarmungszonen des Härters interpretiert, die zu einer morphologischen Interphase aus zwei Schichten mit insgesamt 100 nm Breite führen.

Mit TM-SFM wurden an mehreren DGEBA-Amin-Systemen am Siliziumkontakt größere Noduli als an der Oberfläche gefunden [118, 119]. Dies wurde zunächst auf Unterschiede in der Zusammensetzung durch eine Entmischung zurückgeführt [118]. Spätere Untersuchungen zeigten, dass die Mikrostruktur am Siliziumkontakt bulktypisch ist [111, 120]. Auf Stahl wurde dagegen eine Interphase im Epoxid zum Stahlsubstrat beobachtet, deren Breite auf 0,1  $\mu\text{m}$  - 2  $\mu\text{m}$  abgeschätzt wurde; sie wurde allerdings als mögliches Artefakt der Schnittpräparation bewertet [118].

Die Quellen zeigen, dass mit ortsauflösenden Methoden und geeigneter Probenpräparation, insbesondere mit Mikrotomie, mechanische und morphologische Interphasen nachgewiesen werden können. Ihre Reichweiten variieren je nach Epoxidsystem, Substrat und Versuchsführung allerdings um drei Größenordnungen von etwa 100 nm bis in den zweistelligen Mikrometerbereich. Daher werden in dieser Arbeit die mechanischen und morphologischen Eigenschaften an Keilschnitten durch EP-Metall-Kontakte untersucht.

## 5.2 Wechselwirkung zwischen DETA und Metallsubstraten

Bevor der Einfluss von Metallsubstraten auf die Vernetzung des Epoxidsystems untersucht wird, sollten die Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Monomeren und Metallsubstraten bekannt sein. Während DGEBA nicht mit Metallsubstraten wechselwirkt, können aminische Härter durch Kontakt mit Metallsubstraten lösliche Komplexe bilden (s. Abschnitt 5.1). Daher werden in diesem Abschnitt die Wechselwirkungen zwischen DETA und den drei Metallen Cu, Al und Au unter trockenen Bedingungen untersucht.

Dabei werden zwei Strategien verfolgt: Zum einen werden DETA-Spincoating-Filme auf Metallsubstraten erzeugt und mit ERAS untersucht. Aufgrund ihres hohen Oberflächen-Volumenverhältnisses ermöglichen sie einen guten Zugang zu Grenzflächeneffekten (s. Abschnitt 5.2.1). Zum anderen wird DETA durch Kontakt mit Metallpulvern<sup>25</sup> modifiziert und mit spektroskopischen Techniken (IR-ATR, NIR, UV/Vis) untersucht (s. Abschnitt 5.2.2).

### 5.2.1 DETA-Spincoatingschichten auf metallischen PVD-Substraten

DETA-Schichten wurde mit Spincoating in getrockneter, CO<sub>2</sub>-reduzierter Luft auf Metallaufdampfschichten auf Silizium-Wafern aufgebracht und nach unterschiedlichen Kontaktzeiten zwischen DETA und dem Metall mit IR-ERAS untersucht (s. Abschnitt 2.3.7). Als Referenz dienen simulierte DETA-Dünnschichtspektren mit Bulkeigenschaften, die gemessen würden, wenn DETA nicht mit den Substraten wechselwirken würde (s. Abschnitt 2.3.7). Anhand der notwendigen Schichtdicke in der Simulation lässt sich die tatsächliche Dicke der DETA-Schichten abschätzen.

Fotos typischer DETA-Spincoatingschichten auf Metall-Substraten sind in Abbildung 5-1 dargestellt. Die Schichten sind überwiegend geschlossen. Sie zeigen zwar einige Inhomogenitäten auf dieser Skala, aber nur kleinflächige Entnetzungen. Daher sind sie für ERAS-Messungen geeignet.

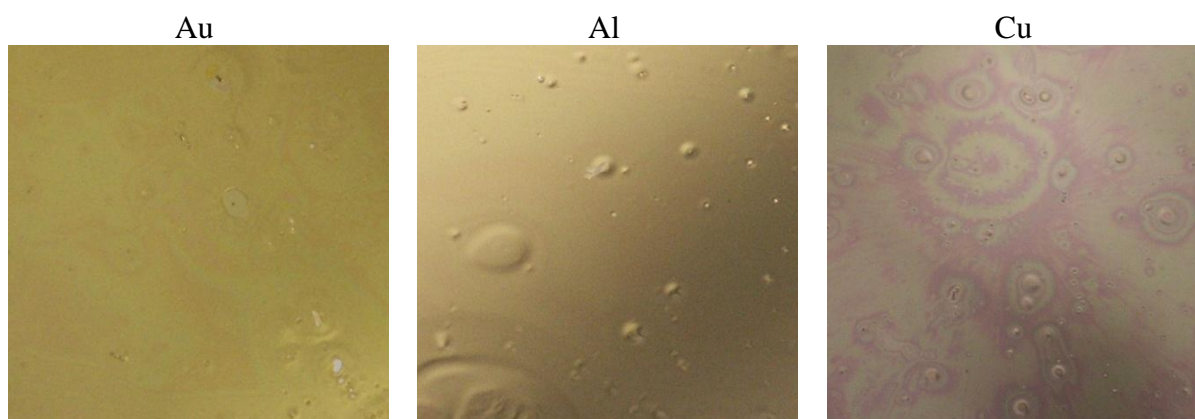


Abbildung 5-1. Fotos von DETA-Spincoatingschichten auf Metall-Substraten (1 cm × 1 cm)

<sup>25</sup> Die Oberfläche der Metallpartikel ist mit einer nativen Oxidschicht bedeckt, die Wechselwirkungen mit DETA eingehen kann.

Abbildung 5-2 zeigt ERA-Spektren von DETA-Spincoatingschichten auf **Gold**-Substraten nach unterschiedlichen Kontaktzeiten. Bei  $3360\text{ cm}^{-1}$  findet man in den Schichten nur eine Schulter statt einer scharfen Bande, die den asymmetrischen Streckschwingungen der beiden primären Aminogruppen des DETA entspricht. Die Deformationsschwingung primärer Amine bei  $1588\text{ cm}^{-1}$  nimmt deutlich zu, so dass sich das Intensitätsverhältnis zu  $1462\text{ cm}^{-1}$  umkehrt. Der breite Absorptionsbereich bei  $870\text{ cm}^{-1}$ , der zu Deformationsschwingungen der primären und sekundären Aminogruppen gehört, ist in den Schichten auf Au dagegen nicht so intensiv wie im Referenzspektrum. Die Beobachtungen zeigen, dass sich der Kontakt mit dem Substrat auf das Schwingungsverhalten der Aminogruppen auswirkt.

Im CH-Streckschwingungsbereich ist um  $2830\text{ cm}^{-1}$  in den Schichten nur eine Bande sichtbar, während sich in der Referenz zwei Banden unterscheiden lassen. Die Intensitäten der CH-Deformationsschwingungen im Spektralbereich von  $1600\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$  nehmen in den Schichten im Vergleich zur Referenz zu. Auch die Ethylengruppen zeigen also im Metallkontakt veränderte Schwingungseigenschaften.

Zudem entsteht bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  eine breite, neue Bande, die nicht sinnvoll zugeordnet werden kann.

Im Laufe von 60 min lässt sich keine zeitliche Abhängigkeit der spektralen Veränderungen im Vergleich zur Referenz nachweisen, die auf eine langsame Reaktion zwischen DETA und der Goldschicht hindeuten würde. Die Prozesse, die durch das Metallsubstrat ausgelöst werden und die sich auf die Eigenschaften des DETA-Films auswirken, laufen folglich so schnell ab, dass sie schon vor der ersten Messung abgeschlossen sind.

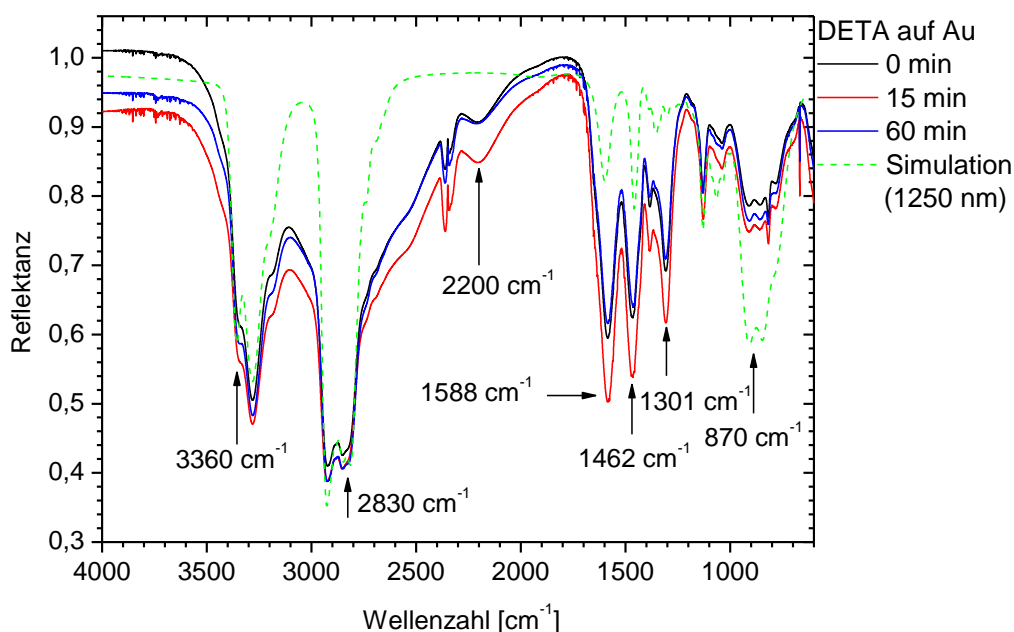


Abbildung 5-2. ERA-Spektren von DETA-Spincoatingschichten auf Au-Substraten nach unterschiedlichen Kontaktzeiten (Einfallswinkel:  $60^\circ$ , p-Polarisation)

DETA-Schichten auf **Aluminium** (s. Abbildung 5-3) zeigen qualitativ die gleichen spektralen Veränderungen wie Schichten auf Gold und ebenfalls keine zeitliche Entwicklung. Daher sind auch hier die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht schon nach dem Spincoating abgeschlossen.

Schichten auf Gold und Aluminium unterscheiden sich im Spektrum nicht; die spektralen Abweichungen von den Referenzspektren sind folglich nicht substratspezifisch, sondern treten auf beiden Metallen gleichermaßen auf.

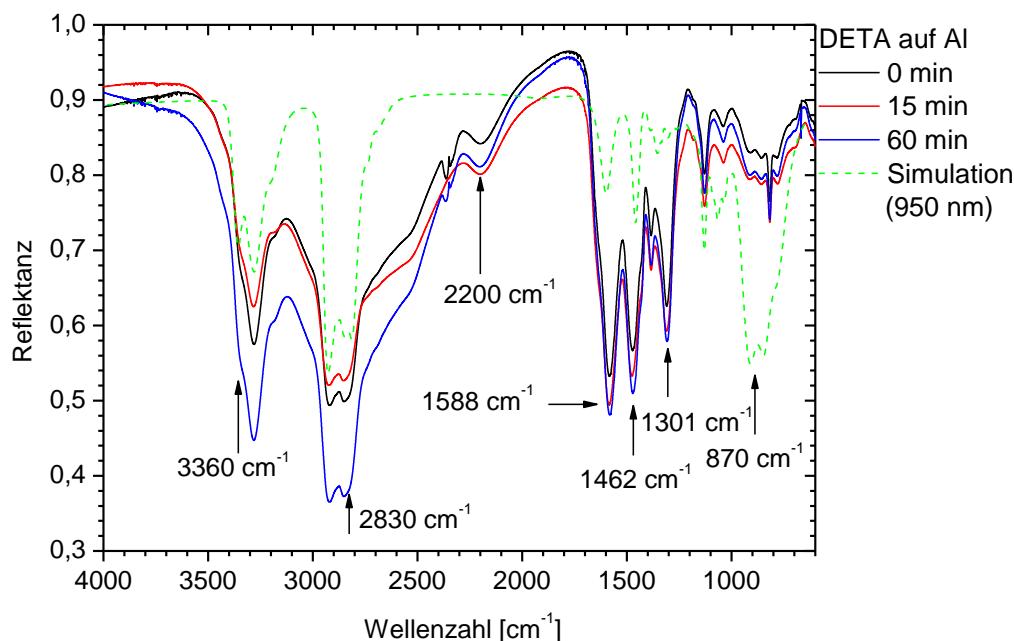


Abbildung 5-3. ERA-Spektren von DETA-Spincoatingschichten auf Al-Substraten nach unterschiedlichen Kontaktzeiten (Einfallswinkel:  $60^\circ$ , p-Polarisation)

Als Erklärung der spektralen Abweichungen kommt die bekannte Vorzugsorientierung der am Substrat adsorbierten DETA-Moleküle in Frage. Molecular-Modelling-Berechnungen zeigen, dass sie wegen der auftretenden Adsorptionswechselwirkungen substratabhängig ist [263, 264]. Wegen der Ausrichtung der Moleküle, insbesondere ihrer Dipolmomente, kann ihre Wechselwirkung mit dem IR-Licht in Substratnähe vom Volumen abweichen, wo die Dipolmomente statistisch verteilt sind. Dadurch können sich Bandenintensitäten ändern [263]. Allerdings sind die hier untersuchten Schichten sehr dick im Vergleich zu einer Monolage DETA: die berechneten Referenzspektren mit vergleichbarer Bandenintensität gehen von Schichtdicken von 950 nm – 1250 nm aus. Die Vorzugsausrichtung müsste sich über viele Moleküllagen fortsetzen, um sich signifikant auf die ERA-Spektren auszuwirken. Dies erscheint angesichts der Schichtdicke fraglich.

Wahrscheinlich ist eine Herauslösung von Al-Ionen aus der Reaktionsschicht, die von DETA komplexiert werden und sich in der DETA-Schicht lösen (vgl. Abschnitt 5.1.2). Durch die Wechselwirkung zwischen den DETA-Liganden und dem Zentralatom im Komplex ergeben

sich spektrale Veränderungen. Auch für Goldsubstrate wird von einem Ätzangriff durch Amine und von einer Komplexbildung berichtet [265]. Sind beide Komplexe ähnlich aufgebaut, könnten sich vergleichbare Spektrenänderungen ergeben. Über den Aufbau von DETA-Au-Komplexen liegen allerdings keine Erkenntnisse vor.

Bei der Spektreninterpretation darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die DETA-Schichten optische Inhomogenitäten zeigen (Abbildung 5-1). Diese Abweichung der optischen Situation zwischen Simulation und Messung kann zu den beobachteten spektralen Unterschieden beitragen; allerdings können dadurch keine neuen Banden entstehen oder sich Intensitätsverhältnisse benachbarter Banden umkehren. Die Spektrenänderungen lassen sich also nicht allein durch die optische Heterogenität der Schichten erklären.

Der Einfluss einer Reaktion von DETA mit Wasser und  $\text{CO}_2$  zu Ammonium kann trotz der Abdichtung des IR-Probenhalters wegen des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Schichten nicht ausgeschlossen werden (s. Abschnitt 2.1.1). Tatsächlich weisen die ERA-Spektren der DETA-Schichten Ähnlichkeiten mit den ATR-Spektren von Ammonium aus, die in [266] gezeigt sind. Insbesondere der Absorptionsabfall bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  -  $1800\text{ cm}^{-1}$ , die Bande um  $2200\text{ cm}^{-1}$  und die verstärkte Absorption bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $1200\text{ cm}^{-1}$  sind typisch für das flüssige Kondensat aus der Gasphase, das bei der Wechselwirkung von DETA mit feuchter,  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft entsteht [266]. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Nebenreaktion mit Wasser und  $\text{CO}_2$  trotz der Abdichtung des Probenhalters in merklichem Umfang abläuft und mögliche Substrateffekte überlagert.

Die zeitlich konstanten Spektrenänderungen in DETA-Schichten auf Au und Al gegenüber den Referenzspektren können also nicht eindeutig substratspezifischen Wechselwirkungen zugeordnet werden.

DETA-Schichten auf **Kupfer** zeigen bei  $3360\text{ cm}^{-1}$ ,  $2830\text{ cm}^{-1}$  und  $870\text{ cm}^{-1}$  die gleichen Änderungen wie auf Gold und Aluminium (s. Abbildung 5-4). Auf Kupfer nehmen die Abweichungen von der Referenz mit der Zeit aber zu. Es laufen also zeitabhängige Prozesse ab.

Zusätzlich zeigt sich um  $3200\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande, während die Referenz dort nur schwach absorbiert. Im Vergleich mit den anderen NH-Streckschwingungen wächst diese Bande mit der Zeit und verschiebt ihre Lage zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Kontaktzeit ein zunehmender Anteil der primären Aminwasserstoffe stärkere Bindungen eingeht.

In allen DETA-Schichten auf Kupfer sind zudem neue Banden bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  und  $2070\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar. Sie wachsen mit zunehmender Kontaktzeit. Sie sind ein eindeutiger Hinweis auf neue Spezies<sup>26</sup>, da DETA in diesem Spektralbereich nicht absorbiert, während die übrigen

---

<sup>26</sup> Der Bandenlage und -form (Doppelpeak) nach könnte es sich dabei um Nitrilgruppen handeln, die aus primären Aminen formal durch oxidative Dehydrierung hervorgehen. Möglicherweise wirkt die amphotere Oxidschicht, die ein- und zweiwertige Kupferionen enthält, ausreichend oxidativ und katalytisch. Eine sichere Zuordnung ist aber nicht möglich.

Veränderungen die Lagen oder Intensitäten von DETA-typischen Banden betreffen. Dieses neue Bandenensemble wurde nicht nur in DETA-Schichten, sondern auch in RT-vernetzten, 50 nm dicken EP14-Schichten nachgewiesen und wächst bei der Nachvernetzung; in 500 nm dicken Schichten ist erst nach der Nachvernetzung eine Bande sichtbar [81]. Die zugrunde liegende Wechselwirkung zwischen DETA und dem Cu-Substrat läuft also auch in Konkurrenz zur Vernetzung ab.

Im Vergleich zur Referenz und zu den anderen Metallsubstraten zeigen sich in DETA-Schichten auf Kupfer also deutliche, zeitabhängige und substratspezifische Effekte, die zu einer fortschreitenden Modifizierung des Amins führen.

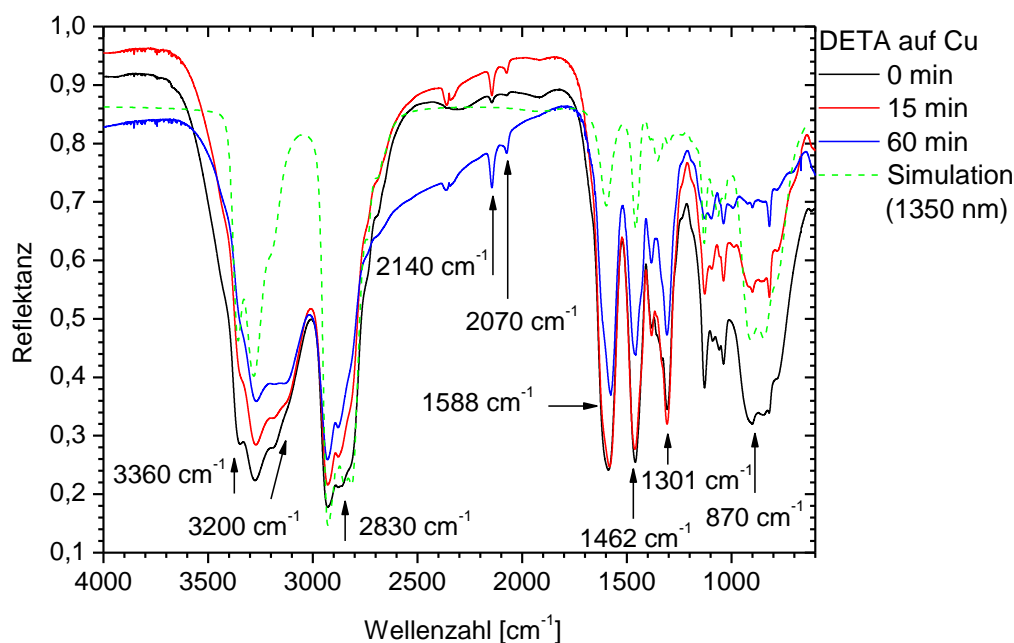


Abbildung 5-4. ERA-Spektren von DETA-Spincoatingschichten auf Cu-Substraten nach unterschiedlichen Kontaktzeiten (Einfallswinkel:  $60^\circ$ , p-Polarisation)

Da DETA-Schichten auf Kupfersubstraten stark von reinem DETA und von den Schichten auf Gold und Aluminium abweichen, liegt die Vermutung nahe, dass sich im Kontakt zum Kupfersubstrat substratspezifische organometallische Komplexe bilden. Auch die zeitliche Entwicklung der spektralen Veränderungen passt zu der oft langsamen Kinetik von Komplexbildungsreaktionen. Mit steigender Kontaktzeit nimmt die Komplexkonzentration in der Schicht zu. Zum Vergleich der Bandenlagen wurde daher der Modellkomplex  $\text{DETA}_2\cdot\text{CuSO}_4$  hergestellt<sup>27</sup> und mit IR-ATR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 5-5).

<sup>27</sup> Dazu wurden DETA und  $\text{CuSO}_4$  im molaren Verhältnis 2 : 1 in wässriger Lösung angesetzt und bei  $10^\circ\text{C}$  gelagert. Der entstandene Niederschlag wurde mit Methanol gewaschen und getrocknet.



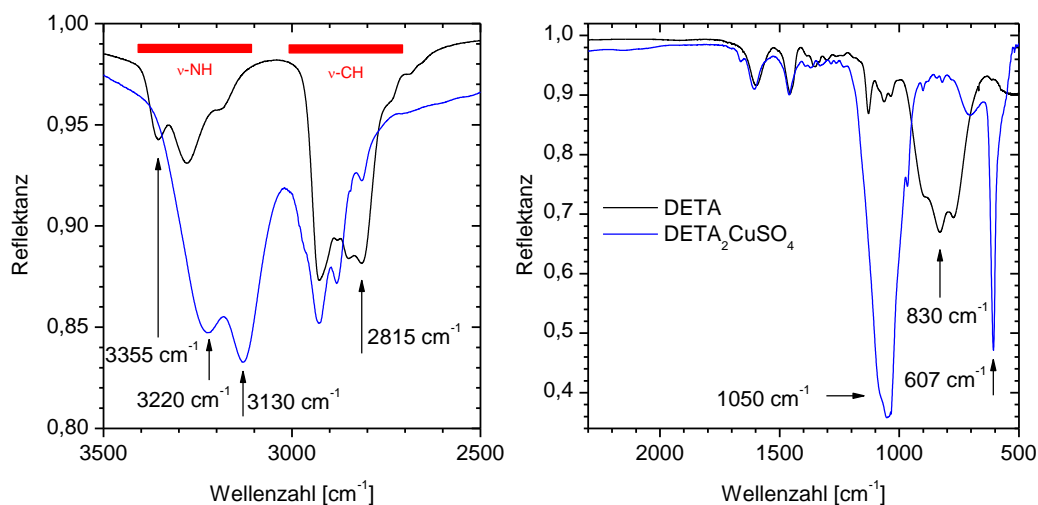


Abbildung 5-5. ATR-Spektren von DETA und  $\text{DETA}_2 \cdot \text{CuSO}_4$  (Einfallswinkel:  $60^\circ$ , p-Polarisation)

In  $\text{DETA}_2 \cdot \text{CuSO}_4$  fehlt im Vergleich zu DETA die NH-Streckschwingung bei  $3355 \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden vorhandenen NH-Streckschwingungen bei  $3220 \text{ cm}^{-1}$  und  $3130 \text{ cm}^{-1}$  sind gegenüber denen in DETA deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was auf starke Wasserstoffbrücken hindeutet. Die CH-Streckschwingung bei  $2815 \text{ cm}^{-1}$  und die NH- und  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingungen um  $870 \text{ cm}^{-1}$  sind im Komplex deutlich schwächer ausgeprägt als im DETA. Dagegen zeigt er starke Banden bei  $1050 \text{ cm}^{-1}$  und  $607 \text{ cm}^{-1}$ .

Vergleicht man qualitativ die Spektren der DETA-Schichten auf Kupfer mit denen von  $\text{DETA}_2 \cdot \text{CuSO}_4$ , stellt man klare Übereinstimmungen in den Veränderungen der NH- und CH-Schwingungen gegenüber DETA fest<sup>28</sup>. Es kann also angenommen werden, dass in den Spincoatingschichten auf Kupfer Metallionen gelöst und von DETA komplexiert werden.

### 5.2.2 Modifizierung des DETA mit Metallpulver (Al, Cu)

Neben Spincoatingschichten wurde auch DETA untersucht, das unter Inertgasatmosphäre durch den Kontakt mit Metallpulver (Cu oder Al) während 30 min modifiziert wurde (s. Abschnitt 2.3.3). Dies hat den Vorteil, dass weitere spektroskopische Techniken eingesetzt werden können. Zudem lassen sich mit dem modifizierten DETA Bulkproben mit Interphaseneigenschaften herstellen (s. Abschnitt 2.3.3).

Abbildung 5-6 zeigt Fotos von Metall-modifiziertem DETA nach einer Kontaktzeit von 30 min. Der Kontakt mit Aluminiumpulver führt zu keiner Farbveränderung des DETA. Visuell ist eine schwache, gräuliche Trübung erkennbar, die vermutlich durch schwebende Aluminiumpartikel verursacht wird. Dagegen färbt sich DETA im Kontakt mit Kupferpulver

<sup>28</sup> Das Cu-typische Bandenensemble bei  $2140 \text{ cm}^{-1}$  und  $2070 \text{ cm}^{-1}$  wird in  $\text{DETA}_2 \cdot \text{CuSO}_4$  nicht beobachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es aus einer Redoxreaktion hervorgeht, die das Cu-Substrat, nicht aber das Cu-Salz auslösen kann.

leicht bräunlich-grün. Dies ist ein erster Hinweis, dass sich auch durch diese Vorgehensweise Cu-DETA-Komplexe bilden, die sich im DETA lösen.



Abbildung 5-6. Fotos von Metall-modifiziertem DETA nach 30 min Kontakt mit Al-Pulver (links) oder mit Cu-Pulver (rechts)

ATR-Spektren von DETA und von Metall-modifiziertem DETA (Cu, Al) nach 30 min Kontaktzeit sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Modifizierung führt zu keinen signifikanten Änderungen im Spektrum, die auf die Bildung von Komplexen hindeuten würden (vgl. Abbildung 5-5). Folglich ist ihre Konzentration zu gering, um sie im IR-Spektrum nachzuweisen.

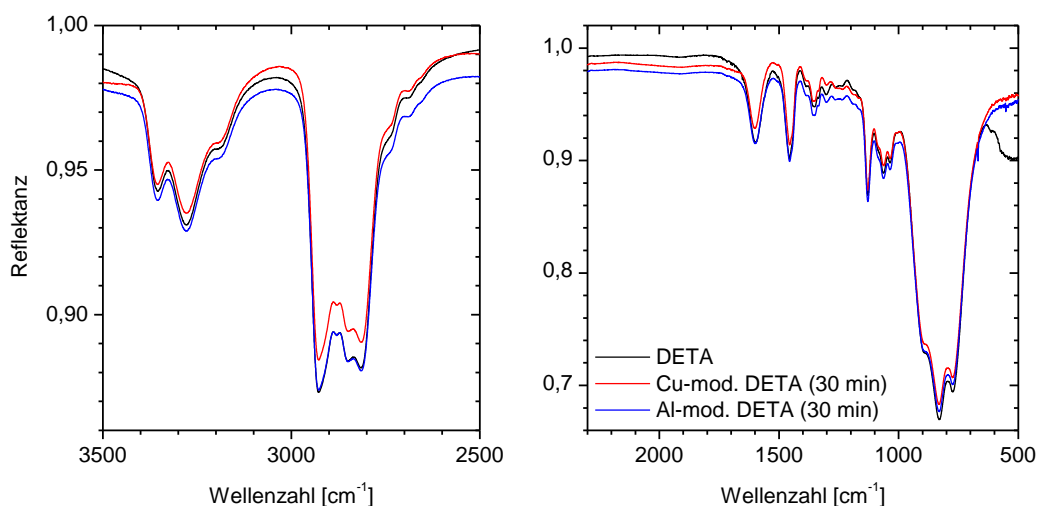


Abbildung 5-7. ATR-Spektren von DETA und von Metall-modifiziertem DETA (Cu, Al) nach 30 min Kontaktzeit (Einfallswinkel: 60°, p-Polarisation)

Da sich DETA im Kontakt mit Kupfer sichtbar verfärbt, wurde modifiziertes DETA mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht (s. Abschnitte 9.1.5 und 2.3.3). Dazu wurde das modifizierte DETA gegen reines DETA als Referenz vermessen. Die resultierenden UV/Vis-Spektren in Abbildung 5-8 zeigen also die Veränderung des DETA durch den Metallkontakt.

Aluminiumpulver führt zu einer leichten Absorption im gesamten Spektrum. Sie könnte allerdings durch Lichtstreuung an sehr kleinen Aluminiumpartikeln vorgetäuscht werden, die

trotz des Zentrifugierens im DETA schweben. Dazu passt die visuell erkennbare, leichte Trübung des modifizierten DETA. Eine Komplexbildung zwischen DETA und Al wird durch dieses Ergebnis allerdings nicht ausgeschlossen. Der breite, flache Untergrund könnte eine Absorption verbergen, oder die Konzentration der gebildeten Komplexe liegt unter der Nachweisgrenze. Zudem müssen DETA-Al-Komplexe nicht im untersuchten UV/Vis-Bereich absorbieren. Übereinstimmend wurde keine Literatur zu UV/Vis-Untersuchungen solcher Komplexe gefunden.

Aluminiumsubstrate führen also weder in ERA- noch in UV/Vis-Spektren zu eindeutigen Hinweisen auf die Bildung von Al-DETA-Komplexen, die in der Literatur beschrieben wird (s. Abschnitt 5.1.2). Ihre Konzentration liegt also unter dem Detektionslimit der ERA- und UV/Vis-Spektroskopie.

Im Kontakt mit Kupferpulver entstehen Absorptionsbanden bei 490 nm und bei 620 nm sowie eine Schulter bei 860 nm, die nicht auf Lichtstreuung zurückzuführen sind. Vielmehr zeigten UV/Vis-Untersuchungen an Kupfer-(II)-Komplex-Lösungen mit gesättigten Aminen, dass DETA-Cu(II)-Komplexe im Bereich um 600 nm – 630 nm ( $[\text{Cu}\cdot\text{DETA}]^{2+}$ ) bzw. um 850 nm ( $[\text{Cu}\cdot\text{DETA}_2]^{2+}$ ) absorbieren [60]. Kupfer-(I)-Komplexe mit ungesättigten Aminen zeigen Banden bei 430 nm – 545 nm [61]. Alle gemessenen Absorptionsbanden können also mit Cu-DETA-Komplexen<sup>29</sup> erklärt werden.

Die UV/Vis-Untersuchungen belegen folglich, dass DETA auch unter trockenen Umgebungsbedingungen Kupferionen aus der Oberfläche von Kupfersubstraten löst. Dabei bildet sich eine Mischung von Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen. Ihr Einfluss auf die Netzwerkbildung wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

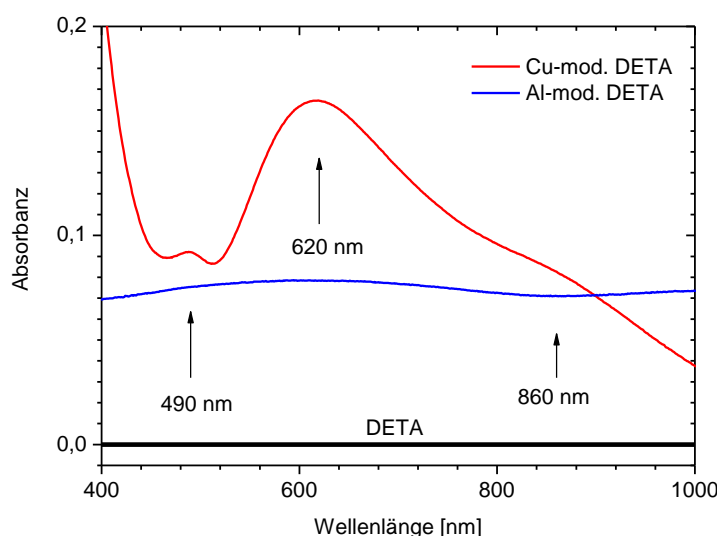


Abbildung 5-8. UV/Vis-Spektren von DETA und von Metall-modifiziertem DETA (Cu, Al) nach 30 min Kontaktzeit gegen DETA als Referenz

<sup>29</sup> Die Gegenionen der Komplexe sind nicht bekannt; möglicherweise stammen sie ebenfalls aus der Oxidschicht der Partikel.

## 5.3 Vernetzung unter dem Einfluss von Metallsubstraten

### 5.3.1 NIR-Vernetzungskinetik von Cu-modifiziertem EP12-Bulk

Zunächst wurde Cu-modifiziertes DETA mit DGEBA im stöchiometrischen Verhältnis zu Cu-modifiziertem EP12 umgesetzt und seine Reaktionskinetik vergleichend mit EP12 mittels NIR-Spektroskopie<sup>30</sup> verfolgt, um Einflüsse der Cu-DETA-Komplexe auf die Umsetzung der Aminogruppen zu überprüfen (s. Abschnitt 2.3.4). Die Bandenzuordnungen im nahen Infrarot wurden bereits in Abschnitt 3.3 eingeführt.

Im NIR-Spektrum wird die Phenylenbande bei  $5986\text{ cm}^{-1}$  als Referenz genutzt. Mit der Epoxidbande bei  $4530\text{ cm}^{-1}$  lässt sich auch im NIR ein spektroskopischer Epoxid-Umsatz berechnen:

$$U_{EP}^{NIR}(t) = \left(1 - \frac{I_{4530}(t)/I_{5986}(t)}{I_{4530}^0/I_{5986}^0}\right) \cdot 100\% \quad (5-1)$$

Daneben kann im NIR zusätzlich der Umsatz an primären Aminen mit Hilfe der Bande bei  $4935\text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden:

$$U_{NH_2}^{NIR}(t) = \left(1 - \frac{I_{4935}(t)/I_{5986}(t)}{I_{4935}^0/I_{5986}^0}\right) \cdot 100\% \quad (5-2)$$

Sekundäre Amine absorbieren bei  $6535\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande wird allerdings von der Bande primärer Amine bei  $6495\text{ cm}^{-1}$  überlagert, so dass keine separate Bewertung möglich ist. Die gemeinsame, breite Bande lässt sich dennoch auswerten und liefert den kumulierten Umsatz an primären und sekundären Aminen:

$$U_{NH_2+NH}^{NIR}(t) = \left(1 - \frac{I_{6535}(t)/I_{5986}(t)}{I_{6535}^0/I_{5986}^0}\right) \cdot 100\% \quad (5-3)$$

<sup>30</sup> Die quantitative Umsatzauswertung erfordert einen Ausgangszustand, auf den sich die gemessenen Bandenhöhen beziehen. Im Gegensatz zu den MIR-Messungen ist hier allerdings keine volumetrische Addition von DGEBA- und DETA-Spektren möglich, da hierzu bei der Messung der Komponenten und des Ansatzes dieselbe Küvette benutzt werden müsste. Dies ist jedoch nicht möglich, weil der dünne Spalt zwischen den geklebten Objektgläsern nicht hinreichend gereinigt werden kann, ohne die Küvette zu zerstören. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Küvetten ist es nicht sinnvoll, andere Referenzküvetten zu nutzen, da die unterschiedlichen Mehrfachreflexionen innerhalb der Küvetten zu Interferenzen (Fringes) im Spektrum führen.

Deshalb wird als Ausgangszustand für NIR-Messungen das Spektrum verwendet, das unmittelbar nach Einfüllen des Ansatzes in die Küvette aufgenommen wurde ( $t_c = 10\text{ min}$  nach Mischen der Komponenten), obwohl schon Amin- und Epoxidgruppen miteinander reagiert haben. Für den Vergleich von EP-Bulk mit modifiziertem Bulk ist dieser geringe, systematische Fehler aber bedeutungslos.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, dass man die mit NIR- und MIR-Spektroskopie ermittelten spektroskopischen Umsätze nicht direkt miteinander vergleichen kann, da sich die Extinktionskoeffizienten der Oxirane im MIR und NIR unterscheiden können und die Bandenauswertung die Werte beeinflussen kann (s. Abschnitt 3.2.3).

Die zeitliche Entwicklung der ausgewerteten Umsätze und ihre Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten  $dU/dt$  sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Die Umsätze an primären Aminen verlaufen im Bulk und im Cu-modifizierten Bulk synchron, ebenso wie der kumulierte Umsatz an primären und sekundären Aminen. Nur der EP-Umsatz liegt in Cu-modifiziertem Bulk etwa 2 % höher als im Bulk. Diese Abweichung ist aber nicht signifikant, wie andere NIR-spektroskopische Kinetikmessungen zeigen [267]. Auch die Verläufe der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten sind deckungsgleich.

Die Modifizierung des DETA mit Kupferpulver beeinflusst folglich die Vernetzungskinetik nicht messbar. Dies passt zur Beobachtung, dass sich Cu-modifiziertes DETA IR-spektroskopisch nicht von reinem DETA unterscheiden lässt. Die Konzentration an Komplexen ist also zu gering, um sich in den Spektren des Amins und des EP-Systems niederzuschlagen und die Vernetzungsreaktion signifikant zu beeinflussen.

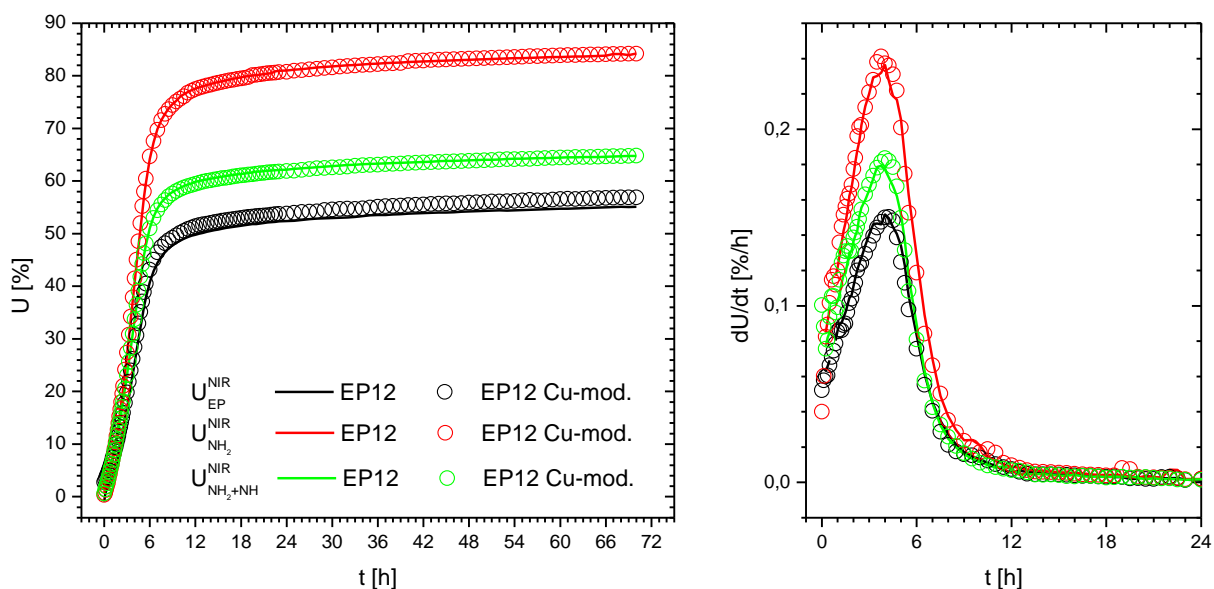


Abbildung 5-9. NIR-spektroskopische Umsätze von Oxiranringen  $U_{EP}^{NIR}$ , primären Aminen  $U_{NH_2}^{NIR}$  und primären und sekundären Aminen  $U_{NH_2+NH}^{NIR}$  während der RT-Vernetzung von EP12 und Cu-modifiziertem EP12 über 72 h (links) und die entsprechenden Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten  $dU/dt$  (rechts)

### 5.3.2 Metall-modifizierter Bulk und EP-Schichten auf Metallsubstraten

Cu- und Al-modifiziertes DETA wurden mit DGEBA in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zu modifiziertem Bulk umgesetzt, um daran modellhaft den Einfluss gelöster Metallionen auf die Netzwerkbildung in der Interphase mit DSC und IR-ATR-Mikrospektroskopie zu untersuchen (s. Abschnitt 2.3.3). Daneben wurden EP-Filme mit Dicken von 5  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  auf metallischen PVD-Substraten (Cu, Al) hergestellt und ebenfalls kalorimetrisch und IR-spektroskopisch untersucht, um die Reichweite des Metalleinflusses auf die chemische Vernetzung und Strukturbildung abzuschätzen (s. Abschnitt 2.3.6). Die resultierenden

spektroskopischen EP-Umsätze und die Glasübergangstemperaturen im 2. DSC-Heizlauf sind in Abbildung 5-10 zusammengefasst.

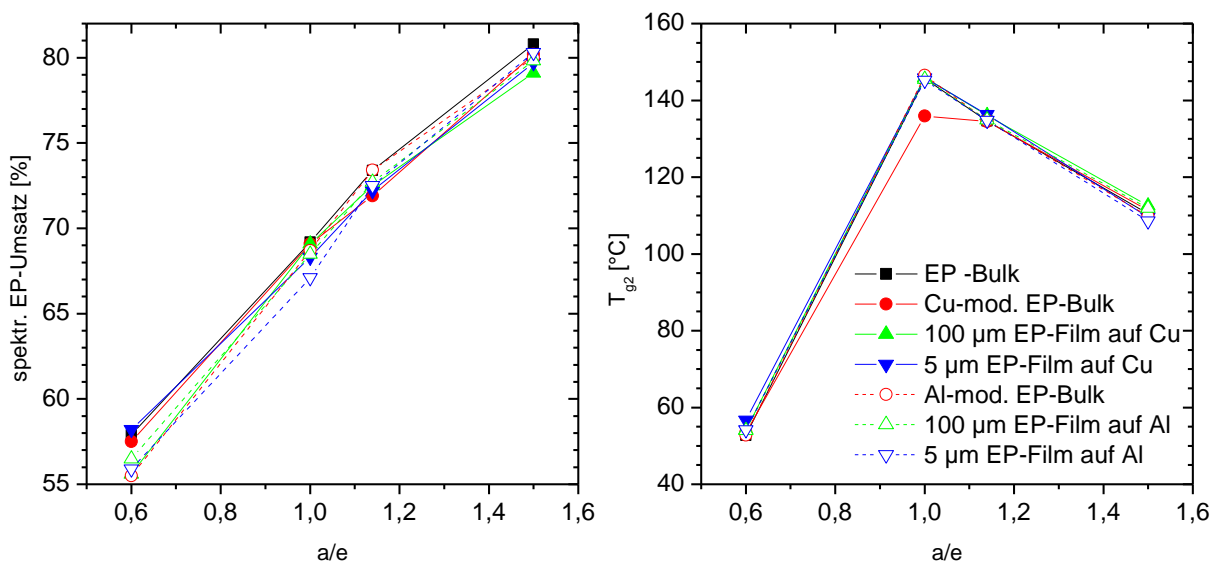


Abbildung 5-10. Spektroskopischer EP-Umsatz nach RT-Vernetzung ( $\mu$ -ATR) und Glasübergangstemperatur im 2. DSC-Heizlauf von EP-Bulk, Cu- und Al-modifiziertem EP-Bulk EP-Schichten auf Cu- und Al-Substraten (Dicke: 5  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ ) für verschiedene Verhältnisse von Aminwasserstoffen zu Epoxidgruppen  $a/e$ .

Der RT-Umsatz steigt in allen Proben mit zunehmendem DETA-Gehalt. Die chemische Verglasung während der RT-Vernetzung tritt also mit zunehmendem Amingehalt erst bei einem höheren Umsatz ein. Dies wurde bereits für den Bulk gezeigt (s. Abschnitt 3.2.4). Allerdings weichen die Kurven der modifizierten Bulkproben und der Schichten auf Metallsubstraten nicht signifikant vom Bulkverhalten ab. Die chemische Verglasung wird also nicht beeinflusst. Dies steht im Einklang mit der obigen Beobachtung, dass sich Cu-modifiziertes DETA nicht auf die NIR-Vernetzungskinetik auswirkt (s. Abschnitt 5.3.1). Auch in den Schichten reicht die Metallionenkonzentration offenbar nicht aus, um den RT-Umsatz messbar zu beeinflussen.

Der erste Heizlauf der DSC ist von der Nachvernetzung geprägt und daher kaum zur Bewertung des Metalleinflusses auf die Netzwerkbildung geeignet. Daher wurde nur im 2. Heizlauf die Glasübergangstemperatur bestimmt. Sie zeigt für alle Proben den typischen Verlauf des Bulks mit einem Maximum im stöchiometrischen System (s. Abschnitt 3.4).

Allerdings liegt  $T_{g2}$  im Cu-modifizierten Bulk mit stöchiometrischem Verhältnis reproduzierbar bei  $(135,9 \pm 1,5) \text{ } ^\circ\text{C}$  und damit um 10 K tiefer als im Bulk ( $(145,7 \pm 1,5) \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Die Modifizierung durch Cu-Pulver beeinflusst also die Nachvernetzung. Daraus lässt sich schließen, dass die im DETA gelösten Komplexe auch bei erhöhter Temperatur stabil sind. Sie blockieren Aminwasserstoffe, die dadurch der Vernetzung nicht zur Verfügung stehen. Deshalb wird

die maximale Glasübergangstemperatur nicht erreicht. Die Netzwerkdicke ist unter dem Einfluss von Kupfersubstraten geringer als im Bulk.

In stöchiometrischen EP-Schichten auf Kupfer weicht  $T_{g2}$  dagegen nicht vom Bulkwert ab. Entweder ist die Konzentration an Komplexen in den Schichten generell zu gering, oder ihre Diffusionslänge reicht nicht aus, um sich auf die Eigenschaften des gesamten Schichtvolumens messbar auszuwirken. Die Interphase in der Netzwerkstruktur ist also deutlich kleiner als 5  $\mu\text{m}$ .

In nicht-stöchiometrischen Systemen wird kein Einfluss der Cu-Modifikation auf  $T_{g2}$  gefunden. Dies heißt aber nicht, dass hier keine Komplexbildung abläuft. Vielmehr ist ihr Effekt auf die Anzahl der verfügbaren Aminwasserstoffe klein gegenüber dem eingestellten Unter- (EP7) oder Überschuss (EP14, EP18) an Aminogruppen gegenüber Oxiranringen. Das Verhältnis  $a/e$  bestimmt maßgeblich die erreichbare Netzwerkdicke und damit  $T_{g2}$  der nicht-stöchiometrischen Systeme.

### 5.3.3 Einfluss der Atmosphäre auf EP-Schichten und Klebungen

Der geringe, bestenfalls kurzreichweitige Einfluss von Metallsubstraten auf die Vernetzung im modifizierten Bulk und in dünnen EP-Schichten steht klar im Widerspruch zu den Publikationen von Roche et al., die für das gleiche EP-System von  $T_g$ -Depressionen um 35 K – 94 K im Metall-modifizierten Bulk bzw. von einer Interphase über etwa 300  $\mu\text{m}$  auf Aluminium berichten [234-239, 239, 243, 256, 257]. Daher müssen Unterschiede in der Versuchsdurchführung die Vernetzung maßgeblich beeinflussen.

Zum einen wurden von Roche et al. technische Substrate verwendet, die teilweise chemisch gebeizt wurden. Allerdings betrug ihre Reinheit mehr als 99 %, so dass sie sich chemisch nicht stark von den hier verwendeten PVD-Aufdampfschichten unterscheiden sollten. Zum anderen wurden die Proben von Roche et al. aber an feuchter Laborluft präpariert. Wasser konnte also einerseits bereits auf den Substraten adsorbiert sein, andererseits während der Vernetzung über die Atmosphäre auf die Proben einwirken. In dieser Arbeit wurde dagegen an getrockneter Luft präpariert. Die Nebenreaktion mit atmosphärischem Wasser und  $\text{CO}_2$ , aber auch ein durch Wasser verstärkter Ätzangriff auf das Substrat könnte also zu den geringeren Glasübergangstemperaturen von Roche et al. gegenüber der Präparation unter trockenen Bedingungen führen. Ein dritter Erklärungsansatz liegt in der bekannten Flüchtigkeit von DETA [16], das bei der von Roche et al. gewählten, offenen Filmpräparation während der Vernetzung abdampfen konnte und dadurch möglicherweise nicht mehr im vorgegebenen Verhältnis zur Verfügung stand. Dies wurde in dieser Arbeit durch geschlossene Formen oder durch das Abdecken der Proben mit PTFE-Folien vermieden.

Um den Einfluss der Feuchte und der offenen Filmpräparation auf die Netzworkebildung zu überprüfen, wurden offene Schichten, geschlossene Klebungen und Bulkproben sowohl an

feuchter Laborluft als auch in getrockneter Luft sowie in Argon hergestellt und RT-vernetzt. In Anlehnung an die von Roche et al. verwendete Präparation wurden als Substrate technische Al-Bleche (Reinheit: > 99 %) verwendet, die zuvor mit Aceton entfettet wurden. 2 g DGEBA wurden mit DETA stöchiometrisch angesetzt und mit einem Glasstab von Hand gemischt. Dieser Ansatz wurde auf die Al-Bleche als Schicht aufgetragen, deren Schichtdicke schätzungsweise bei 100  $\mu\text{m}$  lag. Ein Teil der Schichten vernetzte offen, ein Teil wurde mit einem zweiten Substrat zu einer Klebung gefügt. Zum Vergleich wurden Bulkproben vom DSC-Typ in PTFE-Formen abgegossen und mit einer PTFE-Folie abgedeckt. Alle Proben vernetzten während 72 Stunden bei Raumtemperatur.

Nach der RT-Vernetzung wurden die Substrate der Schichten bzw. der Klebungen abgesprengt und das Epoxid mit DSC in zwei Heizläufen kalorimetrisch untersucht. Die 2. Heizläufe der Bulkproben, der offenen Schichten und der geschlossenen Klebungen sind in Abbildung 5-11 in Abhängigkeit von der Atmosphäre dargestellt.

Bulkproben zeigen keine signifikante Abhängigkeit des Glasübergangs von der Atmosphäre (s. Abbildung 5-11a); die geringen Abweichungen der Einzelmessungen liegen im Toleranzbereich der Methode. Dies ist so zu interpretieren, dass die kurze Expositionszeit während des Mischens und des Abgießens keine ausreichenden Wechselwirkungen des Ansatzes mit der Atmosphäre gestattet, um die weitere Vernetzung in der geschlossenen Form nachweisbar zu beeinflussen. Daher führt sie unabhängig von der Atmosphäre zu demselben Netzwerkzustand.

In den offenen Schichten auf Aluminium dagegen verschiebt sich die Lage des Glasübergangs wie in der Literatur beschrieben um einige 10 K zu tieferen Temperaturen (s. Abbildung 5-11b). Zudem ist ein Atmosphäreinfluss nachweisbar: An feuchter Laborluft nimmt  $T_g$  in den Schichten am stärksten auf 45,8 °C ab. Allerdings kann ein Einfluss des Metallsubstrates nicht von der Einwirkung von Feuchte und  $\text{CO}_2$  einerseits und einem möglichen Abdampfen des flüchtigen DETA andererseits als Ursache unterschieden werden. Die stärkere  $T_g$ -Abnahme an feuchter Luft deutet aber darauf hin, dass die Wechselwirkung mit dem Wasser aus der Atmosphäre die Netzwerkbildung in der Schicht beeinflusst.

Aufschluss darüber liefern die geschlossenen Klebungen, da hier die Atmosphäre wie bei den Bulkproben nur während der Probenpräparation einwirken kann und ein späteres Abdampfen von DETA verhindert wird, wohingegen das Substrat die Vernetzung während der gesamten Reaktionszeit beeinflussen kann (s. Abbildung 5-11c). In diesen Klebungen ist unter trockenen Bedingungen kein Metalleinfluss auf den Glasübergang nachweisbar. Die integralen kalorischen Eigenschaften der 100  $\mu\text{m}$  dicken Klebschicht werden also durch den Substratkontakt nicht signifikant verändert. Diese Beobachtungen sind konsistent mit den bisherigen Ergebnissen an modifizierten Bulkproben und an Schichten auf PVD-Substraten.



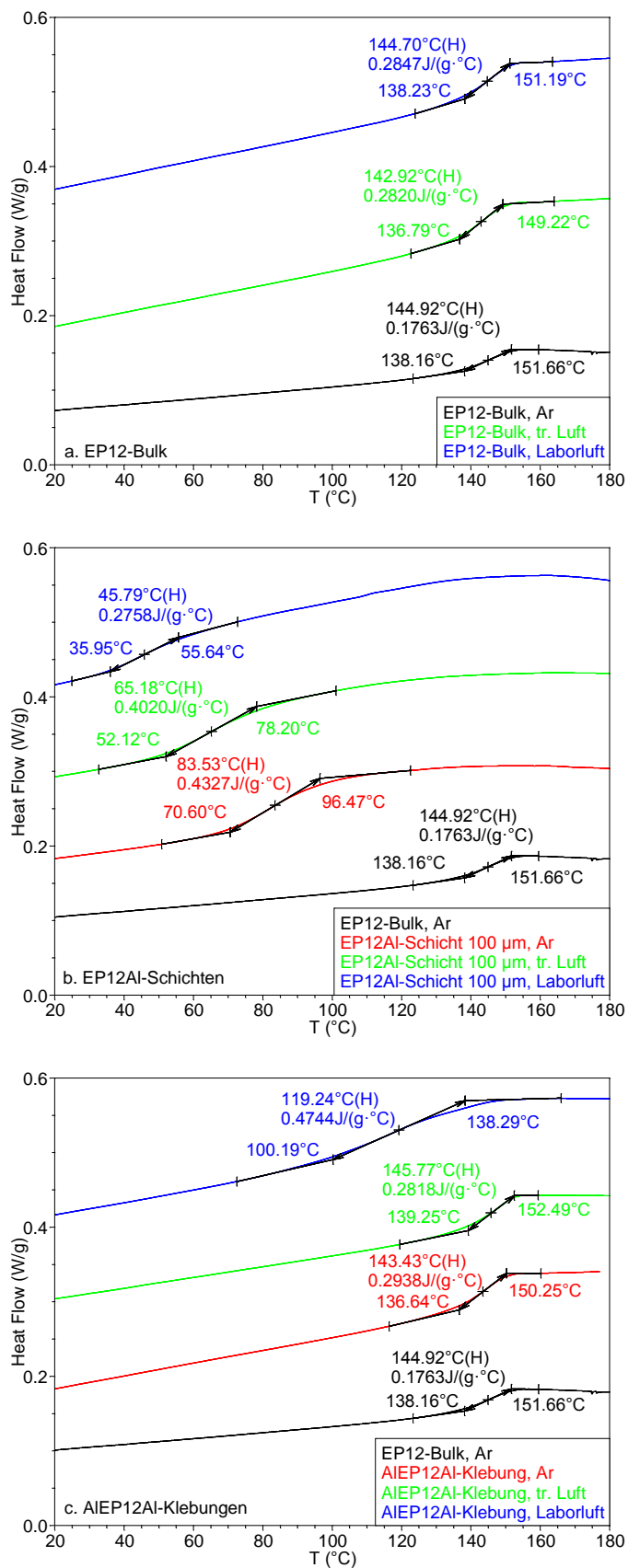


Abbildung 5-11. DSC-Kurven (2. Heizlauf, parallel verschoben) von RT-vernetzten EP12-Proben in Abhängigkeit von der Atmosphäre: a. EP12-Bulk, b. offene EP12-Schichten auf Al-Blechen (100 µm) c. geschlossene AIEP12Al-Klebungen

Die Präparation an feuchter Laborluft dagegen führt zu einer deutlichen Verbreiterung und Verschiebung des Glasübergangs zu kleineren Temperaturen. Da ein Verlust an DETA nicht stärker als unter trockenen Bedingungen sein kann, ist dies eindeutig auf den Einfluss der feuchten Luft zurückzuführen. Die Nebenreaktion von DETA mit Wasser und CO<sub>2</sub>, aber auch ein verstärkter Ätzangriff auf das Metallsubstrat kommen als Erklärungen für die vom Bulk abweichenden Schichteigenschaften in Frage und können anhand dieses Versuchs nicht unterschieden werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die kalorischen Eigenschaften der EP-Klebschichten auf Al erst durch die Präparation an feuchter Laborluft deutlich vom Bulk abweichen. Diese Feststellung ist wichtig für die klebtechnische Praxis: Unerwünschte Abweichungen der Klebschichteigenschaften vom leicht zu charakterisierenden Bulkverhalten lassen sich durch die Präparation unter trockenen Bedingungen weitgehend unterdrücken.

Zudem erklärt sie die Unterschiede der hier präsentierten Untersuchungsergebnisse zu den Resultaten von Roche et al. Die starken Abweichungen offener Klebschichten vom Bulkverhalten sind nicht typisch für geschlossene Klebungen; sie werden wohl durch einen DETA-Verlust und zusätzlich durch die Einwirkung feuchter Luft während der gesamten Vernetzungszeit verursacht, die in geschlossenen Klebungen nicht ablaufen können. Durch die Präparation unter trockenen Bedingungen wird dagegen der praxisrelevante Einfluss feuchter Luft ganz unterdrückt; allerdings lässt sich der Feuchteinfluss nur unter trockenen Bedingungen vom eigentlichen Substrateinfluss trennen, der im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen soll. Zudem lassen sich trockene Bedingungen besser reproduzieren. Daher ist der Präparation unter trockenen Bedingungen der Vorzug zur Untersuchung des Metalleinflusses auf die Netzwerkbildung zu geben.

## 5.4 Lokale Untersuchung der Interphasen zu Metallen

Nach den integralen Messungen werden in diesem Abschnitt orts aufgelöste Untersuchungen von EP-Metall-Verbunden vorgestellt. Dazu wurden in der Regel mit Ultramikrotomie Keilproben präpariert, deren Schnittflächen mit oberflächensensitiven Methoden untersucht werden können (s. Abschnitt 2.2). Sofern weitere Probenformen eingesetzt wurden, wird ihre Herstellung an der entsprechenden Stelle erläutert.

### 5.4.1 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Übereinstimmend mit der Literatur (s. Abschnitt 5.1) belegen die in den Abschnitten 5.2 und 5.3 vorgestellten Untersuchungen, dass sich im Kontakt zwischen Metallsubstraten und dem reaktiven Klebstoffansatz organometallische Komplexe bilden können, die die Vernetzung beeinflussen. Die Literaturübersicht zeigt allerdings auch, dass bisher nicht ausreichend überprüft wurde, wie weit Metallionen in den vernetzenden Klebstoffansatz eindiffundieren, bevor die chemische Verglasung alle Diffusionsprozesse einfriert. Erste Hinweise auf die Diffusi-

onslänge von Metallionen und –komplexen liefern XPS-Untersuchungen an 500 – 50 nm dicken EP-Schichten auf Kupfersubstraten, die auf der Schichtoberfläche Kupfer in einer Konzentration von 0,2 – 1,2 at-% detektiert haben [39]. Solange Metallionen aber nicht in Klebungen nachgewiesen wurden, bleiben Schlussfolgerungen aus Untersuchungen an dünnen Schichten und an modifizierten Härtern oder Bulkproben und ihre Korrelation mit Eigenschaften der Interphase hypothetisch.

Um zu klären, ob Metallspezies im Polymer gelöst werden und wie weit sie in das Polymer eindiffundieren, wurden in dieser Arbeit aus nachvernetzten EP-Metall-Klebungen ca. 500 nm dünne Schnitte mikrotomiert und mit Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) sowohl mikroskopisch (HAADF-STEM) als auch spektroskopisch (EDX, EELS) untersucht<sup>31</sup> (s. Abschnitte 9.1.4 und 2.2.7).

Abbildung 5-12 zeigt HAADF-STEM-Bilder von Mikrotomschnitten durch nachvernetzte Al-EP12- und Cu-EP12-Kontakte. Da die Streuung in den HAADF-Winkelbereich mit dem Quadrat der Ordnungszahl zunimmt, lassen sich die verschiedene Metallschichten anhand der Signalintensität unterscheiden (Materialkontrast). Man erkennt deutlich die Stapelfolge der PVD-Metallschichten mit jeweils sehr homogenen Schichtdicken um 100 nm, geringen Rauheiten und scharfen Materialkontrasten zwischen den Schichten. Dies bestätigt insbesondere, dass die Cu-Zwischenschicht in Al-EP-Kontakten eine Legierung der Au- und Al-Schichten verhindert (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die HAADF-STEM-Bilder belegen also die sichere Herstellung der Metallsubstrate.

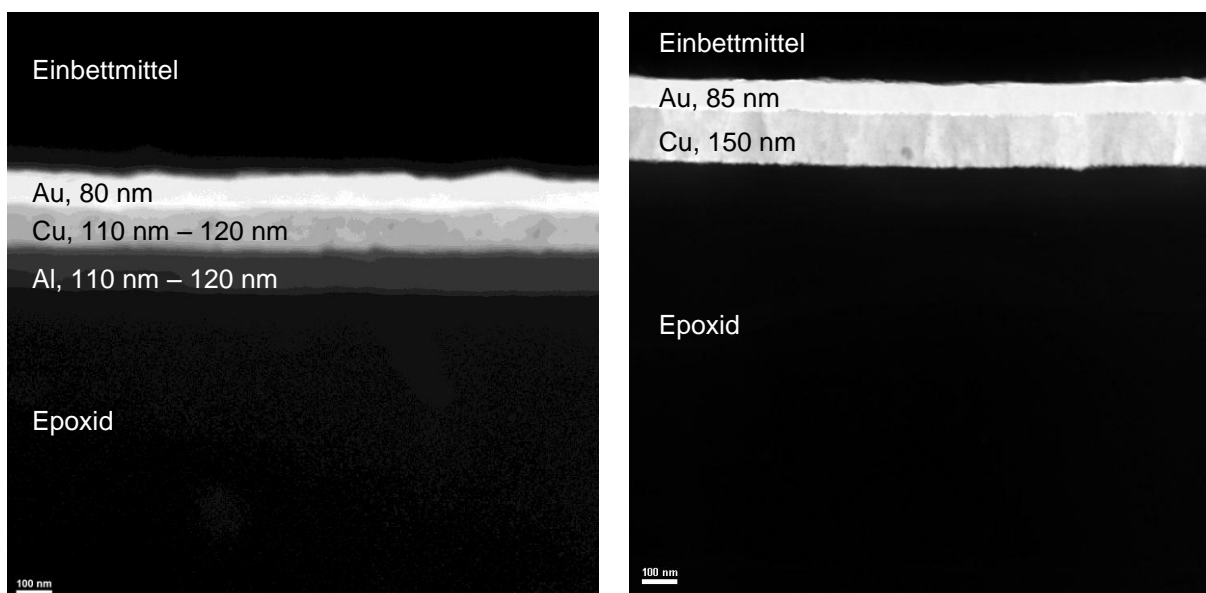


Abbildung 5-12. HAADF-STEM-Bilder von senkrechten Mikrotomschnitten (Dicke: ca. 500 nm) durch nachvernetzte Al-EP12- (links) und Cu-EP12-Kontakte (rechts). Der Balken unten links entspricht 100 nm.

<sup>31</sup> Die Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Christian Kübel am IFAM in Bremen durchgeführt.

Das Epoxid und das Einbettmittel zeigen kaum Streuung. Insbesondere sind im Epoxid keine Gradienten zu erkennen, die auf sehr hohe Metallgehalte hindeuten würden. Der scharfe Kontrast zwischen Substrat und Epoxid zeigt, dass die Schnittpräparation den geometrischen Aufbau der Probe nicht verändert hat. Insbesondere wird das Metallsubstrat nicht mechanisch über das Epoxid geschmiert oder löst sich vom Epoxid ab. Die Grenzfläche Polymer-Metall bleibt also intakt und liegt parallel zu den Elektronenstrahlen. Dadurch ist eine lokale, elektronenspektroskopische Charakterisierung des Epoxids bis nahe ans Metallsubstrat möglich.

In **Al-EP12-Kontakten** wurde mit EDX<sup>32</sup> die mittlere Elementkonzentration in den durch Boxen gekennzeichneten Flächen mit unterschiedlichen Abständen vom Metallsubstrat bestimmt (s. Abbildung 5-13). 20 nm - 100 nm vom Aluminiumsubstrat entfernt (Box 1) wurde ein schwaches Al-Signal detektiert. Unter der Annahme einer Probendicke von 500 nm liefert die quantitative Auswertung der Peakintensitäten eine Al-Konzentration von 0,3 at-% in Box 1. Dieser Wert ist als Obergrenze der tatsächlichen Aluminiumkonzentration innerhalb der ersten 100 nm des Epoxids zum Metallsubstrat anzusehen, da Streustrahlung des nahen Aluminiumsubstrates etwas zu diesem Signal beitragen könnte. Ab 150 nm (Box 2) wurde kein Aluminium im Epoxid detektiert.

Im Unterschied zur EDX kann die EELS nicht von nahen Metallsubstraten beeinflusst werden, da sie nur vorwärtsgestreute Elektronen detektiert. Daher wurde zusätzlich eine EELS-Analyse durchgeführt. Abbildung 5-13 zeigt die EEL-Spektren, die in den Boxen 1 - 3 aufgenommen wurden, nach durchgeführter Hintergrundkorrektur. Dazu wurde das EELS-Signal im schraffierten Energiebereich vor der Al-Ionisationskante mit einer Exponentialfunktion angefüttet, die dann vom Signal subtrahiert wurde. Das Spektrum aus Box 1 zeigt ein schwaches Aluminiumsignal. Es liegt gerade über dem Rauschniveau, das im Spektrum aus Box 2 abgeschätzt werden kann, in der mit EDX kein Aluminium detektiert wurde. Allerdings ist wegen der geringen Signalstärke keine konventionelle quantitative Elementanalyse nach (9-17) möglich.

Stattdessen wurde folgende Abschätzung durchgeführt: In den EEL-Spektren 1 – 3 wurden die Flächen  $I$  unter der Al-Ionisationsstufe bestimmt. Sie sind in Abbildung 5-13 kreuzweise schraffiert. Dann wurde das Al-Signal  $I_1$  in Box 1 mit dem Signal des reinen Aluminiums  $I_3$  (Box 3) verglichen, wobei das Rauschsignal  $I_2$  (Box 2) abgezogen wurde:

$$\frac{N_{Al}}{N_{Ref}} = \frac{I_1 - I_2}{I_3} \quad (5-4)$$

<sup>32</sup> Das mit EDX detektierte Siliziumsignal nimmt mit der Zeit zu. Es geht daher wahrscheinlich auf mobile Silikonspezies auf der Probenoberfläche zurück, die im Hochvakuum verdampfen können. Sie werden unter dem Elektronenstrahl gecrackt und abgeschieden, so dass sie sich akkumulieren. Sie stammen wahrscheinlich von der Silikonform, die zum Abguss der Proben verwendet wurden.

Mit dieser Vorgehensweise lässt sich eine Al-Konzentration von 0,3 at-% in Box 1 ermitteln. Dieser EELS-Wert stimmt mit dem EDX-Wert sehr gut überein. Also wurde mit zwei unabhängigen Methoden nachgewiesen, dass tatsächlich Al-Spezies in das vernetzende Epoxid eindiffundieren. Da beide Methoden zudem identische Werte liefern, wird das EDX-Signal nicht von Streustrahlung aus dem Substrat verfälscht; die Metallkonzentration im Epoxid lässt sich folglich bis nahe an metallische Substrate auch mit EDX korrekt bestimmen. Auf weitere EELS-Messungen wurde daher verzichtet.

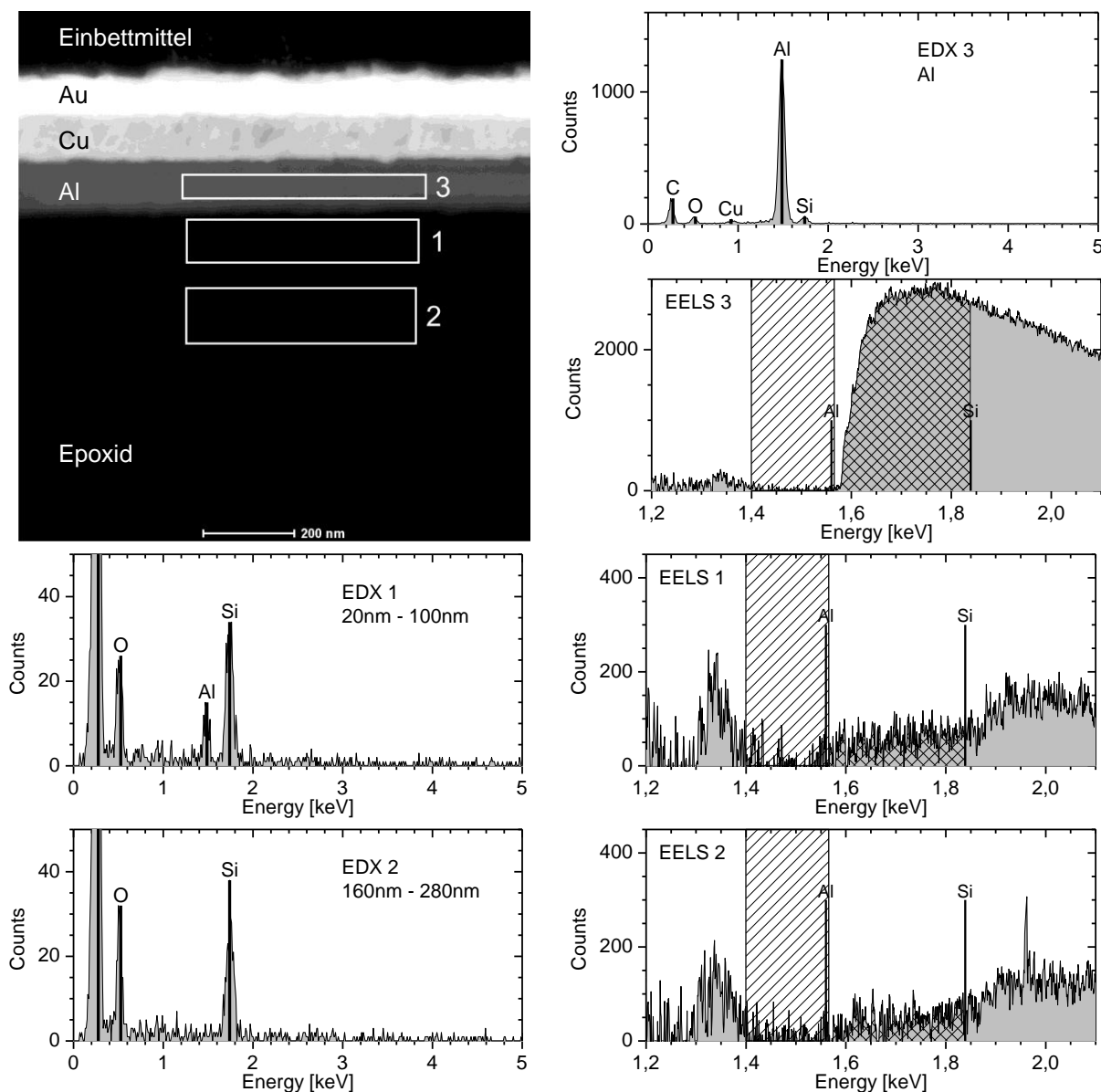


Abbildung 5-13. HAADF-STEM-Bild eines senkrechten Mikrotomschnitts (Dicke: ca. 500 nm) durch einen nachvernetzten Al-EP12-Kontakt und lokale EDX<sup>32</sup>- und EELS-Analyse in den durch Box 1 bis 3 gekennzeichneten Flächen

Der elektronenspektroskopische Nachweis von Aluminium in einer schmalen Interphase von 100 nm bestätigt die Schlussfolgerungen von Mercier [228]: Das dreizählige DETA kann

mehrzählige, einkernige, metallgebundene Oberflächenkomplexe bilden. Nur sie sind ausreichend stark, um die rückseitigen Bindungen des Metallions an Sauerstoffionen im Oxid zu brechen und zu desorbieren. Sobald der Klebstoffansatz also auf das Al-Substrat aufgebracht wird, bildet DETA mit Aluminiumionen aus der Oxidschicht des Substrates lösliche Oberflächenkomplexe, die in den noch flüssigen Klebstoffansatz eindiffundieren, bis das freie DETA durch die Vernetzung gebunden ist oder die chemische Verglasung weitere Diffusionsprozesse einfriert.

Diese Komplexe konnten bisher mit keiner anderen Messtechnik nachgewiesen werden. Sie beeinflussen auch die Kalorimetrie der Netzwerkbildung nicht messbar. Dies ist einerseits auf ihre geringe Konzentration zurückzuführen, so dass sich Al-modifizierte Bulkproben kalorimetrisch nicht von unmodifiziertem Bulk unterscheiden. Zudem sind sie nur in einer sehr schmalen Interphase zu finden, die auch in den dünnsten untersuchten Schichten (5  $\mu\text{m}$  Dicke) nicht signifikant zu den Volumeneigenschaften beitragen kann. In der Interphase zu Aluminiumsubstraten können die organometallischen Komplexe dennoch die Vernetzung und damit die lokalen Eigenschaften beeinflussen.

Auch nachvernetzte **Cu-EP12-Kontakte** wurden mit EDX<sup>32</sup> analysiert, um die mittlere Elementkonzentration in den durch Boxen gekennzeichneten Flächen mit unterschiedlichen Abständen vom Metallsubstrat zu messen (s. Abbildung 5-14). Cu-Signale sind bis in eine Tiefe von 1000 nm nachweisbar (Boxen 1 - 4). Die Signalintensität nimmt mit dem Abstand vom Metallsubstrat stark ab. Innerhalb von 50 nm – 150 nm vom Substrat wird durch quantitative Auswertung die höchste Cu-Konzentration von 0,5 at-% ermittelt (Box 1). Auch hier könnte zwar Streustrahlung vom Metallsubstrat den Wert verfälschen; auf Al wurde aber an einer geometrisch gleich aufgebauten Probe mit EELS und EDX gezeigt, dass Streustrahlung nicht nennenswert zum EDX-Substrat beiträgt.

Folglich läuft die in Cu-modifiziertem DETA beobachtete Komplexbildung auch im Kontakt des Klebstoffansatzes mit Cu-Substraten ab. Wie auf Aluminium desorbieren die metallgebundene Oberflächenkomplexe und diffundieren in das vernetzende Polymer ein. Allerdings ist sowohl die Diffusionslänge als auch die Konzentration der Cu-DETA-Komplexe höher. Dies könnte erklären, warum sie in modifiziertem Bulk nachweisbar die Netzwerkbildung beeinflussen. Andererseits können sich Al- und Cu-Komplexe in ihrer Wirkung auf die Netzwerkreaktionen deutlich unterscheiden, so dass auch bei ähnlichen Konzentrationen unterschiedliche und unterschiedlich starke Effekte möglich sind.

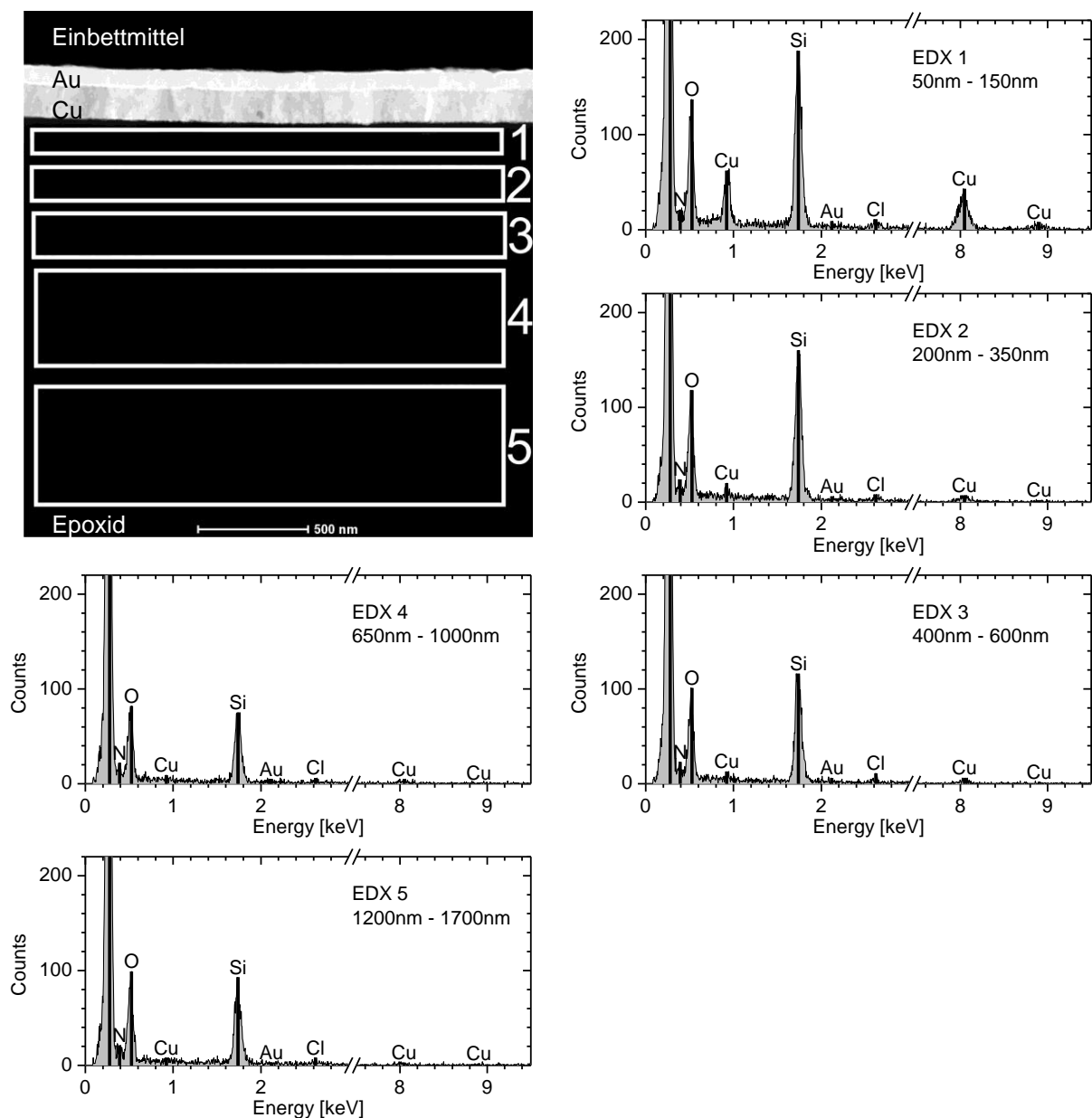


Abbildung 5-14. HAADF-STEM-Bild eines senkrechten Mikrotomschnitts (Dicke: ca. 500 nm) durch einen nachvernetzten Cu-EP12-Kontakt und lokale EDX-Analyse<sup>32</sup> in den durch Box 1 bis 5 gekennzeichneten Flächen

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich mit STEM ein uniformer, geschlossener Schichtaufbau der Metallsubstrate nachweisen lässt. Mit EDX werden 0,3 at-% Al bzw. 0,5 at-% Cu in einer schmalen Interphase von 100 nm bzw. 1000 nm detektiert. Folglich entstehen im Kontakt mit Aluminium- bzw. Kupfersubstraten DETA-Komplexe, die desorbieren können und vor dem chemischen Einfrieren der Vernetzungsreaktionen ins Reaktivsystem diffundieren.

Die Diffusionslänge der organometallischen Komplexe passt gut zu dem Schichtdickenbereich, in dem nach [16-19] der Epoxidumsatz dünner Filme auf metallischen Substraten deut-

lich vom Bulk abweicht (s. Abschnitt 5.1.2). Insbesondere auf Kupfer zeigten sich substratspezifische Abweichungen bei Filmen mit Schichtdicken unter 50 nm. Auch der Cu-Nachweis auf 50 nm und 500 nm dicken Epoxidfilmen auf Cu in [39] passt zur hier direkt gefundenen Diffusionslänge in der Interphase.

Die weitreichenden Schichtdickenabhängigkeiten über einige 100  $\mu\text{m}$ , die Roche et al. in [234-239] feststellten und auf die Wirkung gelöster metallorganischer Komplexe zurückführten, können dagegen nicht mit den geringen Diffusionslängen in der Interphase von EP-Metallkontakten in Einklang gebracht werden (s. Abschnitt 5.1.2). Dies zeigt erneut, dass die Eigenschaften offener Schichten nicht nur von der metallseitigen, sondern vor allem von der luftseitigen Interphase bestimmt werden, wenn sie an feuchter Luft vernetzen (s. Abschnitt 5.3.3).

#### 5.4.2 IR-ATR-Mikrospektroskopie

Die chemische Struktur des Epoxids in Metallnähe wurde mit IR-ATR-Mikrospektroskopie an Keilschnitten untersucht. Dazu wurden EP-Systeme mit variierendem Härtergehalt auf Au, Al und Cu abgegossen und nach der RT-Vernetzung mikrotomiert und tiefenprofiliert (s. Abschnitt 2.2).

In Abbildung 5-15 ist der spektroskopische EP-Umsatz in RT-vernetzten EP-Metallkontakten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  und vom Härtergehalt dargestellt. Wie vom Bulk bekannt, nimmt er mit zunehmendem DETA-Gehalt zu. Zu den Metallsubstraten hin sind keine weitreichenden Gradienten zu erkennen. Nur die beiden ersten Messpunkte zeigen in einigen Proben leichte Abweichungen zu höheren Umsätzen. Dies deutet eine Tendenz an, da die Umsätze an der Grenzfläche nicht unsystematisch schwanken, sondern zu höheren Werten hin abweichen. In Abschnitt 3.2.4 wurde allerdings ein Fehler in der Umsatzbestimmung von bis zu 1,1 % festgestellt. Die Umsatzänderungen in Metallnähe liegen in der Größenordnung dieses Messfehlers. Die schwachen Gradienten über etwa 7  $\mu\text{m}$  könnten folglich auch Artefakte der Präparation und der Messung sein.

Die Vernetzung im Kontakt mit Metallsubstraten führt also zu keinen statistisch belastbaren Abweichungen im EP-Umsatz, die mit IR-ATR-Mikrospektroskopie nachweisbar sind. Diese Beobachtung stimmt mit den Feststellungen überein, dass auch die Metall-Modifikation des Bulks nicht zu signifikanten Veränderungen des EP-Umsatzes nach der RT-Vernetzung führt (s. Abschnitt 5.3.2). Einerseits sind die chemische Verglasung und der nach 72 Stunden erreichte Umsatz also nicht sehr empfindlich für den Metalleinfluss auf die Vernetzung, der sich erst im nachvernetzten Zustand kalorimetrisch in stöchiometrischem, Cu-modifiziertem Bulk nachweisen lässt. Andererseits mittelt die IR-ATR-Mikrospektroskopie bei einem Schnittwinkel von  $2^\circ$  wegen ihres Messfleckdurchmessers von 100  $\mu\text{m}$  bei der EP-Umsatzbestimmung über eine Tiefe von 5,19  $\mu\text{m}$  (s. Abschnitt 2.2.3). Die Diffusionslänge von organometallischen Komplexen (s. Abschnitt 5.4.1), in der Einflüsse auf den Umsatz möglich wären,



ist mit 1000 nm deutlich kleiner als die Ortsauflösung der Methode. Damit liegt nicht nur die Stärke, sondern auch die Reichweite der tendenziellen Umsatzänderungen im Fehlerbereich der Messung. Die IR-ATR-Mikrospektroskopie ist also nicht ausreichend empfindlich, um schwache, kurzreichweitige Effekte der Substrate auf die Vernetzung eindeutig nachzuweisen.

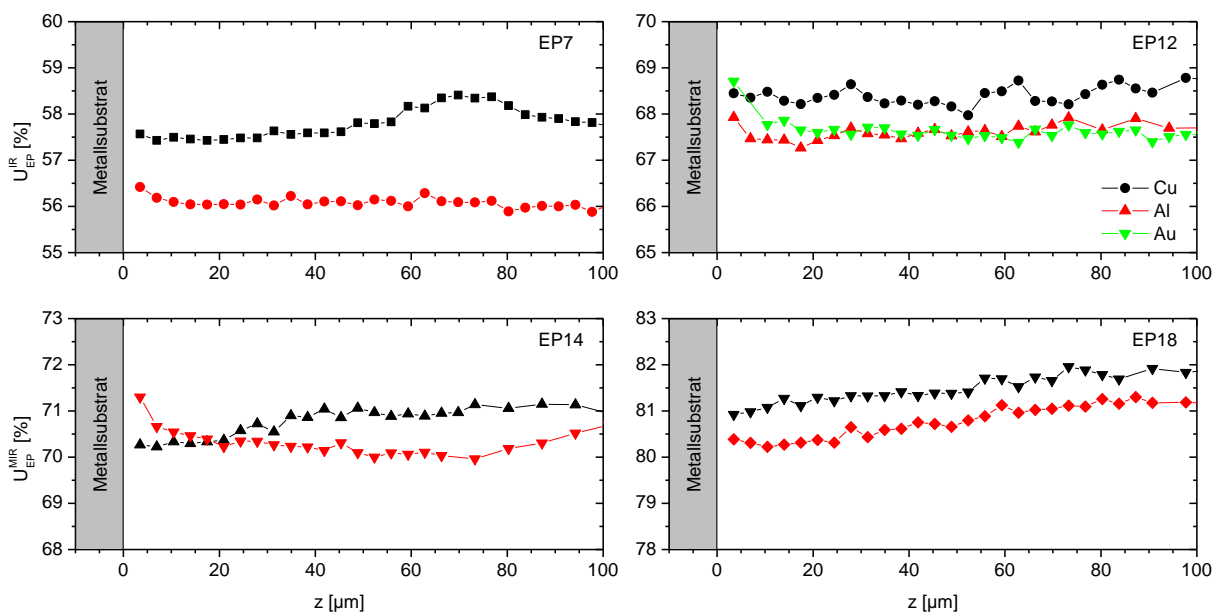


Abbildung 5-15. Spektroskopischer EP-Umsatz in RT-vernetzten EP-Metall-Kontakten in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  und vom Härtergehalt

### 5.4.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Morphologie des Epoxidbulks ist von der nodularen Mikrostruktur aus harten Noduli in einer weichen Matrix geprägt (s. Abschnitt 3.5). Die Literaturübersicht zeigt, dass die Nodulgröße in der Nähe von Metallsubstraten in manchen Epoxidsystemen deutlich, in anderen kaum nachweisbar vom Bulkwert abweicht und so zu einer morphologischen Interphase führen kann (s. Abschnitt 5.1.3). Zum System DGEBA-DETA gibt es bisher keine Angaben. Deshalb wurden Mikrotom-Schnitte durch EP-Metall-Kontakte nach der RT-Vernetzung rasterkraftmikroskopisch untersucht. Zum einen sollte der Kontaktbereich selbst abgebildet werden, um kurzreichweitige Morphologieänderungen des Epoxids in Substratnähe festzustellen. Zum anderen wurden an Keilschnitten Tiefenprofile der Morphologie erstellt, um weitreichende Effekte zu erfassen.

#### 5.4.3.1 EP-Metall-Kontakt

Zunächst wurde der EP-Metall-Kontakt an den üblichen Mikrotom-Keilschnitten untersucht. Es zeigte sich, dass die Scanner-Regelung der abrupten Winkeländerung an der Schnittkante nicht folgen kann, so dass keine SFM-Abbildung des Substrat-Polymer-Kontaktes möglich war. Daher wurde für diese Untersuchungen die folgende Probenpräparation gewählt, die nicht zu einer Kante an der Grenzfläche führt.

Auf einen Metall-bedampften Silizium-Wafer wurde eine 2 mm hohe Silikonform mit  $8\text{ mm} \times 12\text{ mm}$  großen Löchern aufgelegt. In die Löcher wurde in getrockneter Luft der Epoxidansatz (Träger) abgegossen und mit einer PTFE-Folie abgedeckt. Nach der RT-Vernetzung wurden die Epoxid-Träger mit der Cu-Schicht vom Si-Wafer abgesprengt und mit der Cu-Schicht nach oben in die Löcher einer zweiten Silikonform (4 mm hoch,  $8\text{ mm} \times 12\text{ mm}$  große Löcher) gelegt. Auf die Cu-Schicht (Substrat) wurde erneut eine 2 mm dicke Epoxid-Schicht (Probe) abgegossen, mit PTFE-Folie abgedeckt und RT-vernetzt. Die resultierenden „Sandwichproben“ (Epoxidträger-Metallsubstrat-Epoxidprobe) wurden schließlich senkrecht zum Metallfilm mikrotomiert und rasterkraftmikroskopisch untersucht.

Abbildung 5-16 zeigt die Topographie- und Phasenkontrastbilder an einem senkrechten Mikrotomschnitt durch einen EP14-Cu-Kontakt (EP14CuEP14) nach der RT-Vernetzung. Von links nach rechts erkennt man in beiden Bildern den Träger, das Cu-Substrat (Breite: 289 nm, s. Abbildung 5-18) und das Epoxid. Die horizontal verlaufenden Erhebungen im Topographiebild sind Riefen in Schneidrichtung, die auf die Mikrotomie zurückzuführen sind und die in das Phasenkontrastbild übersprechen. Dort lässt sich das Metallsubstrat gut anhand des Phasenkontrastes vom Träger und von der Epoxidprobe unterscheiden.

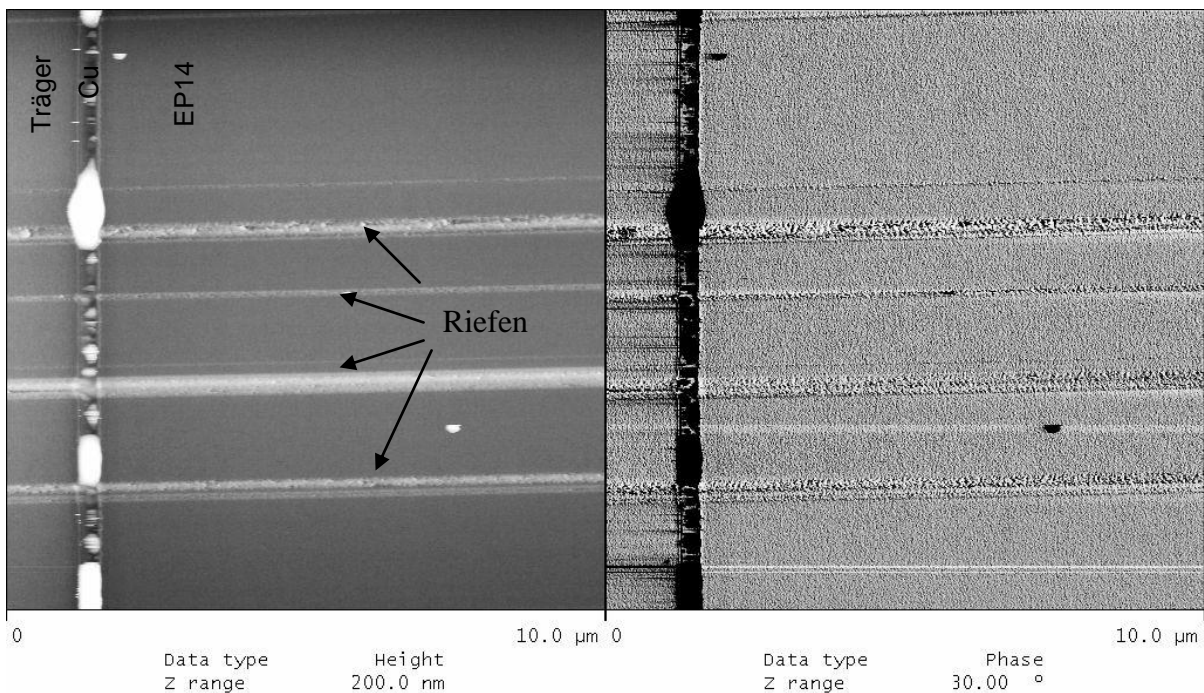


Abbildung 5-16. TM-SFM-Topographie- und Phasenkontrastbild ( $512 \times 512$  Pixel,  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ ) an einem senkrechten Mikrotomschnitt durch einen EP14-Cu-Kontakt (EP14CuEP14) nach der RT-Vernetzung

Im Topographiebild zeigen sich im Bereich der Metallschicht große Aufhäufungen, die einige 100 nm hoch sind. Sie entstehen offensichtlich bei der Schnittpräparation mit dem Mikrotom (vgl. [124, 125]). In der Regel sind sie so hoch, dass eine Untersuchung des EP-Metallkontaktes mit höherer Vergrößerung nicht möglich ist. Diese ist jedoch nötig, da in

Abbildung 5-16 die Mikrostruktur im Phasenkontrast kaum sichtbar ist. Auch die vorgestellte Präparation ist also nicht für Routineuntersuchungen des EP-Metall-Kontaktes geeignet.

In der gezeigten Probe war es allerdings möglich, einen  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  großen Ausschnitt aus Abbildung 5-16 zu vermessen (s. Abbildung 5-17). Hier ist die nodulare Mikrostruktur des Epoxids erkennbar, auch wenn ihr Phasenkontrast deutlich schwächer ist als der der Kanten des Metallsubstrates. Im unmittelbaren Kontakt zum Metallsubstrat ist die Morphologie des Epoxids verändert; die Noduli sind parallel zum Kupfer deutlich gestreckt und erreichen Längen zwischen 320 nm und 480 nm. Sie liegen zwischen den publizierten Werten von 76 nm und  $3,9\ \mu\text{m}$  [121, 124, 125].

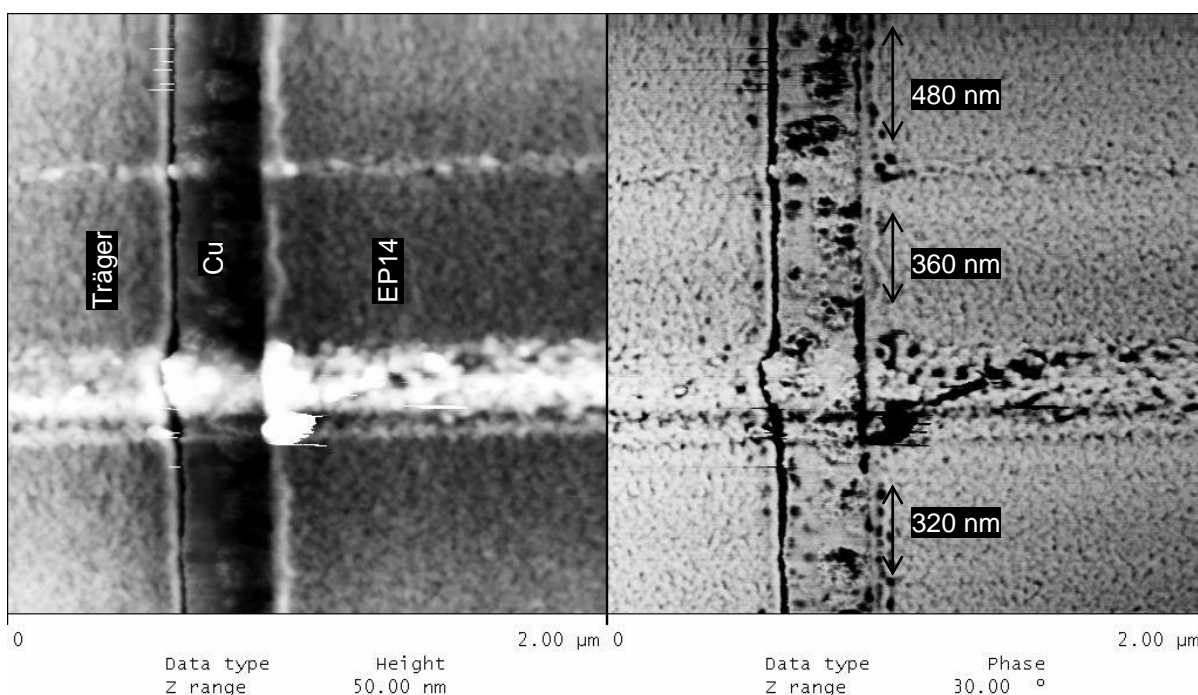


Abbildung 5-17. TM-SFM-Topographie- und Phasenkontrastbild ( $512 \times 512$  Pixel,  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) an einem senkrechten Mikrotomschnitt durch einen EP14-Cu-Kontakt (EP14CuEP14) nach der RT-Vernetzung

Das Linienprofil senkrecht zum Metallsubstrat in Abbildung 5-18 zeigt, dass sich die Breite der langgestreckten Noduli von 43 nm nicht wesentlich vom Bulk unterscheidet. Die sich daran anschließenden Noduli zeigen ebenfalls keine auffälligen Abweichungen ihrer Breite vom Bulk. Auch in Abbildung 5-17 sind bis zum Bildrand keine graduellen Änderungen der Morphologie erkennbar. Allerdings könnte sich die Morphologie über größere Distanzen verändern, so dass der Gradient in dem Bildausschnitt nicht erfasst wird.

Dennoch passt die Breite der Zone mit deutlich geänderter Morphologie zu der Diffusionslänge von Cu-DETA-Komplexen, die mit EDX bestimmt wurde (s. Abschnitt 5.4.1): In den ersten 50 nm wurde die höchste Cu-Konzentration nachgewiesen, danach fällt sie stark ab. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Streckung der Noduli und dem Auftreten

der organometallischen Komplexe im Netzwerk hin. Möglicherweise wirken sie der Nodulbildung entgegen, so dass weniger, aber größere Noduli entstehen.

Desweiteren könnten innere Spannungen zu der Mikrostruktur beitragen: der Vernetzungsschrumpf des Epoxids wird durch die Adhäsion am Metall<sup>33</sup> behindert, so dass sich Zugspannungen in der Grenzschicht ausbilden. Diese könnten sich ebenfalls auf die Nodulbildung auswirken.

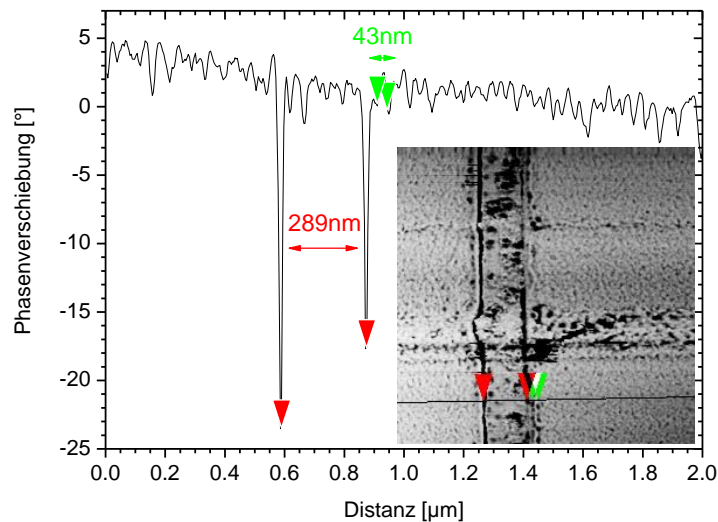


Abbildung 5-18. TM-SFM-Phasenkontrastbild (512 × 512 Pixel, 2 µm × 2 µm) eines senkrechten Mikrotomschnitts durch einen EP14-Cu-Kontakt (EP14CuEP14) nach der RT-Vernetzung und Linienprofil senkrecht zum Metallsubstrat

#### 5.4.3.2 Tiefenprofilierung der Nodulgröße in der EP-Metall-Interphase

Um Gradienten in der Morphologie zu untersuchen, die über ein SFM-Bild hinausgehen, wurden Bilder in unterschiedlichen Tiefen  $z$  vom Metallsubstrat aufgenommen und darin die Nodulgröße und ihr Abstand mit NPG quantitativ ausgewertet (s. Abschnitt 3.5.2).

Abbildung 5-19 zeigt die Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in  $x$ -Richtung,  $y$ -Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern (512 × 512 Pixel, 2 µm × 2 µm) eines senkrechten Mikrotomschnitts durch einen EP14-Cu-Kontakt (EP14CuEP14) nach der RT-Vernetzung.

Zum einen nehmen die Nodulgröße und der Nodulabstand vom Metallsubstrat zum Bulk hin über ca. 50 µm ab. Ein vergleichbares Verhalten der Nodulgröße wurde auch in [128] beobachtet und als Verarmungszone des Härterers gedeutet. Allerdings korreliert die Variation der Mikrostruktur nicht mit einer Änderung des spektroskopischen EP-Umsatzes (s. Abschnitt 5.4.2), der ebenfalls vom Härtergehalt abhängt. Möglichweise kommt es also nur zu schwa-

<sup>33</sup> Bei der hier verwendeten Probenform wird der dünne Metallfilm nicht von einem steifen Siliziumwafer getragen, sondern von einem weicheren EP-Träger. Dennoch ist dieser bereits verglast, so dass er steifer als das vernetzende EP-System ist. Die Präparation führt also ebenfalls zur Ausbildung innerer Spannungen, die aber vermutlich geringer ausfallen als bei Siliziumträgern.

chen lokalen Abweichungen der Zusammensetzung, die mit der IR-ATR-Mikrospektroskopie wegen ihres großen Informationsvolumens nicht aufgelöst werden. Dazu passt, dass die Veränderungen der Nodulgröße nicht sehr stark ausgeprägt sind.

Zum anderen sind in der Nähe des Metallsubstrates die Nodulgröße und ihr Abstand in  $y$ -Richtung größer als in  $x$ -Richtung. Dies bedeutet, dass die Noduli und die dazwischenliegenden Matrixbereiche parallel zum Substrat länger als tief sind. Die ausgeprägte Streckung der Noduli und der Matrixbereiche im Kontakt zum Metall setzt sich also abgeschwächt ins Polymer fort und führt zu einer anisotropen, vergrößerten Morphologie. Mit dem Abstand vom Metallsubstrat sinken die Unterschiede zwischen den Werten in  $x$ - und  $y$ -Richtung; die Morphologie geht also zunehmend in eine isotrope Mikrostruktur über.

Eine An- und Abreicherung von Harz und Härter ist als Ursache dieses Verhaltens nicht plausibel, da sie nicht die Form, sondern die Größe der Noduli beeinflussen sollte. Auch ein Zusammenhang mit organometallischen Komplexen kann ausgeschlossen werden, da diese nur bis zu 1000 nm tief im Epoxid nachgewiesen wurden (s. Abschnitt 5.4.1). Dagegen könnte die Streckung und Vergrößerung der Noduli parallel zum Substrat mit der in [121] diskutierten Wärmeabfuhr an das Metallsubstrat zusammenhängen, da der Substratfilm die Reaktionswärme an den Träger ableiten kann. Dadurch reduziert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, was zu größeren Noduli führen soll. Im Temperaturgradienten könnten dann asymmetrische Noduli entstehen. Desweiteren können auch die bereits beschriebenen Schrumpfspannungen zu einer solch weitreichenden Anisotropie und Streckung führen, da Spannungen zu Verzerrungen führen. Die Reichweite der beobachteten Morphologieänderung passt zu den mit Brillouin-Mikroskopie beobachteten Schallgeschwindigkeitsgradienten in EP-Metall-Kontakten, die durch innere Spannungen entstehen können [16, 209].

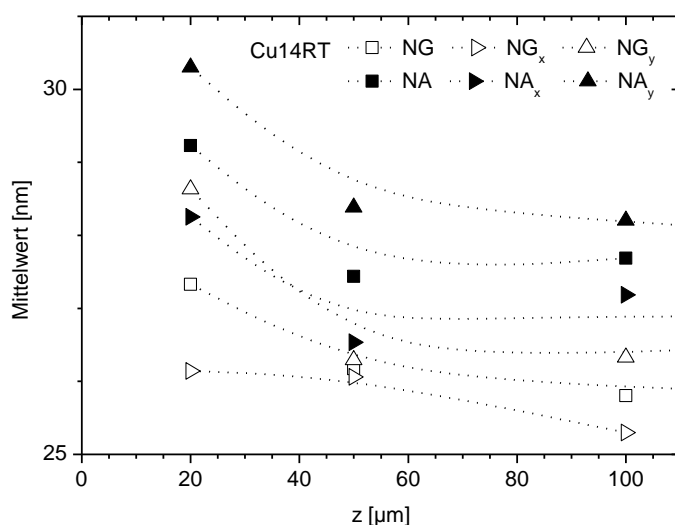


Abbildung 5-19. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in  $x$ -Richtung,  $y$ -Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) eines senkrechten Mikrotomschnitts durch einen EP14-Cu-Kontakt (EP14CuEP14) nach der RT-Vernetzung als Funktion des Abstands vom Metallsubstrat  $z$

Unabhängig von der Ursache führt das Kupfersubstrat also zu Veränderungen der Morphologie, die einige 10  $\mu\text{m}$  weit ins Polymer reichen. Sie können daher auch an den üblichen Keilschnitten untersucht werden (s. Abschnitt 2.2). Dies hat insbesondere den Vorteil, dass auf der großen Schnittfläche eine genauere Positionierung möglich ist als auf senkrechten Schnitten. Zudem ist die Metallkante leicht zu finden, während das dünne Metallsubstrat in Sandwichproben aufwendig gesucht werden muss. Daher werden im Folgenden Keilproben untersucht. Allerdings ist an ihnen wegen des Kanteneffekts der Metallschicht keine Abbildung des Kontaktes, insbesondere des Substrates und seiner unmittelbaren Umgebung möglich.

Tiefenprofile der Nodulgröße und ihres Abstands sind für RT-vernetzte EP-Me-Kontakte der Systeme EP12 und EP14 und der Metalle Cu, Al und Au in Abbildung 5-20 dargestellt.

EP12 und EP14 bilden auf Cu und Au gut vergleichbare morphologische Interphasen aus. In der Nähe der Metallsubstrate sind die Noduli und ihre Abstände größer als im Bulk, insbesondere in  $y$ -Richtung. Die Noduli sind also parallel zum Substrat gestreckt. Mit zunehmendem Abstand vom Substrat klingen sowohl die Anisotropie als auch die Vergrößerung der Mikrostruktur ab, bis nach etwa 50  $\mu\text{m}$  konstante Bulkwerte erreicht werden.

Auf Al zeigt sich ein ähnlicher Trend; allerdings sind die Maxima an der Metallgrenzfläche schwächer ausgeprägt, und es deutet sich zumindest in EP12 ein etwa 20  $\mu\text{m}$  breites Plateau an, bevor sich die Morphologie dem Bulk annähert. In EP14 ist auf Al die Anisotropie der Noduli besonders stark ausgeprägt.

Generell unterscheiden sich die morphologischen Interphasen der beiden EP-Systeme auf den drei Metallsubstraten aber nicht so stark, dass sich Einflüsse der verschiedenen Metalle unterscheiden ließen. Insbesondere die Ähnlichkeit des Verhaltens im Kontakt zu Cu und zu Au deutet darauf hin, dass nicht substratspezifische, chemische Wechselwirkungen zur Ausbildung des Strukturgradienten führen. Dies wäre angesichts seiner Breite auch nicht zu erwarten. Vielmehr sprechen auch diese Befunde dafür, dass sich entweder die Abfuhr der Reaktionswärme über den Metallfilm und den Silizium-Wafer auf die Vernetzungskinetik und die Bildung der Noduli auswirkt (vgl. [121]) oder auftretende Schrumpfspannungen die Mikrostrukturbildung beeinflussen. Beides würde erklären, warum die morphologische Interphase in beiden Systemen und auf allen Metallen ähnlich ausgeprägt ist.

Um zu überprüfen, ob eine Temperaturverringerung tatsächlich zu größeren Noduli führt, wurden EP14-Bulkproben statt bei Raumtemperatur bei 10  $^{\circ}\text{C}$  über 72 h vernetzt, anschließend mikrotomiert und mit TM-SFM untersucht. Phasenkontrastbilder von dem resultierenden Netzwerk sind in Abbildung 5-21 gegenübergestellt. Tatsächlich verdoppeln sich Nodulgröße und Abstand durch eine Absenkung der Vernetzungstemperatur  $T_c$  von RT auf 10  $^{\circ}\text{C}$ . Eine Temperaturniedrigung führt also zu einer Strukturvergrößerung.

Es ist daher plausibel, dass die viel geringere Zunahme der Nodulgröße in Substratnähe durch eine leichte Temperaturniedrigung aufgrund der Wärmeabfuhr an das Substrat verursacht

wird. Bildet sich ein Temperaturgradient aus, entstehen mit abnehmendem Abstand vom Substrat folglich weniger Noduli, die dann parallel zum Substrat wachsen können. Dies führt zur asymmetrischen Streckung parallel zum Substrat.

Diese Erklärung schließt allerdings nicht aus, dass sich zusätzlich zum Temperaturgradienten auch die Verzerrungen aufgrund des Polymerisations schrumpfes auf die Mikrostruktur auswirken.

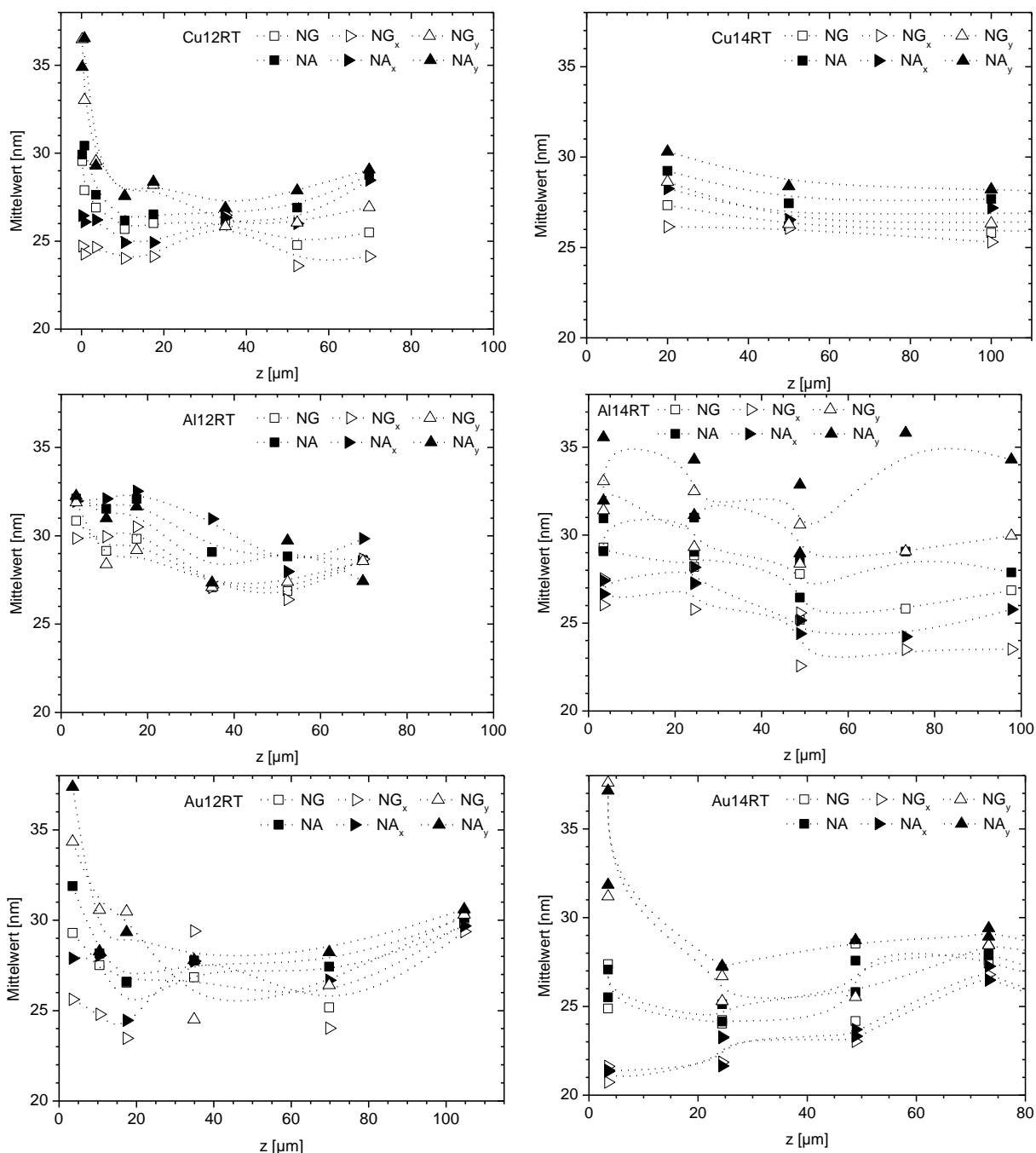


Abbildung 5-20. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in x-Richtung, y-Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) an Kleinwinkelschnitten durch RT-vernetzte EP-Me-Kontakte (EP12, EP14; Cu, Al, Au) als Funktion des Abstands vom Metallsubstrat  $z$

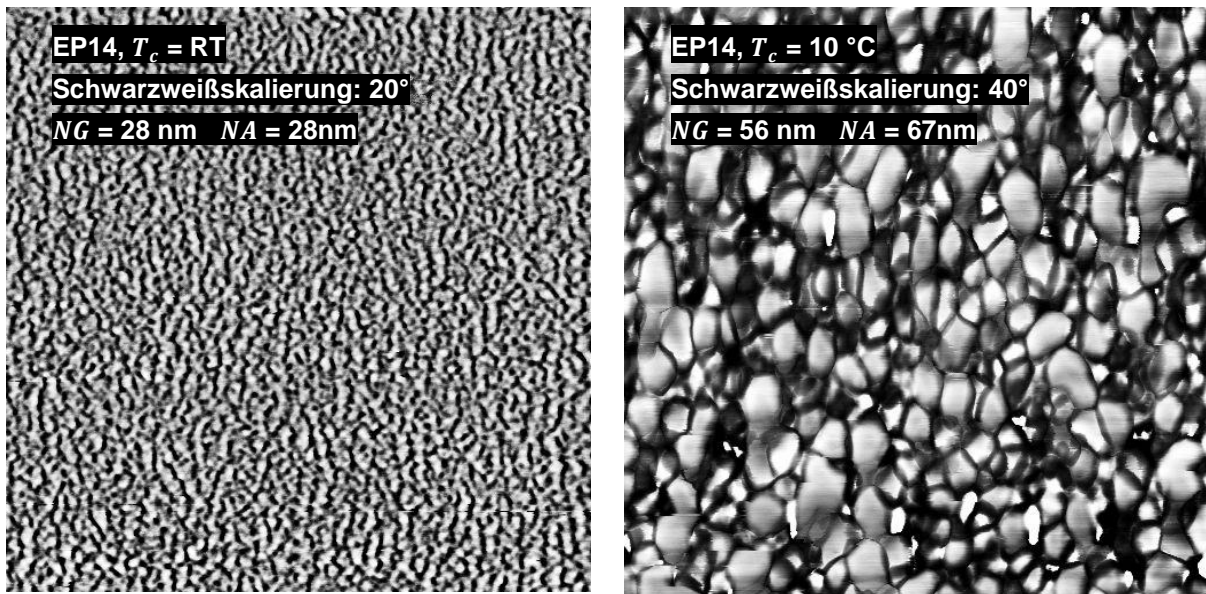


Abbildung 5-21. TM-SFM-Phasenkontrastbilder (512 × 512 Pixel, 2 µm × 2 µm) von EP14-Bulk nach 72 h Vernetzung bei RT oder bei 10 °C

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich SFM-Untersuchungen von Polymer-Metall-Kontakten an Mikrotomschnitten wegen Präparationsartefakten wie Anhäufungen oder Kanten schwierig gestalten. Im unmittelbaren Kontakt zu Kupfer wurde eine deutliche Streckung der Noduli des Epoxidnetzwerks festgestellt, die mit den dort vorhandenen organometallischen Komplexen in Zusammenhang stehen könnte. Zusätzlich zu diesem kurzreichweitigen, starken Effekt tritt im Kontakt zu allen Substraten eine weitreichende, leichte Anisotropie und Vergrößerung der Mikrostruktur auf, die über etwa 50 µm abklingen. Diese weitreichende morphologische Interphase kann auf die Wärmeabfuhr über das Substrat zurückgeführt und möglicherweise durch Schrumpfspannungen verstärkt werden.

#### 5.4.4 Nanoindentation

Die mechanischen Eigenschaften des Epoxids im Kontakt mit Metallen wurden an Keilschnitten mit Nanoindentation untersucht (s. Abschnitt 2.2.6). Im Unterschied zu senkrechten Schnitten, die in der Literatur häufig untersucht werden, befindet sich in den Keilproben kein steifes Substrat im Deformationsbereich des Indents, das dadurch die Messungen verfälschen könnte. Wegen der erwarteten geringen Breite von mechanischen Interphasen wurde der Abstand zwischen zwei Indents auf 5 µm reduziert, um die höchstmögliche Ortsauflösung zu erreichen, die die Positioniergenauigkeit des Indenter-Lineartisches erlaubt (s. Abbildung 5-22). Gleichzeitig wurden die Eindringtiefe auf 200 nm und die Geschwindigkeit auf 40 nm/s reduziert, um eine gegenseitige Beeinflussung der Messpositionen durch ihr Deformationsfeld auszuschließen [72].



Die reduzierte Eindringtiefe bedingt allerdings geringere Indentationskräfte, so dass die hohe Ortsauflösung mit einem geringeren Signal-Rausch-Abstand, also einer stärkeren Streuung der mechanischen Kennwerte erkauft wird. Durch die geringeren Indentationstiefen könnte auch die thermische Drift des Indenters stärker ins Gewicht fallen als bei den bisherigen Messungen, die sich in den Kraft-Eindringkurven und damit auch in den abgeleiteten Kenngrößen niederschlagen könnte. Drieffekte machen sich wegen der notwendigen Neupositionierung des Indenters und der langwierigen Suche der Probenoberfläche besonders zu Beginn einer Messlinie bemerkbar und klingen nach erfolgreicher Annäherung an die Oberfläche nach wenigen Messpunkten ab, wenn die nachfolgenden Messstellen ohne diese zusätzliche Wartezeit gemessen werden können [72].

Wegen der geringen Indentabstände und der möglichen Drift werden daher zwei unterschiedliche Messstrategien verfolgt (s. Abbildung 5-22): Im nachvernetzten EP12 auf Cu und Al wurden fünf parallele Linienscans vom Bulk zum Metall hin durchgeführt. Dadurch soll ein Einfluss von Drieffekten auf die Kraft-Eindringkurven und damit die abgeleiteten Kenngrößen minimiert werden. Im Gegenzug ist der Abstand der Startposition von der Metallkante nicht genau bestimmbar, so dass die letzten Indents bereits auf dem Metallsubstrat lagen. EP14 auf Cu wurde dagegen vom Substrat zum Bulk hin gemessen, um die Indenterspitze genauer positionieren zu können und eine Indentation des Substrates zu vermeiden. Dadurch könnten Driefflässe zu Beginn der Messlinie allerdings den zu beobachtenden mechanischen Gradienten in der Probe überlagern.

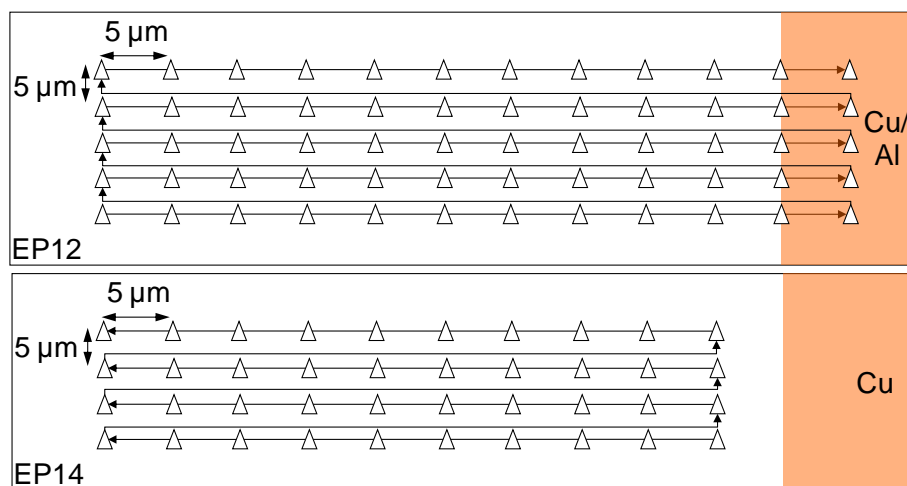


Abbildung 5-22. Nanoindentation an nachvernetzten EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; Cu, Al): Messpositionen

Abbildung 5-23 zeigt den reduzierten elastischen Modul  $E_r$  und die Indentations- und Martenshärten  $H_{Indent}$  und  $H_{Martens}$  in nachvernetztem EP12 und EP14 als Funktion der Tiefe  $z$  unter den Metallsubstraten Cu und Al, die nach der Oliver-Pharr-Methode bestimmt wurden (s. Abschnitt 9.1.3).

Im EP12 zeigen sich auf beiden Substraten Gradienten im reduzierten Modul und in den Härten. Beide nehmen vom Metallsubstrat zum Bulk hin ab und erreichen nach etwa 0,3  $\mu\text{m}$  das Bulkplateau. Diese Gradientenbreite liegt in der Größenordnung der rasterkraftmikroskopisch nachgewiesenen Steifigkeitsgradienten von 1,5  $\mu\text{m}$  in aminisch vernetztem Epoxid auf Kupfer [121, 124, 125] und passt zu der Diffusionslänge von Cu- und Al-Spezies in der Interphase (s. Abschnitt 5.4.1). Dies führt zur Annahme, dass die hier gemessenen mechanischen Gradienten veränderte mechanische Eigenschaften des Polymers abbilden, die mit den löslichen metallorganischen Komplexen zusammenhängen. Allerdings steigen in Substratnähe die Standardabweichungen aller Kenngrößen an, obwohl sich Drifteffekte nicht am Ende der Messlinien auswirken sollten.

EP14 auf Cu wurde im Gegensatz zu den obigen Messungen vom Substrat zum Bulk hin gemessen, um die Indenterspitze genauer positionieren zu können. Hier sind die Gradienten deutlich schwächer als in EP12, aber mit 1  $\mu\text{m}$  etwas breiter (s. Abbildung 5-23). Allerdings nehmen der elastische Modul und die Indentationshärte zum Substrat hin nicht zu, sondern ab. Dies könnte durch eine mögliche thermische Drift zu Beginn der Messung am Substrat bedingt sein. Dagegen sprechen allerdings die geringen Standardabweichungen der Kenngrößen, die durch eine Drift ansteigen sollten.

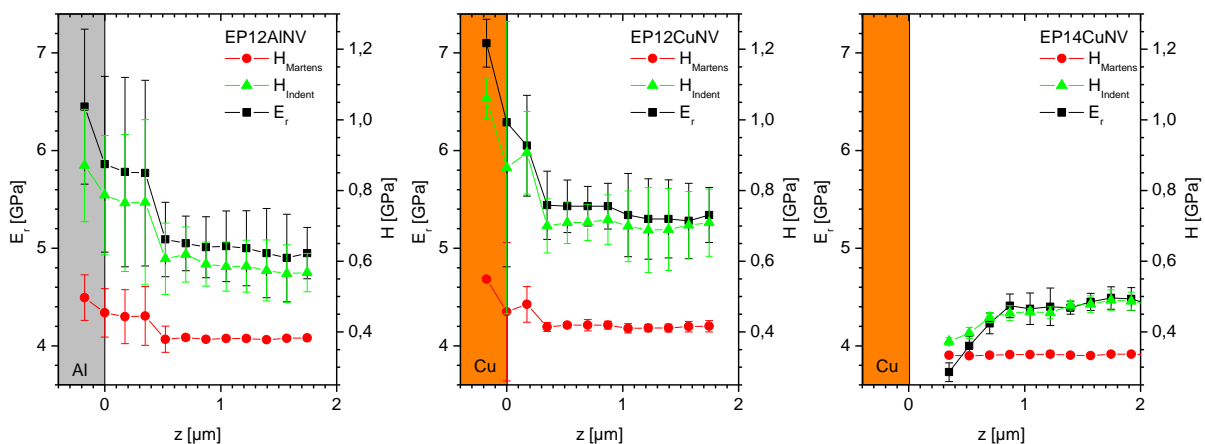


Abbildung 5-23. Nanoindentation an nachvernetzten EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; Cu, Al): reduzierter elastischer Modul  $E_r$ , Martenshärte  $H_{Martens}$  und Indentationshärte  $H_{Indent}$  als Funktion der Tiefe  $z$

Ob die entgegengesetzte Ausprägung der Gradienten in EP12 und EP14 in diesen Einzelmessungen auf einen Einfluss der Stöchiometrie oder auf mögliche Messartefakte durch Drift zurückzuführen sind, kann wegen der gegenläufigen Messrichtung nicht entschieden werden. Dazu sind Wiederholungsmessungen mit identischen Messbedingungen nötig, die zunächst die Tauglichkeit des Nanoindenters zu reproduzierbaren Messungen mit der gewählten hohen Ortsauflösung genauer überprüfen müssen. Erst wenn diese sichergestellt ist, ist eine Interpretation der bisher widersprüchlichen Messdaten möglich. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die notwendigen Messungen nicht erfolgen.

Vorläufig kann aber festgehalten werden, dass in allen Proben Gradienten in den mechanischen Eigenschaften über bis zu 1  $\mu\text{m}$  festgestellt wurden, deren Hub über den jeweiligen Standardabweichungen liegt und die wegen der räumlichen Übereinstimmung mit der Anwesenheit von Metall-DETA-Komplexen im Netzwerk zusammenhängen können.

## 5.5 Zusammenfassung

DETA bildet unter trockenen Bedingungen im Kontakt mit Kupfersubstraten eine Mischung aus Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen, die sich im DETA lösen und sich sowohl IR-ERA- als auch UV/Vis-spektroskopisch nachweisen lassen. Wird DGEBA mit solch Cu-modifiziertem DETA in der nominell stöchiometrischen Mischung vernetzt, sinkt die erreichbare Glasübergangstemperatur im vollvernetzten Zustand um 10 K. Die Netzwerkdichte sinkt also unter dem Einfluss der gelösten Komplexe. Eine Auswirkung auf die Vernetzungskinetik oder den Umsatz nach der RT-Vernetzung lässt sich wegen der zu geringen Empfindlichkeit der IR-Spektroskopie nicht feststellen. Im Unterschied zu Kupfer lassen sich auf Aluminium und Gold keine eindeutig substratspezifischen Einflüsse auf das IR-ERA-Spektrum von DETA nachweisen, und die Al-Modifikation beeinflusst die Vernetzung nicht messbar.

Lässt man den reaktiven DGEBA-DETA-Ansatz im Kontakt mit Metallsubstraten vernetzen, bilden sich auf Kupfersubstraten ebenfalls lösliche Cu-DETA-Oberflächenkomplexe (EDX), die bis zu 1000 nm in den reaktiven Ansatz eindiffundieren, bevor die chemische Verglasung weitere Diffusionsprozesse einfriert. Es ist davon auszugehen, dass in dieser Interphase die Netzwerkbildung durch die gebildeten Komplexe wie im Cu-modifizierten Bulk behindert wird. Morphologisch bilden sich unmittelbar am Kupfersubstrat stark langgestreckte Noduli. Ein Zusammenhang mit den gelösten Komplexen ist wegen der räumlichen Übereinstimmung wahrscheinlich. Mit EDX werden auf Aluminiumsubstraten Al-Spezies bis in eine Tiefe von 100 nm nachgewiesen. Also entstehen auch hier lösliche Al-DETA-Komplexe. Beide Substrate beeinflussen den reduzierten elastischen Modul und die Härten bis in eine Tiefe von 0,3  $\mu\text{m}$  - 1  $\mu\text{m}$ . Diese Gradientenbreiten passen zu den Diffusionslängen der organometallischen Komplexe. Daher ist anzunehmen, dass sie zu den mechanischen Eigenschaftsänderungen des Netzwerks beitragen. Ein möglicher Einfluss der Komplexe auf die chemische Vernetzung kann nicht festgestellt werden, da dazu die Ortsauflösung der IR-ATR-Mikrospektroskopie nicht ausreicht.

Neben diesen kurzreichweitigen Effekten bildet sich eine etwa 50  $\mu\text{m}$  breite morphologische Interphase aus, in der es zu einer leichten Anisotropie und Vergrößerung der nodularen Mikrostruktur zum Substrat hin kommt. Sie ist auf einen thermischen Gradienten während der Vernetzung aufgrund der Abfuhr der Reaktionswärme über das Substrat zurückzuführen. Sie beeinflusst aber weder die chemische Vernetzung noch die resultierenden mechanischen Eigenschaften des Netzwerks.

Zusätzlich können während der Vernetzung auftretende Schrumpfspannungen sowohl die Mikrostrukturbildung als auch die mechanischen Eigenschaften des Netzwerks beeinflussen.

Die hier beschriebenen Substrateinflüsse unter trockenen Bedingungen fallen deutlich geringer aus als manche in der Literatur genannten Effekte. Es konnte aber gezeigt werden, dass sich die integralen Eigenschaften von geschlossenen EP-Al-Klebungen nur unter feuchten Präparationsbedingungen deutlich vom Bulkverhalten unterscheiden. Für die klebtechnische Praxis bedeutet dies, dass solch unerwünschte Abweichungen der Klebschichteigenschaften durch möglichst trockene Präparationsbedingungen reduziert werden können. Für Untersuchungen des Metalleinflusses auf die Netzwerkbildung in der Interphase ist zu beachten, dass der Feuchteinfluss auf die Klebschichteigenschaften nicht vom Substrateinfluss unterschieden werden kann. Folglich sollten Wechselwirkungen und Nebenreaktionen mit feuchter Luft durch trockene Präparationsbedingungen ausgeschlossen werden.

## 6 Alterung von Epoxiden im Kontakt mit Metallen

Nach dem Einfluss der Metallsubstrate auf die Netzwerkbildung in EP-Metall-Kontakten wird nun ihre Alterung unter praxisnahen Bedingungen diskutiert. Dazu wurden mikrotomierte Keilproben mit Rastelektronenmikroskopie, IR-ATR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation charakterisiert (Methodik s. Abschnitt 2.2), um chemische, mechanische und morphologische Alterungsprozesse orts aufgelöst zu verfolgen. Durch ihre Geometrie bilden die Proben die Verhältnisse in geringem Abstand (ca. 750  $\mu\text{m}$ ) vom Rand einer Klebung ab.

Strukturelle Veränderungen in der Interphase wurden modellhaft an Cu-modifizierten Bulkproben mit DSC untersucht (Methode s. Abschnitt 2.3.1).

Die Alterung erfolgte unter denen vom Bulk bekannten Bedingungen (s. Abschnitt 2.4). Vergleichend können Abweichungen im Alterungsverhalten festgestellt und Einflüsse der Substrate Al, Cu und Au auf die ablaufenden Alterungsmechanismen bewertet werden.

Im Epoxidsystem wurde auch hier der DETA-Gehalt variiert (EP12, EP14), um den Einfluss verfügbarer primärer und sekundärer Amine zu untersuchen (s. Abschnitt 3.3). Neben nachvernetzten Proben wurden auch RT-vernetzte EP-Me-Kontakte gealtert, in denen die Alterung mit der weiteren Vernetzung konkurriert.

Der folgende Überblick ordnet die Untersuchungen in die Literatur zur Alterung von Epoxid-Metall-Verbunden ein.

### 6.1 Stand des Wissens

#### 6.1.1 Bruchmechanische Charakterisierung und Versagensmechanismen

Äußere Einflüsse wie Temperatur, Feuchtigkeit und mechanische Belastung wirken sich in komplexer Weise auf eine Klebung aus, indem sie oft stark unterschiedliche Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Füge-teile, der Klebschicht und der Interphase bewirken, die sich zudem gegenseitig beeinflussen können [7, 232]. Meist ist jedoch nur die mechanische Festigkeit des Verbundes das entscheidende Kriterium für seine Leistungsfähigkeit. In der Literatur findet sich daher eine Vielzahl von Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Klebungen unter verschiedenen äußeren Bedingungen. Hierfür haben sich insbesondere bruchmechanische Tests etabliert.

Mit dem Zugschertest wird der Einfluss der Alterung auf die Bruchfestigkeit der Klebung unter Scherung bestimmt [188, 205, 268]. Der Schälversuch charakterisiert die Schälfestigkeit des Verbundes [232, 269-272]. Beide Verfahren prüfen den Einfluss der äußeren klimatischen

Bedingungen ohne mechanische Last auf das bruchmechanische Verhalten. Im Keiltest (engl. *wedge test*) nach ASTM D3762 wird ein Keil definiert in die Klebung eingeschlagen, so dass ein Riss entsteht. Während der Alterung unter feucht-warmen Bedingungen (meist 50 °C, 95 -100 % r.F.) wirken neben dem Alterungsmedium folglich auch statische mechanische Spannungen auf den Riss. Als charakteristische Größen werden die Weiterreißlänge, die Rissausbreitungsgeschwindigkeit und die Energiefreisetzungsrates bestimmt [232, 273-276]. Die Dauerschwingprüfung bildet den Einfluss dynamischer mechanischer Belastung auf das Versagensverhalten ab. Hier wird zusätzlich die Zyklenzahl bis zum Versagen bestimmt [277-281].

Durch solche Untersuchungen ist für viele technische Klebungen bekannt, wie sich ihre Festigkeit über die Betriebsdauer verändert und wie sich äußere Einflüsse wie Temperatur und Feuchte auf die Festigkeit auswirken. Dies erlaubt die Auslegung von Klebverbindungen. Auch der Einfluss unterschiedlicher elektrochemischer Substratvorbehandlungen [205, 213, 269, 270, 273-275, 277, 280-283], Primer [275, 276, 280, 284] oder Vernetzungsbedingungen [275] auf die Alterungsbeständigkeit der Klebung kann durch bruchmechanische Tests bewertet werden. So lassen sich Klebungen für ihre Anwendung zu einem gewissen Grade optimieren.

Bruchmechanische Untersuchungen allein erlauben aber kein tieferes Verständnis der Ursachen eines Festigkeitsverlustes. Daher wird einerseits der Versagensort visuell bestimmt (kohäsiv, makroskopisch adhäsiv, Mischbruch). Andererseits werden Bruchflächen mitunter auch analytisch mit XPS [205, 271, 273, 275, 278-281, 283, 285, 286], AES [205, 286], REM [271, 275, 280, 285], EDX [280], TEM [271, 280, 281] oder EELS [281] charakterisiert, um Versagensmechanismen abzuleiten.

Generell beeinflusst die Morphologie der Oxidschicht von Metallsubstraten das Alterungsverhalten. Poröse Al- und Cu-Oxide führen zu einer vorteilhaften mechanischen Verzahnung mit dem Klebstoff, also zu einem alterungsbeständigen Nanokomposit [269, 285]. Zu raue Substrate werden vom Klebstoff allerdings unvollständig benetzt. Dadurch bilden sich Poren an der Grenzfläche, an denen es zu Spannungsspitzen kommt und die eine Wasseraufnahme beschleunigen. Dies führt zu frühem Versagen, das allerdings durch eine Substratvorbehandlung mit einem niedrigviskosen Primer verhindert werden kann [280].

Die thermo-oxidative Alterung (150 °C, Luft) von Kupfer-Verbunden mit einem bromierten, mit DDA heißgehärteten EP führt zu einer deutlichen Abnahme der Schälfestigkeit [269]. Thermisch oxidierte Substrate versagen in der Grenzfläche Kupfer-Kupferoxidschicht wegen innerer Spannungen. Nasschemisch hergestellte Schichten von braunem (CuO / Cu) oder schwarzem Oxid (CuO / Cu<sub>2</sub>O / Cu) erhöhen zwar die Bruchzähigkeit, die Klebungen versagen jedoch weiterhin in der Oxidschicht [282]. Nur elektroplattiertes Kupfer versagt teilweise im Epoxid, weil die raue Oberfläche zur mechanischen Verzahnung führt und die Schälfestig-

keit erhöht [269]. Ausschlaggebend für das Versagen von Cu-EP-Verbunden ist also oft die instabile Oxidschicht.

Das Alterungsverhalten von Aluminium-EP-Klebungen wurden ausführlich untersucht [205, 232, 270, 271, 274-276, 278-281, 285]. Während sie unter trockenen Bedingungen kaum an Festigkeit verlieren [278, 279], wird eine Luftfeuchtigkeit von 65 % als kritische Schwelle betrachtet, ab der die Festigkeitsabnahme von Al-EP-Klebungen beschleunigt wird [188]. Unter Feuchteinfluss kommt es zu einem Wechsel von kohäsivem Versagen über Mischbruch zu makroskopisch adhäsivem Versagen [205, 278, 279]. Auch in Stahlklebungen führt die Korrosion des Substrats unter feuchten Bedingungen zunehmend zur Delamination [278, 279, 283, 286, 287]. Folgende Versagensmechanismen wurden für Aluminiumklebungen beschrieben.

Wird das Substratmaterial elektrochemisch angegriffen, spricht man von *bondline corrosion* [232]. Sie läuft hauptsächlich dann ab, wenn eine anodische Schutzschicht beschädigt wird und sich unter der Einwirkung von Wasser ein elektrochemisches Lokalelement ausbildet. Durch die Oxidation von Aluminium werden Protonen frei, die entlang der Grenzfläche diffundieren und in der Klebung das Oxid abbauen können. Der fortschreitende saure Abbau des Oxids vom Rand in die Klebfuge führt letztlich zur Delamination.

Korrodiert das Substrat nicht, kommt es zum alkalischen Versagensmechanismus [232]. Die Wasseraufnahme der Klebschicht führt zur Protonierung von Aminogruppen im Epoxid, so dass sich ein alkalisches Milieu einstellt. Steigt der pH-Wert über 8, wird das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destabilisiert und durch  $\text{OH}^-$ -Aufnahme zu  $\text{AlOH}_4^-$  transformiert [232]. Diese Hydratisierung schwächt die innere Festigkeit der Oxidschicht [278-280]. Die Ausprägung dieses Versagensmechanismus hängt von der Basizität des Klebstoffs und der chemischen Stabilität der Oxidschicht ab. Die Basizität wird besonders durch unvollständigen Umsatz von Aminogruppen des Härters erhöht und kann durch die Wahl der Vernetzungsparameter reduziert werden [275]. Geeignete Oberflächenvorbehandlungen führen zu einer günstigen Oxidschichtzusammensetzung [270, 280, 285]. Dadurch kann die Hydratisierung der Oxidschicht vermieden werden.

Ein Zusammenhang zwischen der Schwächung des Aluminiumoxids und dem Festigkeitsverlust der Klebung kann allerdings nicht in allen Fällen vorausgesetzt werden. Die Immersion in wässriger  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung mit geringem Sauerstoffgehalt (0,5 ppm  $\text{O}_2$  statt 8 ppm  $\text{O}_2$  in entionisiertem Wasser) führt im Keiltest zwar zu einer reduzierten Korrosionsgeschwindigkeit, nicht aber zu einer Abnahme der Risslänge [276]. Die Korrosion ist also nicht der kritische Versagensprozess, da er die Risslänge nicht beeinflusst. TEM-Untersuchungen an Mikrotomschnitten vor und hinter der Risspitze in feucht gealterten Al-EP-Klebungen zeigen, dass es erst im geöffneten Riss zur Hydratisierung des Al-Oxids kommt, nicht aber vor der Risspitze, wo das Oxid noch von Epoxid bedeckt ist [281]. Die Hydratisierung führt also nicht zum Versagen, sondern ist ein Folgeprozess. XPS- und ToF-SIMS-Untersuchungen an Monolagen

eines EP-Klebstoffs auf Al-Substraten bestätigen dies [284]: Zunächst löst Wasser Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, in geringerem Umfang auch kovalenten Bindungen zwischen Substrat und Klebstoff, dann verdrängt es die organischen Phase. Erst im direkten Kontakt mit Wasser wird das Substrat hydratisiert. Aufgenommenes Wasser kann also die Adhäsion schwächen, ohne notwendigerweise das Metalloxid anzugreifen [7, 213].

Folglich sind Ansätze, die Verbundbeständigkeit durch Verbesserung des Alterungsverhaltens des Substrats zu erhöhen, allein nicht zielführend.

### 6.1.2 Untersuchung der Polymerinterphase während der Alterung

Um ein vollständiges Bild der Alterung eines Verbundes zu erhalten, muss neben dem Substrat auch das Polymer in der Interphase betrachtet werden.

Der beschriebene Substratangriff ist nur bei Verfügbarkeit von Wasser, Sauerstoff und Ionen möglich, die zunächst durch das Polymer migrieren müssen. Der Transport von Wasser und hydratisierten Ionen wurde daher gravimetrisch [187], mit der Raster-Kelvinsonde [288], mit IR-ATR [288, 289] und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie [289] untersucht. Die Diffusionskonstante und Massenaufnahme von Wasser sind in Stahlklebungen deutlich höher als im Bulk eines DGEBA-DDA-basierten Klebstoffs [187]. Auch in einem 2K-EP-Klebstoff verläuft die Grenzflächendiffusion von Wasser und von hydratisierten Ionen etwa zwei Größenordnungen schneller als durch das Polymer [288]. Dies wird dadurch erklärt, dass der Wassertransport einerseits durch die Oberflächenspannung der Metalloxid-Polymer-Grenzfläche getrieben [187] und andererseits durch Poren und Risse in der mechanisch vorgeschädigten Grenzschicht beschleunigt wird [7].

Polare Gruppen wie Hydroxylgruppen oder Amine im Netzwerk begünstigen einerseits die Wasseraufnahme [268], reduzieren aber andererseits die Sauerstoffpermeabilität [159]. Eine hohe Netzwerkdichte reduziert das freie Volumen und behindert alle Transportprozesse [152, 190]. Zusammensetzung und Struktur des Klebstoffs beeinflussen also die Verfügbarkeit von Wasser und Sauerstoff im Netzwerk, die sich auf die Substratschwächung und damit die Beständigkeit des Verbundes auswirken.

Wasser und Sauerstoff können allerdings nicht nur das Metall, sondern auch das Polymer schädigen, so dass auch chemische Veränderungen des Polymers zum Versagen des Verbundes führen können. Daher wurden nach bruchmechanischen Tests die Bruchflächen auch mit FTIR-Mikrospektroskopie orts aufgelöst untersucht [10]. Zugscherklebungen von Edelstählen mit technischen EP-Systemen und einem DGEBA-DDA-Basisklebstoff wurden in Klimawechseltests<sup>34</sup> (VW PV 1200, VDA 621-415) oder unter konstanten Bedingungen (60 °C,

---

<sup>34</sup> VW PV 1200: 4 h Konstantklima bei 80 °C / 95 % r.F., Abkühlen in 2 h auf -40 °C (Luftfeuchtigkeit unregelt, Kondensatbildung), 4 h isotherm bei -40 °C (Luftfeuchtigkeit unregelt), Aufheizen innerhalb von 2 h auf 80 °C / 95 % r.F.

VDA 621-415: 24 h Salzsprühnebelprüfung (40 °C), 96 h Kondenswasser-Wechselklima (18 °C - 40 °C), 48 h Raumtemperatur



getrocknete Luft, Immersion in Wasser) gealtert. Feucht-warme, korrosive Bedingungen (VDA 621-415) führen zur polymerinduzierten Korrosion der Edelstähle, die das Versagen des Verbundes dominiert. Unter feucht-warmen Bedingungen (Immersion, VW PV 1200) korrodieren die Substrate dagegen nicht, hier altern nur die Epoxide chemisch unter dem Einfluss des eindiffundierenden Wassers. Im Basissystem lässt sich der örtliche und zeitliche Alterungsfortschritt vom Rand der Klebung zur Mitte im IR-Spektrum anhand der Carbonylbande verfolgen. Synchron zur chemischen Schädigung des Polymers nimmt die Verbundfestigkeit ab. In technischen Systemen ist die Polymerdegradation ebenfalls mechanisch wirksam. Hier bestimmt folglich die Polymerdegradation das Versagensverhalten der Klebung.

Die Aussagekraft von Bruchflächenuntersuchungen wird allerdings dadurch limitiert, dass Bruchflächen einerseits nicht reproduzierbar entstehen, andererseits nicht unbedingt der größten Polymerschädigung folgen, denn der Rissfortschritt wird maßgeblich durch die inhomogene Spannungsverteilung an der Risspitze bestimmt. Eine zeitliche und örtliche Verfolgung der Polymeralterung ist dadurch nur eingeschränkt möglich. Wie zur Untersuchung der Interphase werden in der Literatur daher Modellproben eingesetzt (vgl. Abschnitt 5.1). Besonders Dünnschichtproben erlauben wegen der guten methodischen Zugänglichkeit nicht nur die Untersuchung der Vernetzung, sondern auch der Alterung eines Polymers im Metallkontakt.

So wurde der Einfluss von Kupfer auf die thermo-oxidative Alterung (125 - 150 °C) von Epoxiden an Spincoatingschichten und an metallpulvermodifiziertem Bulk untersucht [290-294]. Im Kontakt des heißhärtenden EP-Systems DGEBA-DDA mit Kupfer kommt es bereits bei der Vernetzungstemperatur von 180 °C zu einer Degradation, die im Bulk nicht auftritt [294]. Zudem werden eine Vorzugsadsorption von Aminogruppen auf Cu [292], ein höherer Reaktionsumsatz [291] und eine stärkere Bildung zyklischer Verbindungen [291] beobachtet. Die thermo-oxidative Alterung greift C-N- und C-O-Bindungen an und führt zu Kettenbrüchen. Im Vergleich mit Al und Stahl wird die stärkste Degradation auf Cu festgestellt [292, 293]. Dies wird auf die katalytischen Eigenschaften des Kupferoxids zurückgeführt [293]: CuO/Cu<sub>2</sub>O ist ein Defekthalbleiter und ein Redoxpaar. CuO ist zudem stärker basisch als Aluminium- oder Eisenoxid und unterstützt dadurch Dehydrierungsreaktionen, die zu Kettenbrüchen führen [293]. Unter hygromischen Bedingungen dagegen wirkt sich eine Koordination von Kupferionen und Aminogruppen in der Grenzschicht positiv auf die Verbundhaftung aus [295].

Fata untersuchte die Alterung etwa 10 µm dicker, nachvernetzter Schichten des Systems DGEBA-DETA 100 : 14 auf rostfreien Stählen (Nirosta 4301 und Nirosta 4376) mit µ-ATR und MDSC bei 60 °C in getrockneter Luft und in Wasserimmersion [79, 80]. Im Ausgangszustand sind die Schichten unvollständig vernetzt, so dass sie während der Alterung weiterreagieren. Der Netzwerkaufbau wird von aufgenommenem Wasser beschleunigt, ist jedoch im Vergleich zum Bulk gehemmt. Dies führt Fata auf eine substratinduzierte Phasentrennung und die Bildung von Nickel-DETA-Komplexen während der RT-Vernetzung zurück. In getrockneter Luft entstehen an der Schichtoberfläche zwei neue Banden bei 1660 cm<sup>-1</sup> und 1725 cm<sup>-1</sup>.

Da beide unter Stickstoffatmosphäre nicht auftreten, sind sie eindeutig auf thermo-oxidative Prozesse zurückzuführen. Sie führen zu einem Netzwerkabbau, da trotz der Weiterreaktion die Glasübergangstemperatur der Schichten nicht steigt. Bei Immersion in Wasser entsteht eine Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Ein Netzwerkabbau wird kalorimetrisch nicht nachgewiesen, aber möglicherweise durch die starke Weiterreaktion in Immersion überkompensiert. Mit diesen Beobachtungen und weiteren Experimenten mit Modellsubstanzen (s. Abschnitt 4.1.3.2) führte Fata die chemische Alterung in den Schichten auf die Oxidation von primären und sekundären Aminen zurück. Seine Ergebnisse stimmen gut mit den Alterungsuntersuchungen am EP-Bulk überein (s. Kapitel 4). Nur die beobachtete Umsatzhemmung ist eindeutig schichttypisch. Zudem bildet die oberflächensensitive  $\mu$ -ATR hauptsächlich das Alterungsverhalten der Schichtoberfläche ab. Dies legt nahe, dass die chemische Alterung der Schichtoberflächen nicht vom Substrat, sondern vom Alterungsmedium dominiert wird und wie die Alterung der Bulkoberfläche abläuft. Zur Untersuchung des Substrateinflusses auf die Schichtalterung sind daher dünnere Schichten besser geeignet.

In früheren Arbeiten von Meiser und Wehlack wurde daher das Alterungsverhalten nachvernetzter Spincoatingschichten (50 nm - 650 nm) des Systems DGEBA-DETA 100 : 14 auf metallischen Substraten (Cu, Al, Au) mit dem Bulkverhalten verglichen [19, 81-84]. Die Alterung erfolgte bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in getrockneter Luft, feuchter Luft (90 % r.F.), trockenem Argon oder feuchtem Argon (90 % r.F.), die Charakterisierung mit IR-ERAS (Schichten) bzw. IR-ATR (Bulkoberfläche). Im Ausgangszustand sind die dünnen Schichten trotz der Nachvernetzung wegen einer substratinduzierten lateralen Entmischung unvollständig vernetzt (vgl. Abschnitt 5.1.2). Im Laufe der Alterung steigt der EP-Umsatz durch eine weitere Vernetzung mit Aminen. Auf Kupfer ist die Vernetzung besonders stark gehemmt. Dies wurde auf die Bildung von Cu-DETA-Komplexen zurückgeführt, die einen Teil des Härter binden. In Feuchte beschleunigt das aufgenommene Wasser die Vernetzung.

Während im Bulk bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur unter feuchten Bedingungen eine schwache Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  auf Alterungsprozesse hinweist, entstehen in dünnen Schichten bereits während der Nachvernetzung Alterungsprodukte, die bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  absorbieren, besonders in dünnen Schichten und auf Kupfer. Auch während der Alterung zeigen dünne Klebstoffschichten chemische Veränderungen und Abweichungen vom Bulkverhalten, die sowohl hinsichtlich der Kinetik als auch hinsichtlich der Stärke schicht- und substratspezifisch sind.

Unter trockenen Bedingungen wird hauptsächlich eine Spezies gebildet, die bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  absorbiert und in dünnen Schichten deutlich schneller als in 650 nm Schichten entsteht. Ihre Bildung ist also substratkatalysiert und steht damit in Konkurrenz zur Vernetzung. Auf Kupfer ist die Reaktion gehemmt, während sie auf Aluminium und Gold ähnlich abläuft. Das entstehende Produkt wird im weiteren Verlauf der thermischen Alterung teilweise wieder abgebaut. Daneben wächst eine schwache Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . In Schichten entsteht keine Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Dagegen wächst dort während der thermo-oxidativen Alterung des Bulks bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  die stärkste Bande, während die Bande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  schwach bleibt (s.

Kapitel 4). Dies deutet darauf hin, dass sich die Konzentrationsverhältnisse der Alterungsprodukte zwischen Bulk und Dünnschicht unterscheiden<sup>35</sup>. Unter feuchten Bedingungen wachsen vorrangig Banden bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ , besonders in dünnen Schichten. Ihre Bildung wird also durch Wasser und in Substratnähe begünstigt. Diese Bandenänderungen sind qualitativ gut mit der Bulkalterung in feuchter Luft bei  $60\text{ °C}$  vergleichbar. Zusätzlich entwickelt sich aber eine schwache Bande bei  $1738\text{ cm}^{-1}$ , die im Bulk nur bei  $120\text{ °C}$  in getrockneter Luft beobachtet wurde. Während eine Rücktrocknung feucht gealterte Proben nicht verändert, führt eine Befeuchtung trocken gealterter Proben zu einer Annäherung an den Endzustand der Alterung unter feuchten Bedingungen: Synchron zur Abnahme bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  nimmt  $1660\text{ cm}^{-1}$  zu.

Diese Bandenentwicklungen in dünnen Schichten wurden auf autoxidative Prozesse und auf die Oxidation von primären und sekundären Aminen zurückgeführt, die wegen der Umsatzhemmung besonders in dünnen Schichten in hoher Konzentration verfügbar sind<sup>36</sup>. Die Weiterreaktion entstandener Carbonylgruppen mit Aminen erklärt die Abnahme bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  und die gleichzeitige Zunahme bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ . In dünnen Schichten auf Metallen und in der Oberflächenzone des Bulks laufen also qualitativ die gleichen Mechanismen ab (vgl. Kapitel 4); sie unterscheiden sich aber deutlich in ihrer Kinetik und der Hierarchie der Prozesse. Zusätzlich könnte die katalytische Substratwirkung besonders von Kupfer zu einer Oxidation von Hydroxylgruppen zu Ketonen ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ) führen, insbesondere während der Nachvernetzung.

Auf Kupfer laufen die Alterungseffekte teilweise verzögert, teilweise stärker ab als in Schichten auf Aluminium und Gold, die sich meist ähnlich verhalten. Die substratspezifischen Unterschiede sind besonders in dünnen Schichten stark, während sich  $650\text{ nm}$  dicke Schichten nur noch wenig unterscheiden. Dies passt zur Reichweite der Kupferdiffusion vor der Alterung (s. Abschnitt 5.4.1). In den Klebstoff eindiffundierte Kupfer-DETA-Komplexe können Alterungsreaktionen also katalysieren oder wegen der Blockierung von Aminogruppen hemmen und so das Alterungsverhalten verändern. Mit der Untersuchung ultradünner Schichten können folglich eindeutig substratspezifische Alterungsprozesse nachgewiesen werden.

Es bleibt allerdings zu prüfen, ob sich die Alterung in offenen Schichten auf das Alterungsverhalten in der Interphase von EP-Me-Kontakten übertragen lassen, da sich zwangsläufig die Einflüsse der beiden Grenzflächen zum Substrat und zu der Atmosphäre auf die Schichteigenschaften auswirken.

---

<sup>35</sup> Eine quantitative Bewertung der Intensitätsverhältnisse ist ohne Weiteres allerdings nicht möglich, denn ERA- und ( $\mu$ -)ATR-Spektren lassen sich nicht direkt vergleichen, s. Anhang 9.1.1.5.

<sup>36</sup> Wegen der Verfügbarkeit von primären und sekundären Aminen wurde die Oxidation tertiärer Amine in den zitierten Arbeiten ausgeschlossen, sie steht aber nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen. Sie kann also auch in dünnen Schichten ablaufen.

Die Literatur zeigt, dass die Alterungsbeständigkeit von Metall-Polymer-Verbunden sowohl von der Schwächung des Metalloxids als auch von der Degradation des Polymers bestimmt werden kann. Während die Versagensmechanismen des Substrats gut untersucht sind, ist die Polymeralterung in Klebungen bisher nur unzureichend beschrieben. Zum einen geben Bruchflächenuntersuchungen kein vollständiges Bild der Polymeralterung, zum anderen wirkt sich in Dünnschichtmodellen neben dem Substrat auch die Grenzfläche zur Atmosphäre auf die Schichtalterung aus.

Daher wurde in dieser Arbeit an Schnitten durch gealterte EP-Me-Kontakte die Alterung des Epoxids in Substratnähe orts aufgelöst untersucht. Wie in Klebungen wirken sich in Metallnähe keine Grenzfläche zur Luft auf die Alterung aus, und im Unterschied zu massiven Metallsubstraten lassen sich Schnitte durch PVD-Substratschichten sicher herstellen. Durch die geringe Probenbreite lassen sich die Alterungseffekte verfolgen, die am Rand einer Klebung auftreten, wo eindringende Feuchtigkeit und Sauerstoff zuerst einwirken.

Zu bedenken ist allerdings, dass die Stärke des Substrateinflusses in den Filmen mit der Schichtdicke deutlich abnimmt. Direkte katalytische Wirkungen der Substratoberfläche und indirekte Substrateinflüsse durch gelöste Metallverbindungen sind kurzreichweitig und klingen bereits nach einigen 100 nm ab. Es muss sich also zeigen, ob die Ortsauflösung der  $\mu$ -ATR für eine Detektion substratspezifischer Alterungseffekte ausreicht.

## 6.2 Alterung von Kupfer-modifiziertem EP12-Bulk – Kalorimetrie

Die Interphase des Epoxids zu Metallsubstraten ist kalorimetrisch nicht zugänglich; auch die dünnsten Schichten ( $d = 5 \mu\text{m}$ ), die noch ein ausreichendes DSC-Signal liefern, weichen im nachvernetzten Zustand nicht messbar vom Bulkverhalten ab (s. Abschnitt 5.3.2). Daher kann auch die Alterung in der Interphase nicht direkt mit DSC-Messungen verfolgt werden.

Stattdessen wurde modellhaft die Alterung von nachvernetztem, Cu-modifiziertem EP12-Bulk untersucht, dessen Glasübergangstemperatur signifikant vom Bulk abweicht, weil Cu-DETA-Komplexe eine vollständige Netzwerkbildung verhindern (s. Abschnitt 5.3.2). An ihm soll überprüft werden, wie sich die gelösten organometallischen Komplexe und die geringere Glasübergangstemperatur auf die strukturellen Eigenschaftsänderungen des Netzwerks während der Alterung auswirken. Dazu wurden nachvernetzte EP12-Bulkproben und Cu-modifizierte EP12-Bulkproben im DSC-Format hergestellt (s. Abschnitt 2.3.3) und nach bis zu 200 Tagen Alterung unter trockenen und feuchten Bedingungen bei 60 °C bzw. 120 °C (s. Abschnitt 2.4) in zwei Heizläufen kalorimetrisch charakterisiert (s. Abschnitt 2.3.1).

### 6.2.1 Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Abbildung 6-1 stellt die Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs und ihre Auswertung für nachvernetzten EP12-Bulk und für Cu-modifizierten EP12-Bulk während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C gegenüber.

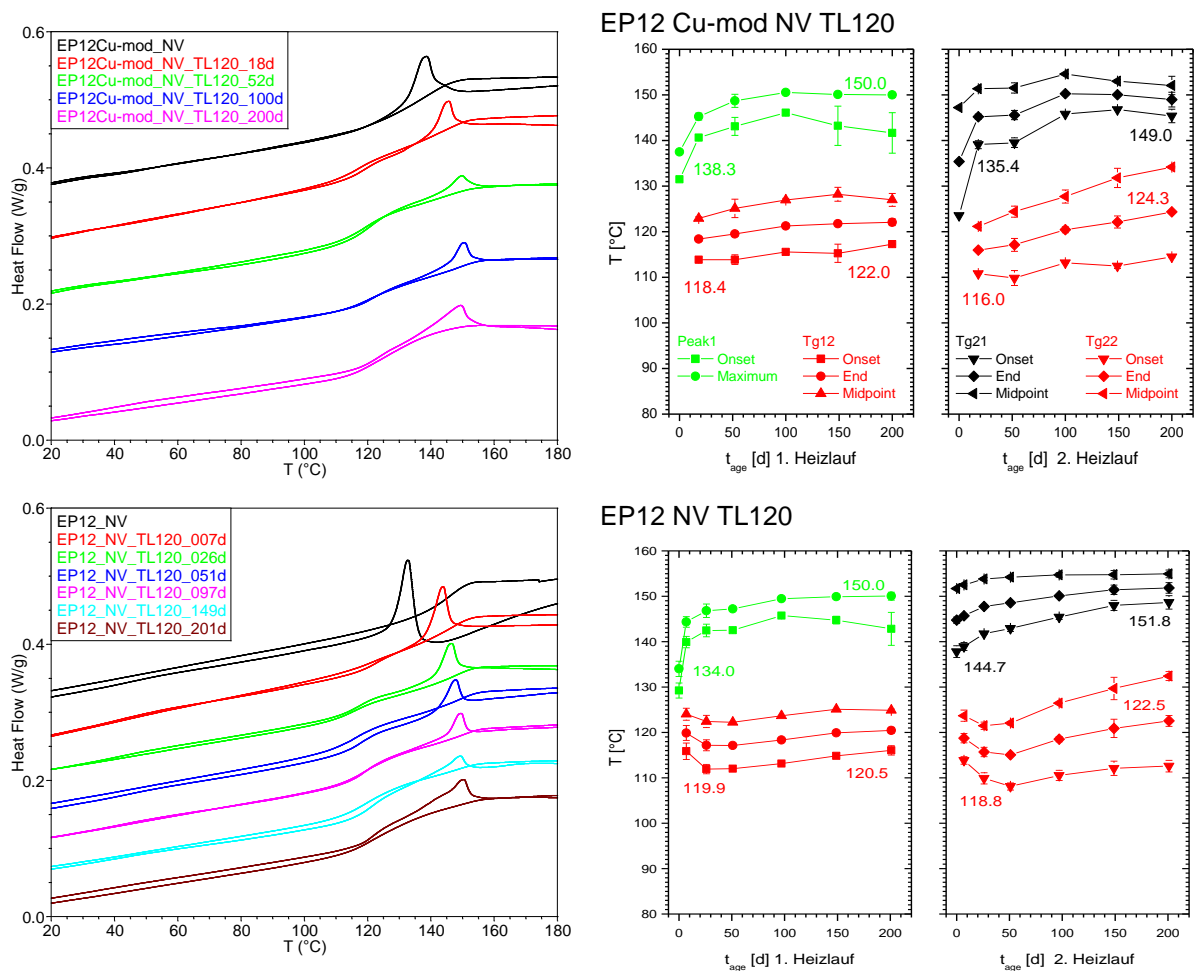


Abbildung 6-1. DSC an nachvernetztem EP12-Bulk (unten) und Cu-modifiziertem EP12-Bulk (oben) während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpielaxationen (rechts)

Im Ausgangszustand unterscheiden sich beide Probensorten durch die niedrigere  $T_{g21}$  im Cu-modifiziertem Bulk und den fehlenden Nachvernetzungspeak im ersten Heizlauf. Beides lässt sich auf Cu-DETA-Komplexe zurückführen, die eine vollständige Netzwerkbildung während der Nachvernetzung und auch während des ersten Heizlaufs verhindern. Bis zum ersten Messpunkt während der Alterung nach 18 Tagen gleichen sich die  $T_{g21}$ -Werte jedoch an. Dies lässt darauf schließen, dass die Cu-DETA-Komplexe während der Alterung bei 120 °C zerfallen. Durch das freigesetzte DETA wird ein vollständiger Netzwerkaufbau ermöglicht.

Danach sind erster und zweiter Heizlauf gut vergleichbar. Es kommt zu einer irreversiblen Phasentrennung, die in Abschnitt 4.2 auf die thermo-oxidative Modifizierung einer wachsenden, oberflächennahen Schicht zurückgeführt wurde. Dies schlägt sich auch im Cu-modifizierten Bulk in einer wachsenden Stufenhöhe des sekundären Glasübergangs nieder, während die Stufenhöhe des primären Glasübergangs abnimmt.

Die im Netzwerk verbliebenen Cu-Ionen sind für diese kalorimetrisch nachweisbaren Alterungseffekte demnach nicht relevant.

### 6.2.2 Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

In Abbildung 6-2 sind die DSC-Messungen an nachvernetztem EP12-Bulk und von Cu-modifiziertem EP12-Bulk während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C gezeigt.

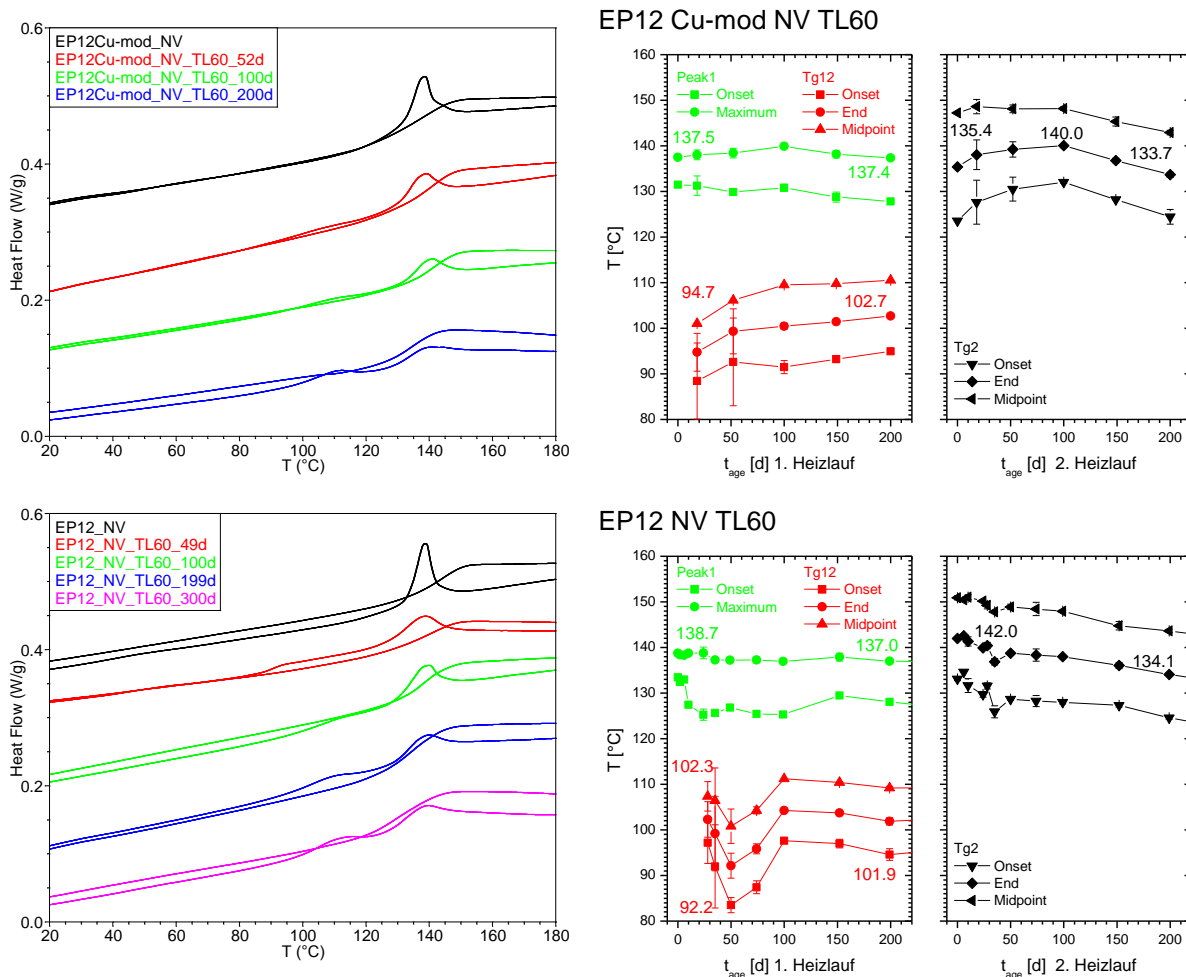


Abbildung 6-2. DSC an nachvernetztem EP12-Bulk (unten) und Cu-modifiziertem EP12-Bulk (oben) während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpielaxationen (rechts)

Ausgehend vom unterschiedlichen Ausgangszustand gleichen sich die Proben auch hier mit zunehmender Alterungsdauer an, bis  $T_{g21}$  der Cu-modifizierten Proben nach 100 Tagen Alterung das Maximum von 140 °C erreicht. Dieser Wert liegt allerdings unter  $T_{g21}$  des nachvernetzten EP12-Bulks. Cu-DETA-Komplexe zerfallen also auch während der Alterung bei 60 °C, jedoch langsamer als bei 120 C. Dadurch wird ein weiterer Netzwerkaufbau ermöglicht, der allerdings von der bereits ablaufenden chemischen Alterung überlagert wird.

Im weiteren Verlauf der Alterung stimmen erster und zweiter Heizlauf der beiden Probensorten gut überein. Es kommt zu einer reversiblen Phasentrennung und zu einer chemischen Degradation, die sich in sinkenden  $T_{g21}$ -Werten niederschlägt (s. Abschnitt 4.3.3). Beide Alterungseffekte werden mit der Zeit stärker, unterscheiden sich jedoch nicht zwischen den beiden Probensorten. Die Cu-Modifizierung beeinflusst den weiteren Alterungsverlauf also nicht.

### 6.2.3 Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60)

Die DSC-Messungen an nachvernetztem EP12-Bulk und von Cu-modifiziertem EP12-Bulk während der Alterung in feuchter Luft bei 60 °C sind in Abbildung 6-3 dargestellt.

Hier gleichen sich die Netzwerkzustände der beiden Probensorten bereits nach 18 Tagen Alterung an, so dass der Cu-modifizierte Bulk den  $T_{g21}$ -Wert des nachvernetzten EP12-Bulks erreicht. Unter feuchten Bedingungen zerfallen die Cu-DETA-Komplexe also schneller als während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C. Dies ermöglicht einen vollständigen Netzwerkaufbau.

Anschließend decken sich erster und zweiter Heizlauf der beiden Probensorten. Neben der reversiblen Phasentrennung und der zeitlich fortschreitenden chemische Degradation, die zu zunehmend sinkenden  $T_{g21}$ -Werten<sup>37</sup> führt, kommt es hier auch zu einer reversiblen Plastifizierung des Netzwerks (s. Abschnitt 4.4.3). Auch in Feuchte werden diese Alterungseffekte nicht durch die Cu-Modifizierung beeinflusst.

---

<sup>37</sup> Die  $T_{g21}$ -Werte unterscheiden sich nach 200 Tagen um 2,4 K. Dies deutet auf eine geringere Netzwerklockerung in Cu-modifizierten Proben hin. Da allerdings nur eine Cu-modifizierte Probe ausgewertet werden konnte, ist diese Abweichung nicht abgesichert und daher nicht belastbar.

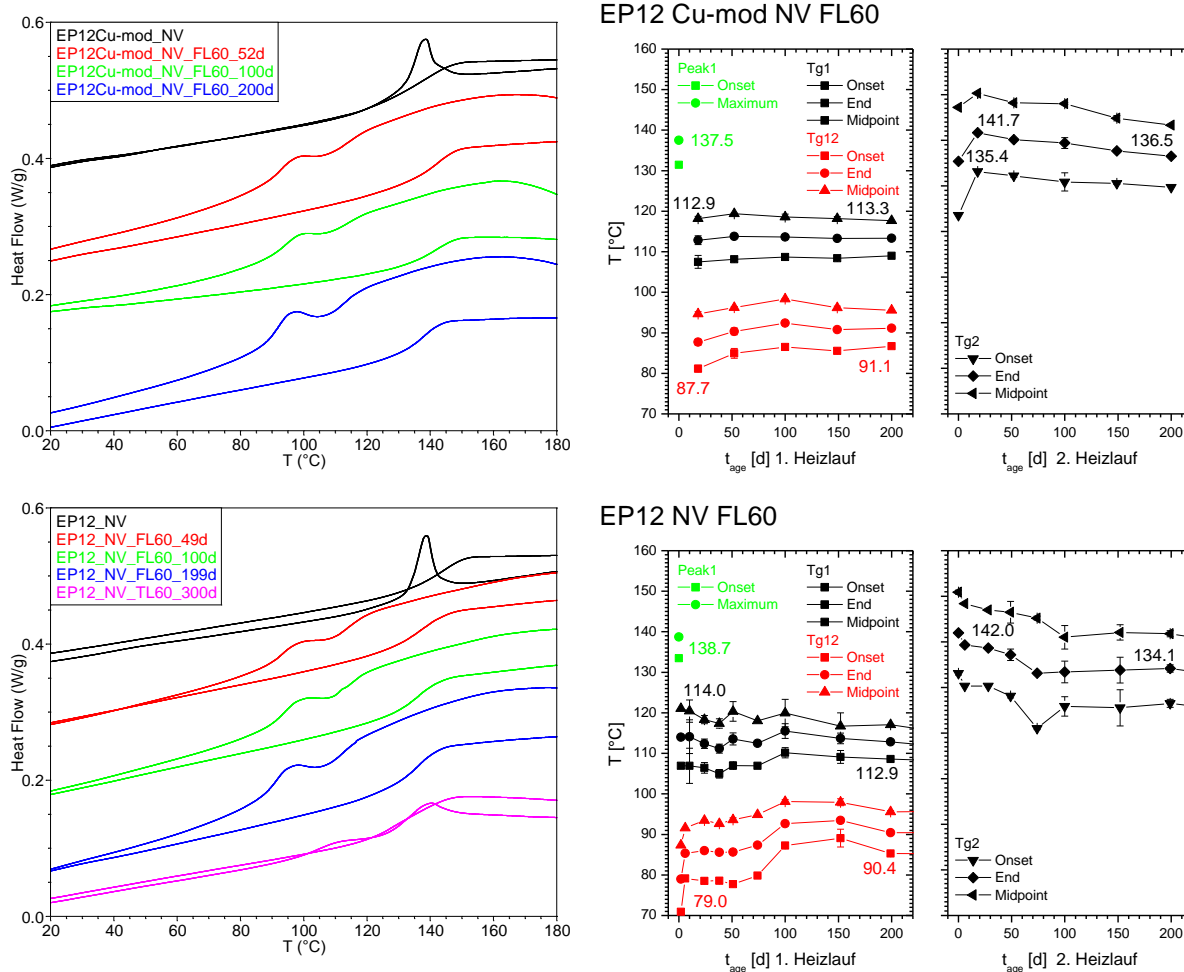


Abbildung 6-3. DSC an nachvernetztem EP12-Bulk (unten) und Cu-modifiziertem EP12-Bulk (oben) während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60): Wärmestromkurven des 1. und 2. Heizlaufs (links, parallel verschoben) und Auswertung der Glasübergänge und Enthalpielaxationen (rechts)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Cu-DETA-Komplexe während der Nachvernetzung ausreichend stabil sind, um eine vollständige Netzwerkbildung zu behindern und den Glasübergang gegenüber dem Bulk um etwa 10 K zu senken. Durch längere Alterungszeiten lösen sich die Komplexe jedoch zunehmend auf und setzen DETA frei, das das Netzwerk komplettieren kann. Mit der Netzwerkdichte steigt die Glasübergangstemperatur. Dieser Prozess wird durch erhöhte Temperatur und Feuchte beschleunigt: In getrockneter Luft bei 120 °C und in feuchter Luft bei 60 °C ist er bereits nach 18 Tagen abgeschlossen und führt zu einer Glasübergangstemperatur, die mit dem Bulk vergleichbar ist; in getrockneter Luft bei 60 °C vollzieht er sich dagegen über einen Zeitraum von 100 Tagen.

In allen Fällen gleichen sich die Netzwerkzustände dem Bulkzustand an, und der weitere Verlauf der Alterung wird nicht nachweisbar von den im Netzwerk enthaltenen Cu-Ionen beeinflusst. Die Modelluntersuchungen mit DSC legen also nahe, dass die Alterung in der



Interphase nach dem Zerfall der gelösten metallorganischen Komplexe wie im gut charakterisierten Bulk verläuft.

In Klebungen können an der Grenzfläche Metall-Polymer allerdings Prozesse ablaufen, die in dieser integralen Untersuchung an Modellproben nicht erfasst wurden. Daher wurden die Metallionendiffusion im Epoxid, seine chemische Alterung, seine Morphologie und seine mechanischen Eigenschaften ortsaufgelöst an Schnitten durch EP-Me-Kontakte untersucht.

### 6.3 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Die Diffusionslänge von Metallionen in der Interphase zu Metallsubstraten war in der Literatur nicht nur nach der Vernetzung unbekannt. Es ist auch unklar, ob sie während der Alterung weiter ins Polymer eindringen und möglicherweise seine chemische Alterung beeinflussen. Zudem kann die Alterung in feuchter Umgebung auch zu einem korrosiven Angriff auf das Substrat führen.

Daher wurden aus nachvernetzten EP-Metall-Klebungen nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) ca. 500 nm dünne Schnitte mikrotomiert und mit Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) sowohl mikroskopisch (HAADF-STEM) als auch spektroskopisch (EDX, EELS) untersucht<sup>38</sup> (s. Abschnitte 9.1.4 und 2.2.7).

In Abbildung 6-4 sind HAADF-STEM-Bilder von Mikrotomschnitten durch gealterte Al-EP12- und Cu-EP12-Kontakte dargestellt. Am Materialkontrast erkennt man die Stapelfolge der PVD-Metallschichten mit Schichtdicken um 100 nm, die mit dem nachvernetzten Ausgangszustand vergleichbar sind (s. Abschnitt 5.4.1). Beide Proben zeigen keine Anzeichen von Delamination oder Rissbildung; die Adhäsion des EP-Metall-Kontaktes bleibt also erhalten.

Im Al-EP12-Kontakt (links) ist auch nach der Alterung ein scharfer Materialkontrast zwischen den Schichten erkennbar. Die Cu-Zwischenschicht verhindert also auch während der Alterung eine Legierung der Au- und Al-Schichten (vgl. Abschnitt 2.1.4). Es fällt aber auf, dass in der Kupferzwischenschicht nun gehäuft Hohlräume auftreten. Dies könnte auf eine Korrosion des Kupfers zurückzuführen sein. Allerdings zeigen sich auch im nachvernetzten Ausgangszustand einzelne Hohlräume in den Kupferschichten (s. Abbildung 5-12). Die Al- und die Au-Schicht erscheinen geschlossen, so dass eine Korrosion der Cu-Zwischenschicht nur durch Defekte in den äußeren Metallschichten oder durch Diffusion getragen werden könnte. Auszuschließen ist sie aber nicht. Die Al-Substratschicht weist eine konstante Dicke und eine mit dem nachvernetzten Zustand vergleichbare Rauheit auf. Hinweise auf einen korrosiven Angriff auf das Al-Substrat werden somit nicht gefunden.

---

<sup>38</sup> Die Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Christian Kübel am IFAM in Bremen durchgeführt.

Dagegen zeigt die Kupfersubstratschicht des Cu-EP12-Kontakts (rechts) lokal starke Schwankungen der Schichtdicke und Intensität, die durch die erkennbare, hohe Rauheit der Kupferschicht verursacht werden. Da die Rauheit die Dicke der oxidierten Schicht des Kupfersubstrates von 1 – 4 nm (s. Tabelle 2-2) deutlich überschreitet, wird nicht nur die Reaktionsschicht des Substrats, sondern auch metallisches Kupfer aufgelöst. Die Goldschicht bleibt intakt und geschlossen. Unter feuchten Bedingungen wird das Kupfersubstrat also polymerseitig korrosiv angegriffen.

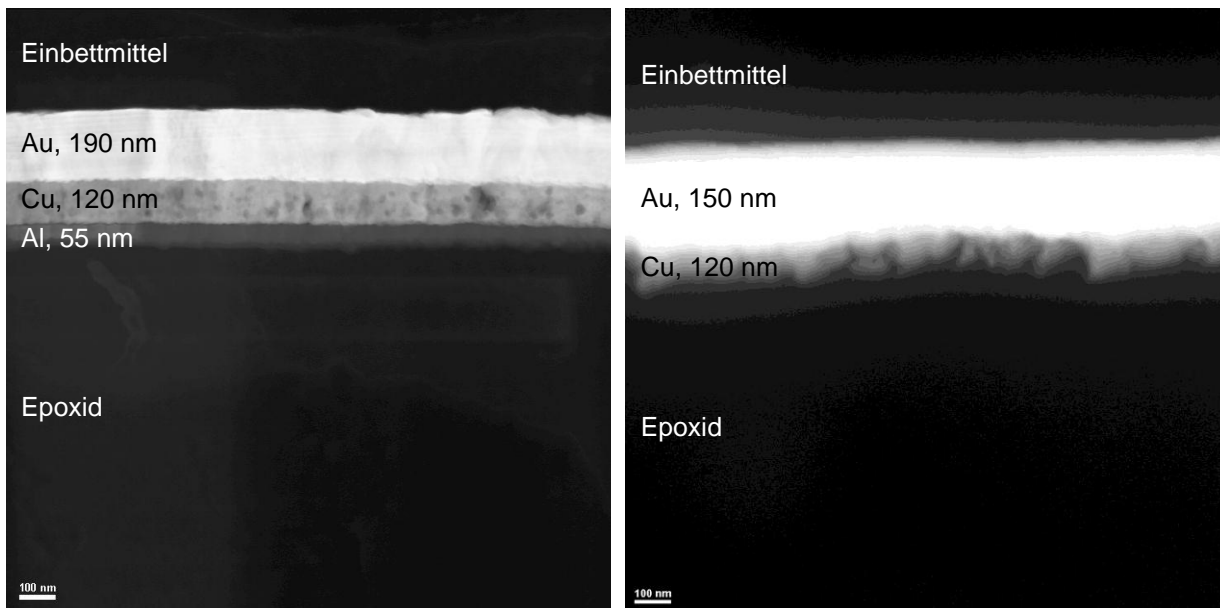


Abbildung 6-4. HAADF-STEM-Bilder von senkrechten Mikrotomschnitten (Dicke: ca. 100 nm) durch nachvernetzte Al-EP12- (links) und Cu-EP12-Kontakte (rechts) nach 300 d Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60)

Über den gealterten EP12-Al-Kontakt wurde eine lokale 2D-EDX-Analyse<sup>39</sup> durchgeführt und das EDX-Signal parallel zur Grenzfläche gemittelt, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis für die Elementanalyse zu erreichen (s. Abbildung 6-5). Das Linienprofil (links) zeigt die EDX-Intensitäten als Funktion des Abstands von der Grenzfläche. Hier lässt sich der Schichtaufbau des Metallsubstrates klar erkennen. Während die Al- und Au-Signale recht scharf abgegrenzt sind, verschmiert das Cu-Signal stärker über die Au- und Al-Schichten und auch bis ins Polymer hinein. Ebenso wie die Hohlräume der Cu-Schicht deutet dies auf einen korrosiven Angriff und Materialtransport von Cu während der Alterung hin. Allerdings könnte das Cu-Signal auch durch Streustrahlung des Kupfergrids verursacht werden, das als Träger für diese Probe verwendet wurde. Diese würde auch das hohe Cu Signal im Gold erklären. Eine Kupferdiffusion in und durch das Aluminium kann also weder eindeutig nachgewiesen,

<sup>39</sup> Das mit EDX detektierte Siliziumsignal nimmt mit der Zeit zu. Es geht daher wahrscheinlich auf mobile Silikonspezies auf der Probenoberfläche zurück, die im Hochvakuum verdampfen können. Sie werden unter dem Elektronenstrahl gecrackt und abgeschieden, so dass sie sich akkumulieren. Sie stammen wahrscheinlich von der Silikonform, die zum Abguss der Proben verwendet wurden.

noch ausgeschlossen werden. Sie würde in Al-EP-Kontakten eine unerwünschte Kontamination darstellen, da spezifische Eigenschaften von EP-Al-Proben nicht eindeutig auf das Al-Substrat zurückgeführt, sondern von Kupferspezies verursacht werden könnten. Eine mögliche Kupferkontamination innerhalb der ersten 100 nm muss deshalb bei der Bewertung der weiteren Untersuchungen von EP-Al-Kontakten berücksichtigt werden.

Im Al-Signal lässt sich kein weitreichender Gradient im Epoxid ablesen. Deshalb wurden EDX-Summenspektren über das Al-Substrat und über kürzere Abstände von der Grenzfläche akkumuliert und in Abbildung 6-5 rechts dargestellt. Aluminium lässt sich nur bis in eine Tiefe von 20 nm unter dem Al-Substrat nachweisen und fällt bei größeren Abständen unter die Nachweisgrenze. Der plötzliche Rückgang deutet darauf hin, dass das Signal in den ersten 20 nm durch eine leichte Probenverkipfung oder durch die Rauheit der Grenzfläche erhöht sein könnte, die zu einem zusätzlichen Beitrag durch Streustrahlung führen.

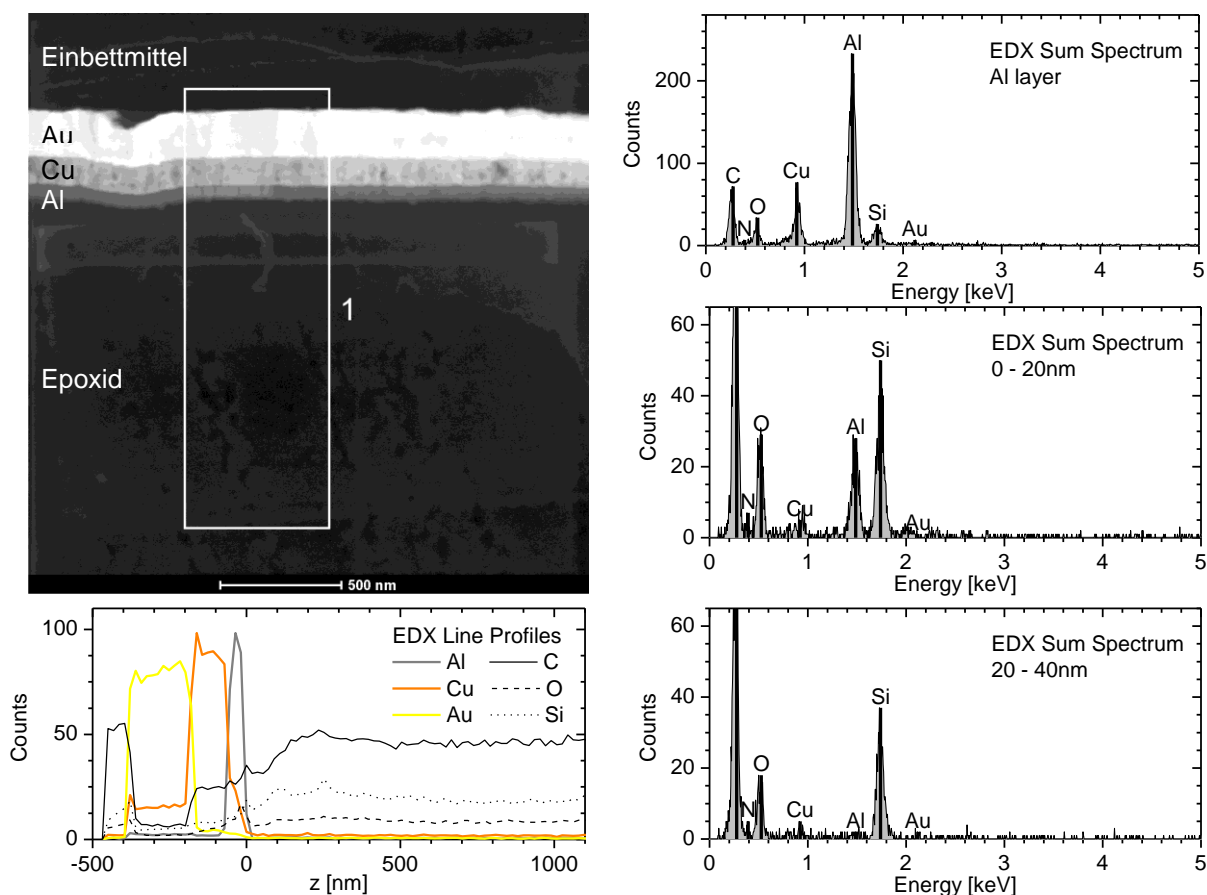


Abbildung 6-5. HAADF-STEM-Bild eines senkrechten Mikrotomschnitts (Dicke: ca. 500 nm) durch einen nachvernetzten Al-EP12-Kontakt nach 300 d Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) und lokale 2D-EDX-Analyse<sup>39</sup>: Liniennprofil der EDX-Intensitäten (parallel zum Substrat gemittelt) als Funktion des Abstands von der Grenzfläche (links), EDX-Summenspektren über die angegebenen Abstände von der Grenzfläche (rechts).

Im nachvernetzten Zustand wurde Al bis in eine Tiefe von 100 nm gefunden (s. Abschnitt 5.4.1). Während der Alterung wird also keine weitere Al-Diffusion nachgewiesen. Da auch keine morphologischen Veränderungen der Aluminiumschicht beobachtet werden, lässt sich schließen, dass das Aluminium-Substrat im Kontakt mit dem Epoxid unter den gewählten feuchten Bedingungen nicht korrosiv angegriffen wird.

Im gealterten Cu-EP12-Kontakt wurde mit EDX<sup>39</sup> die mittlere Elementkonzentration in den durch Boxen gekennzeichneten Flächen mit unterschiedlichen Abständen vom Metallsubstrat bestimmt (s. Abbildung 6-6). Wie im nachvernetzten Zustand wird Kupfer bis in eine Tiefe von 1000 nm nachgewiesen. Die höchste gemessene Konzentration in Box 2, die bis zu 100 nm ins Epoxid reicht, beträgt nun 0,9 % und liegt damit fast doppelt so hoch wie im Ausgangszustand. Also muss während der Alterung in Feuchte weiteres Kupfer gelöst worden und ins Polymer diffundiert sein. Dies erklärt zudem die hohe Rauheit des Kupfersubstrats nach der Alterung (s. Abbildung 6-4). Beide Beobachtungen belegen also einen korrosiven Angriff auf das Kupfersubstrat unter feuchten Bedingungen, der zur weiteren Anreicherung von Kupferspezies in einer Zone von 1000 nm des Polymers führt. Dazu passt, dass ultradünne Spincoatingschichten auf Kupfer ein charakteristisches Alterungsverhalten zeigen, das von Aluminium und Gold abweicht (s. Abschnitt 6.1.2). Dies legt nahe, dass die Anreicherung von Kupferspezies die chemische Alterung des Epoxids in der Interphase beeinflusst.

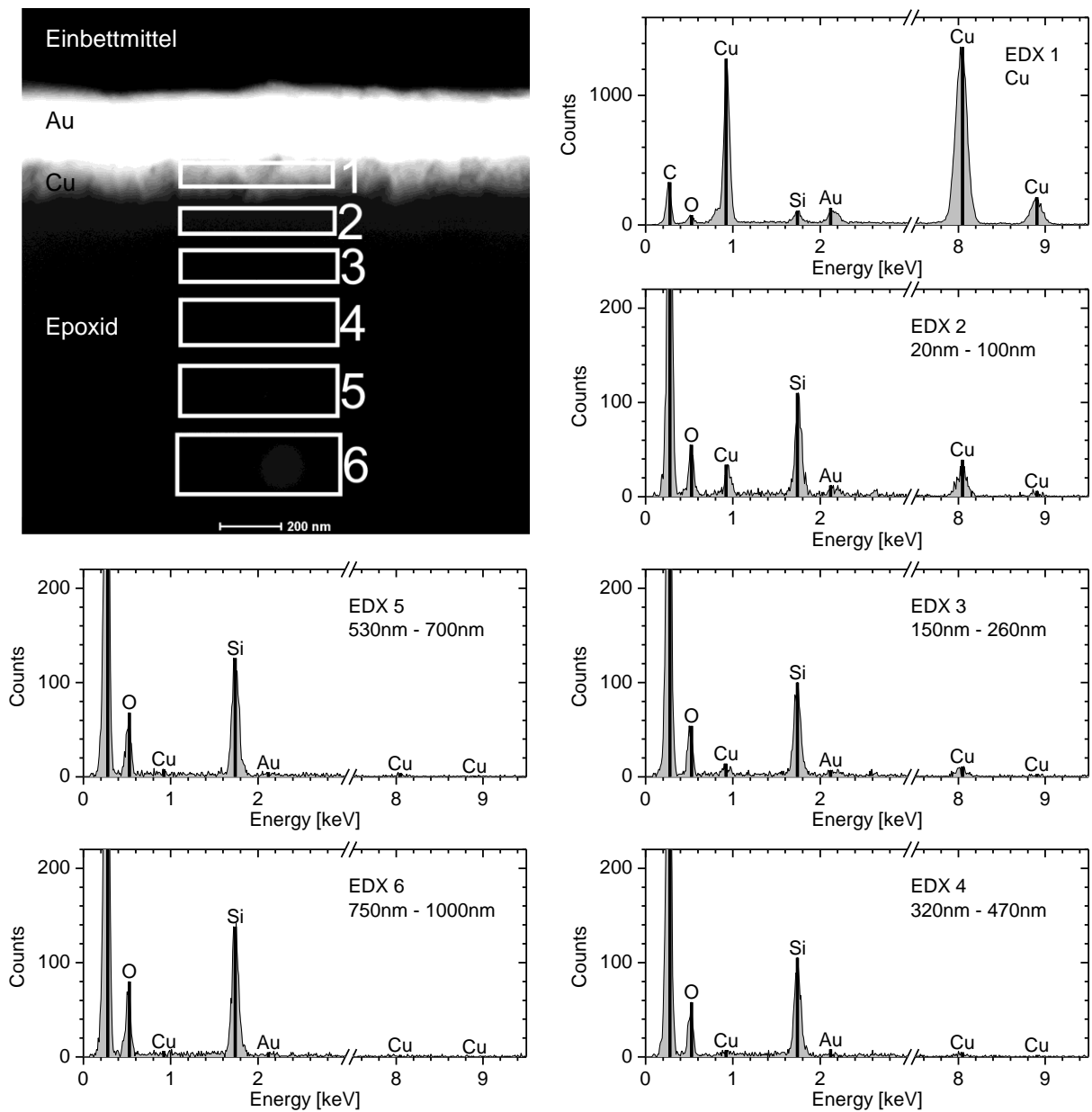


Abbildung 6-6. HAADF-STEM-Bild eines senkrechten Mikrotomschnitts (Dicke: ca. 500 nm) durch einen nachvernetzten Cu-EP12-Kontakt nach 300 d Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) und lokale EDX-Analyse<sup>39</sup> in den durch Box 1 bis 6 gekennzeichneten Flächen

## 6.4 IR-ATR-Mikrospektroskopie

Die chemische Struktur des Epoxids in der Interphase zu Metallsubstraten wurde während der Alterung mit IR-ATR-Mikrospektroskopie untersucht, um das chemische Alterungsverhalten lokal aufzuklären und mit dem Bulk zu vergleichen (s. Kapitel 4).

Es wurden zwei Epoxidsysteme untersucht: Im stöchiometrischen EP12 werden die reaktiven Gruppen bei der Nachvernetzung weitgehend verbraucht. Dadurch ist seine Chemie überschaubar, seine Alterung ist von Angriffen auf die Etherbindungen und auf die Netzwerkknotten geprägt. EP14 dagegen weist einen Aminüberschuss auf, der zusätzliche Reaktionen sekundärer Amine ermöglicht. Als Metallsubstrate wurden Cu, Al und Au gewählt (s. Abschnitt 2.1.4). EP-Metall-Kontakte wurden durch Abguss hergestellt (s. Abschnitt 2.2.1) und im RT- oder nachvernetzten Ausgangszustand bis zu 400 Tage in getrockneter (60 °C, 120 °C) oder feuchter Luft (60 °C, 90 % r.F.) gealtert (s. Abschnitt 2.4). Nach ausgewählten Alterungszeiten wurden Keilproben hergestellt und mit IR-ATR-Mikrospektroskopie tiefenprofiliert (Methodik s. Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3). Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte analog zum Bulk (s. Anhang 9.1.1.6).

In den folgenden Abschnitten werden die wesentlichen Ergebnisse zur chemischen Alterung in EP-Me-Kontakten vorgestellt, mögliche Alterungsmechanismen abgeleitet und mit den Alterungsprozessen in der Oberflächenebene verglichen. Danach werden der Substrateinfluss und der Einfluss der speziellen Eigenschaften der Interphase wie Netzwerkstruktur und Permeabilität auf dieses Alterungsverhalten diskutiert.

Darüber hinaus sind in Anhang 9.4  $\mu$ -ATR-Spektren von EP-Metall-Kontakten über den gesamten Tiefenbereich abgebildet. Anhang 9.5 gibt eine Übersicht über die zeitliche Entwicklung der Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes und aller ausgewerteten Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von EP-Metall-Kontakten.

### 6.4.1 Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Eine mögliche Weiterreaktion lässt sich zeit- und ortsabhängig anhand des spektroskopischen EP-Umsatzes verfolgen. Abbildung 6-7 zeigt seine Tiefenprofile in EP-Metall-Kontakten während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C.

Im überstöchiometrischen EP14 ändert sich der EP-Umsatz im Kontakt mit den Metallsubstraten nicht signifikant<sup>40</sup>.

In EP12-Me-Kontakten steigt der EP-Umsatz während der Alterung leicht an. Dies ist auf die unvollständige Netzbildung des stöchiometrischen Systems während der Nachvernetzung aufgrund der sterischen Behinderung zurückzuführen und wird während der Alterung des

---

<sup>40</sup> Die Umsatzkurve der Probe A114NVHT301 liegt etwas tiefer als die der übrigen A114NVHT-Proben. Dies ist jedoch nicht als eine homogene Umsatzabnahme nach 301 Tagen, sondern als Ausreißer einer Einzelprobe zu bewerten.

Bulks beobachtet (vgl. Abschnitt 4.2.2.5). In keiner Probe und zu keiner Zeit lassen sich Gradienten im EP-Umsatz feststellen, die auf einen nachweisbaren Substrateinfluss auf die Weiterreaktion hindeuten. Im Rahmen der Ortsauflösung der ATR-Mikrospektroskopie verläuft die Weiterreaktion also örtlich homogen. Dies passt zu den Beobachtungen am Cu-modifizierten Bulk: Bereits nach 18 Tagen unterscheidet er sich kalorimetrisch nicht mehr vom Bulk (s. Abschnitt 6.2.1). Zudem ist die Diffusionslänge von Metallionen im Ausgangszustand mit maximal 1000 nm (s. Abschnitt 5.4.1) kleiner als die Ortsauflösung der ATR-Mikrospektroskopie. Daher sind auch nach längeren Alterungszeiten keine Substrateinflüsse auf den Umsatz zu erwarten, die auf den Einfluss gelöster Metallspezies zurückgehen.

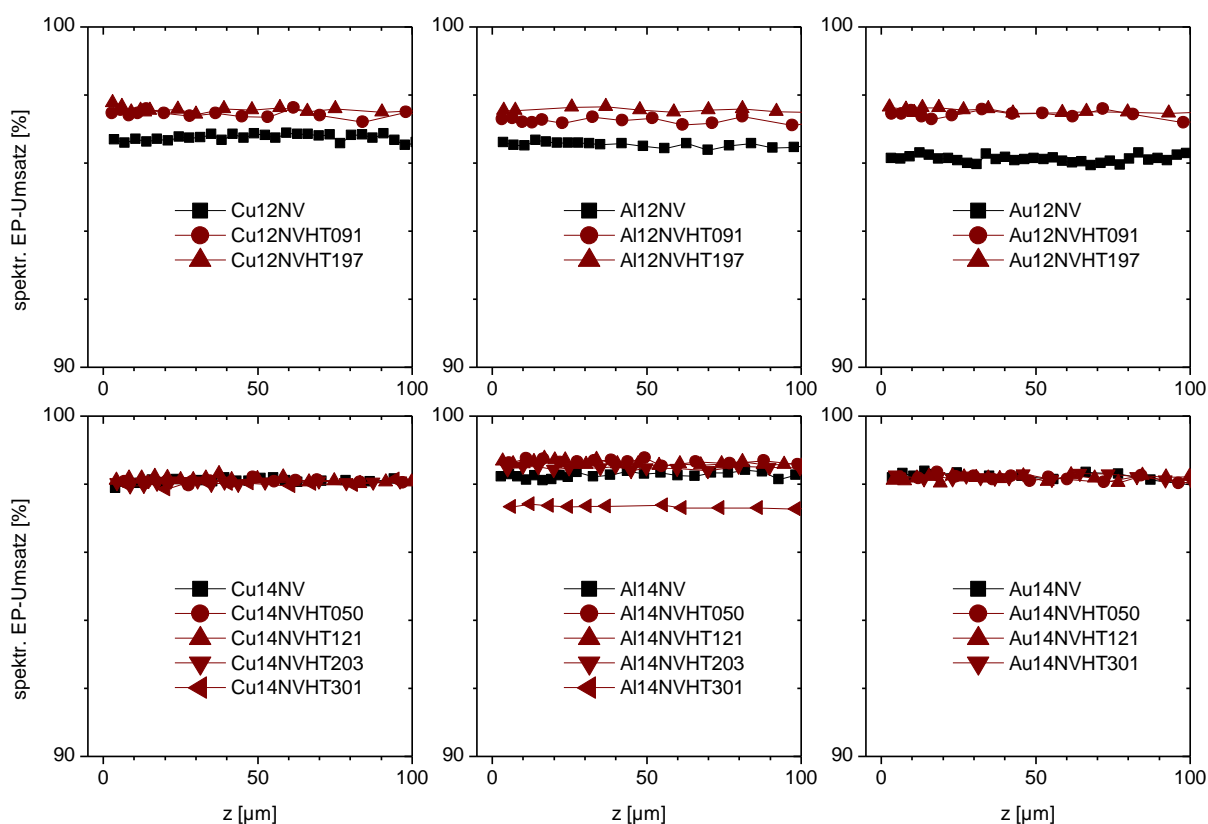


Abbildung 6-7. Spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) und von EP14-Me-Kontakten (unten) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

Abbildung 6-8 zeigt  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12-Metall-Kontakten und EP14-Metall-Kontakten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120), die in Substratnähe ( $z = 3,5 \mu\text{m}$ ) und im Bulk ( $z = 350 \mu\text{m}$ ) aufgenommen wurden. Zur besseren Darstellung wurden die Spektrenpaare unterschiedlicher Proben gegeneinander parallel verschoben. Zusätzlich sind die Banden markiert, die sich während der Alterung unter identischen Bedingungen in der Oberflächenzone von Bulkproben ändern (s. Abschnitt 4.2.2, Abbildung 4-6).

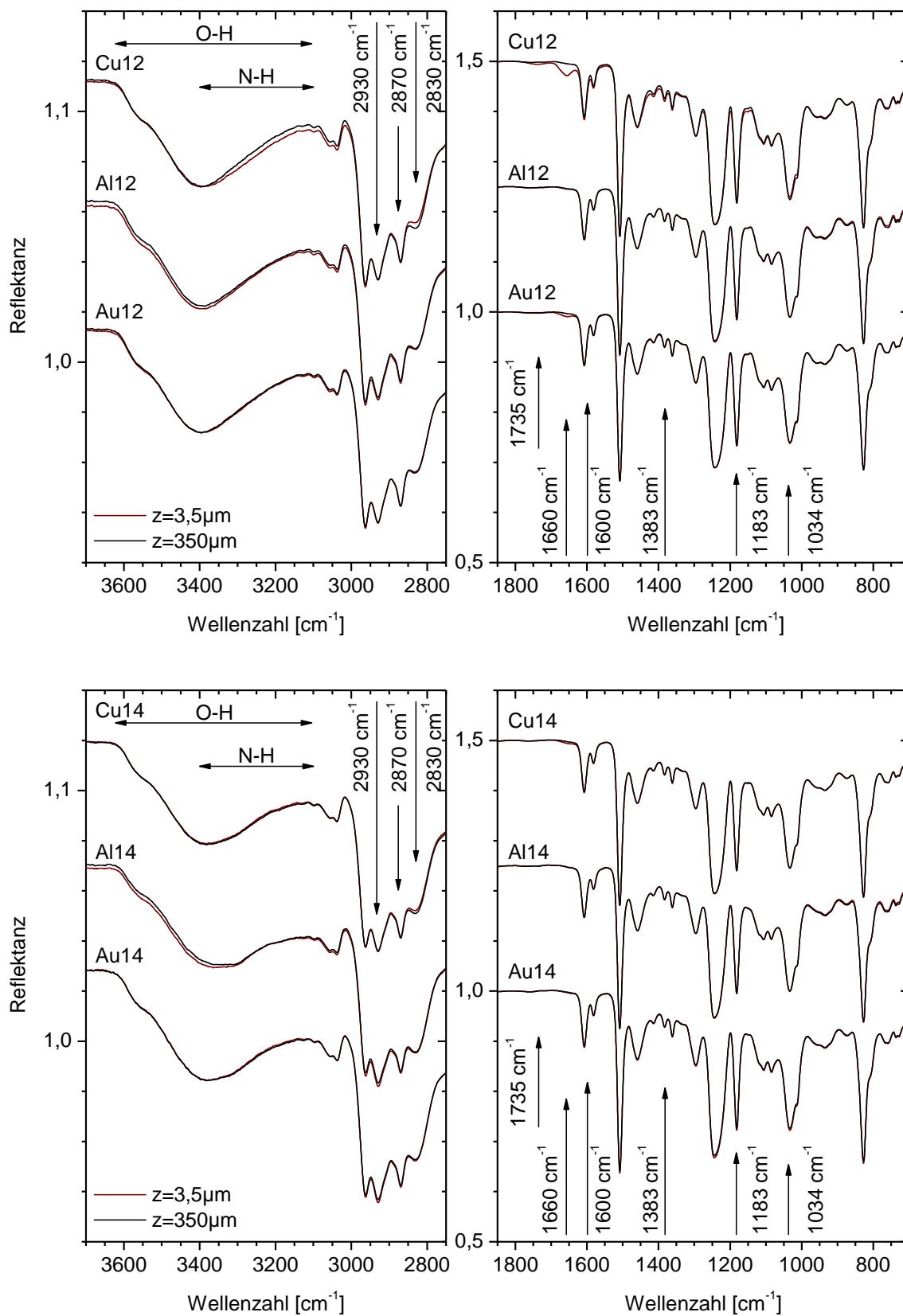


Abbildung 6-8.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) und EP14-Me-Kontakten (unten) nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) in Substratnähe ( $z = 3,5\mu\text{m}$ ) und im Bulk ( $z = 350\mu\text{m}$ )



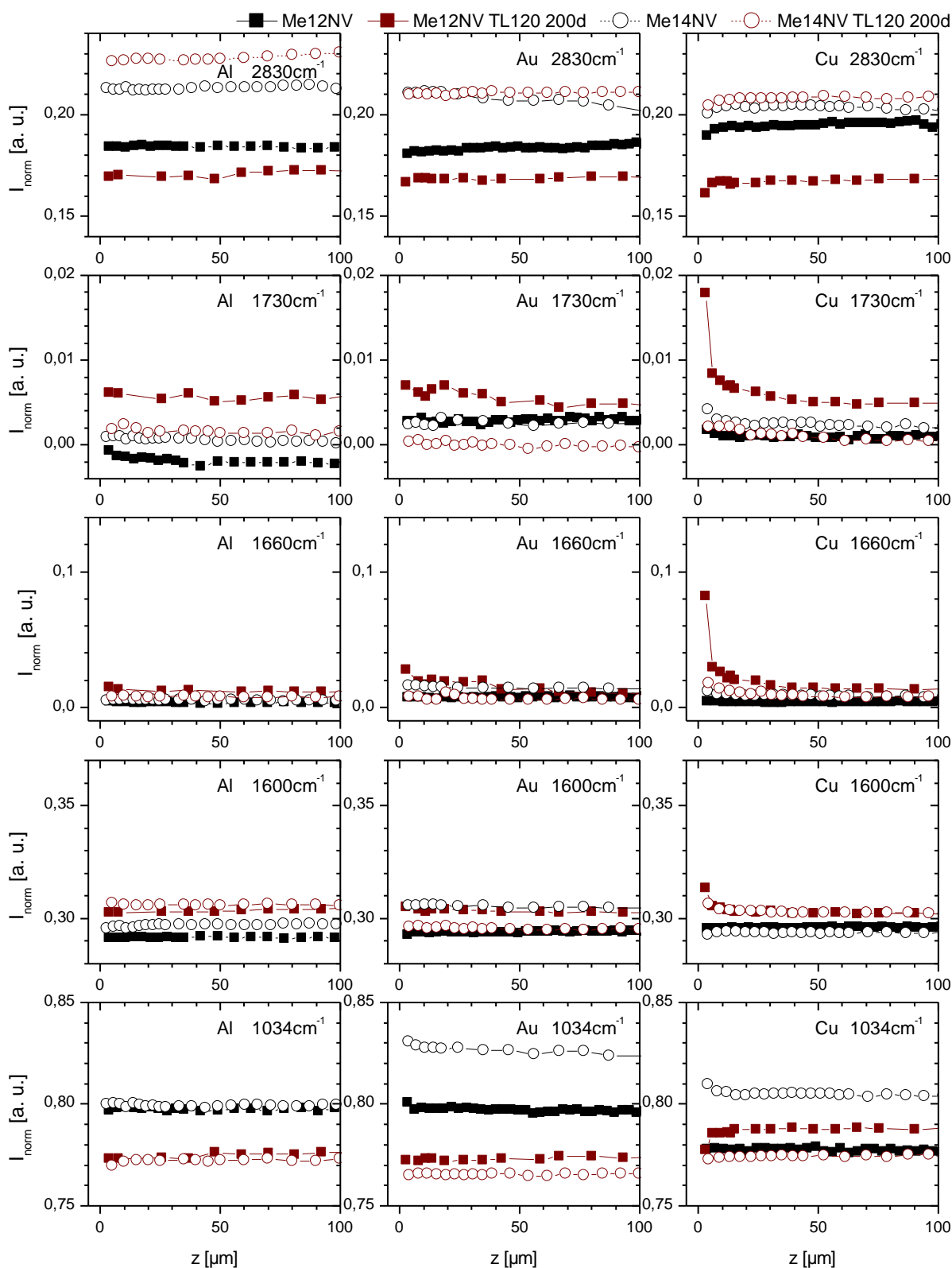


Abbildung 6-9. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; Al, Au, Cu) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  im Ausgangszustand und nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120)

In der EP12-Cu-Probe zeigt sich im ersten Messpunkt eine deutliche Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Eine tiefere Beeinflussung ist aber in den Spektren nicht erkennbar (s. Abbildung 9-28). Auch in der EP12-Au-Probe ist diese Bande substratnah leicht erhöht. Weitere oder weiter reichende Bandenänderungen lassen sich an den Spektren nicht ablesen. In EP14-Al- und -Au-Kontakten sind keine spektralen Veränderungen erkennbar. Auf Kupfer deutet sich eine schwache Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  an.

Tiefenprofile der normierten Intensitäten ausgewählter<sup>41</sup> Banden sind in Abbildung 6-9 gezeigt. Hier lassen sich spektrale Veränderungen und ihre Reichweite deutlicher erkennen.

Die stärkste beobachtete Bandenänderung ist die Zunahme der Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  im EP12-Cu-Kontakt. Sie steigt vom Bulkniveau über etwa  $40\text{ }\mu\text{m}$  zur Grenzfläche hin an. Ähnliche Gradienten zeigen auch die Banden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1383\text{ cm}^{-1}$  (s. Abbildung 9-56). Die Banden bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  und  $1034\text{ cm}^{-1}$  dagegen nehmen zur Grenzfläche hin etwas ab. Die Zunahme der Intensität um  $1730\text{ cm}^{-1}$  kann im Spektrum keiner Bande mit eindeutigem Maximum zugeordnet werden. Möglicherweise wird die Auswertung von der stärkeren Bandenzunahme bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  verfälscht.

Der EP14-Cu-Kontakt zeigt tendenziell die gleichen Bandenprofile, allerdings sehr viel schwächer ausgeprägt.

Im EP12-Au-Kontakt lässt sich eine schwache Zunahme bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1730\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Die übrigen Tiefenprofile in EP-Au-Kontakten weichen nicht signifikant vom Bulk ab.

In beiden EP-Al-Kontakten zeigen die Tiefenprofile keine lokalen Alterungseffekte.

Im Unterschied zur Oberflächenzone werden in Substratnähe folglich keine oder vergleichsweise geringe spektrale Veränderungen festgestellt. Zudem wirkt sich das Substrat entscheidend auf die Alterung aus. Wenn Änderungen im EP-Metall-Kontakt auftreten, dann ähneln sie denen, die von der Oberflächenzone bekannt sind: Die Bandenzunahme bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  wird begleitet von einer Abnahme bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  und  $1034\text{ cm}^{-1}$ . Folglich laufen im EP-Metall-Kontakt keine neuen chemischen Prozesse ab.

Allerdings ist die Absorption von Carbonylen um  $1735\text{ cm}^{-1}$  so gering, dass hier keine Bande erkennbar ist. Zur Bewertung der Intensitätsverhältnisse wurde für EP-Me-Kontakte die relative Intensität  $I_{1735}(z)/I_{1660}(z)$  berechnet und mit den Verhältnissen in der Oberflächenzone verglichen (s. Abbildung 6-10).  $I_{1735}(z)/I_{1660}(z)$  ist für EP-Me-Kontakte in der Regel deutlich kleiner als in der Oberflächenzone des Bulks<sup>42</sup>.

---

<sup>41</sup> Die ausgewählten Banden zeigen Abweichungen ihrer Tiefenprofile in EP-Metall-Kontakten bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  in feuchter Luft.

<sup>42</sup> Im EP12-Al-Kontakt liegt zwar ein Wert über dem Bulkwert. In dieser Probe zeigen sich allerdings weder bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  noch um  $1730\text{ cm}^{-1}$  deutliche spektrale Änderungen. Es handelt es sich folglich um einen Ausreißer der stark streuenden Kurve, die keinen Hinweis auf die Hierarchie der kaum ablaufenden Alterungsprozesse zulässt.

Eine Weiterreaktion von Carbonylen mit primären und sekundären Aminen ist insbesondere im nachvernetzten EP12 unwahrscheinlich, in EP14 sollte sie in Metallnähe ähnlich stark ablaufen wie in der Oberflächenzone. Die geringere relative Intensität  $I_{1735}(z)/I_{1660}(z)$  in Metallnähe lässt sich also nicht auf einen höheren Verbrauch von Carbonylen als in der Oberflächenzone zurückführen. Vielmehr ist ihre Bildung in EP-Me-Kontakten gehemmt gegenüber Spezies, die bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  absorbieren. Dort schwingen überwiegend Produkte der Oxidation tertiärer Amine, während die Produkte der Autoxidation von  $\alpha\text{-CH}_2$  mehrheitlich um  $1730\text{ cm}^{-1}$  absorbieren (s. Abschnitt 4.2.2.6). Zudem ändert sich die bei  $120\text{ °C}$  mit  $1735\text{ cm}^{-1}$  korrelierte Bande bei  $1183\text{ cm}^{-1}$  in Substratnähe nicht signifikant, so dass keine Hydroperoxidbildung nachweisbar ist (vgl. Anhang 9.5, Abbildung 9-58 und Abbildung 9-59). Die Beobachtungen belegen also eine Hemmung autoxidativer Prozesse.

In Substratnähe ändert sich folglich die Hierarchie der Alterungsprozesse bei  $120\text{ °C}$  verglichen mit der Oberflächenzone zugunsten der Oxidation tertiärer Amine, während die Autoxidation an Bedeutung verliert.

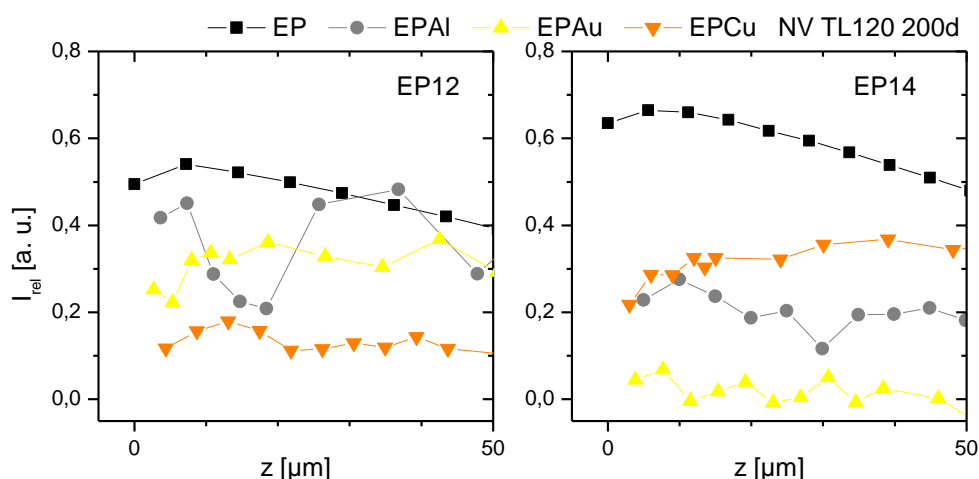


Abbildung 6-10. Relative Intensität  $I_{1735}/I_{1660}$  in  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk (EP12, EP14) und von nachvernetzten EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; Al, Au, Cu) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei  $120\text{ °C}$  (TL120)

### 6.4.2 Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

Die Alterung RT-vernetzter EP-Metall-Kontakte in getrockneter Luft bei 60 °C führt zu einer homogen fortschreitenden Weiterreaktion, die sich in einem mit der Alterungszeit steigenden EP-Umsatz niederschlägt (s. Abbildung 6-11). Während EP14-Metall-Kontakte nach 200 Tagen bereits vollständig vernetzt sind, erreichen EP12-Metall-Kontakte auch nach 400 Tagen keinen vollen Umsatz. Eine Ortsabhängigkeit des Umsatzprofils, der auf einen Substrateinfluss auf die Vernetzungsreaktion hindeuten würde, tritt nicht auf. Übereinstimmend unterscheidet sich Cu-modifizierter EP12-Bulk nach 100 Tagen Alterung kalorimetrisch nicht mehr von EP12-Bulk (s. Abschnitt 6.2.2), so dass sich Einflüsse gelöster Cu-Komplexe auf den Umsatz IR-mikroskopisch nicht nachweisen lassen.

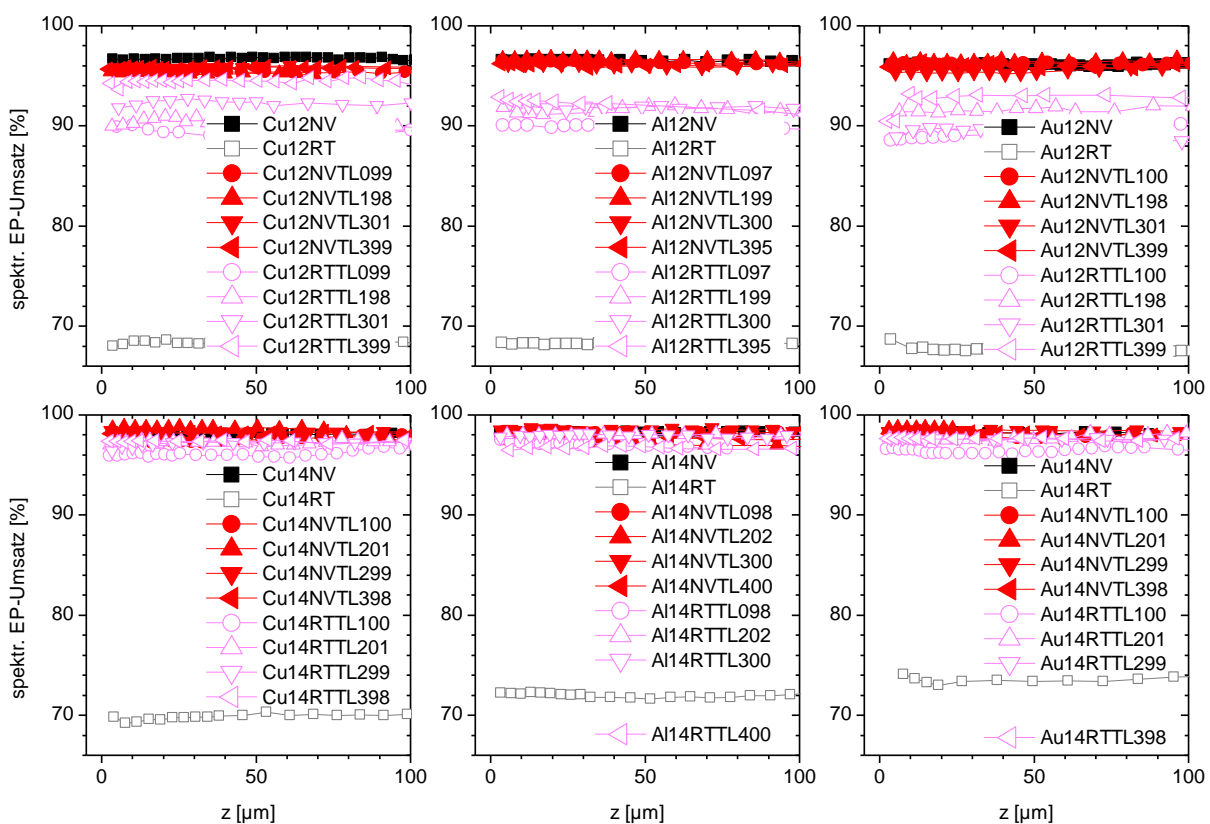


Abbildung 6-11. Spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetzten oder nachvernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) bzw. EP14-Me-Kontakten (unten) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  während der Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)

In Abbildung 6-12 sind  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12- bzw. EP14-Metall-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Substratnähe und im Bulk gezeigt. In Abbildung 6-13 sind die entsprechenden Spektren RT-vernetzter Proben dargestellt. Auch hier sind die Banden markiert, die durch die Alterung unter identischen Bedingungen in der Oberflächenzone von Bulkproben beeinflusst werden.

Abbildung 6-12 zeigt, dass die Alterung bei 60 °C in getrockneter Luft den chemischen Zustand in den nachvernetzten EP-Metall-Kontakten nicht erkennbar beeinflusst. Auch in unmittelbarer Substratnähe kommt es nicht zu spektralen Veränderungen. Die quantitative Bandenauswertung lässt ebenfalls keine signifikanten Änderungen der Tiefenprofile der ausgewerteten Banden gegenüber dem Ausgangszustand erkennen (s. Abbildung 6-14).

In RT-vernetzten Proben werden neben der Weiterreaktion keine weiteren spektralen Veränderungen beobachtet (s. Abbildung 6-13 und Abbildung 6-14). RT-vernetzte EP-Me-Kontakte sind unter trockenen Bedingungen demnach nicht anfälliger für Alterungsreaktionen als nachvernetzte EP-Me-Kontakte, obwohl zu Beginn (EP14) oder permanent (EP12) eine höhere Zahl an reaktiven sekundären, möglicherweise auch primären Aminen vorliegt. Dieses Verhalten stimmt mit den Beobachtungen am Bulk überein (s. Abschnitt 4.3.2.3).

Die Alterung bei 60 °C unter trockenen Bedingungen führt also nicht zu IR-mikroskopisch nachweisbaren, weitreichenden Alterungseffekten, die die Klebung in Substratnähe schwächen könnten. Diese Beobachtung passt zu den geringen spektralen Änderungen bei 120 °C. Bereits in der Bulkoberflächenzone wurde beobachtet, dass sich die Alterung bei 60 °C schwächer auswirkt als bei 120 °C. Im Metall-Kontakt werden die bei 120 °C noch ablaufenden Prozesse bei 60 °C so weit verlangsamt, dass sie in der untersuchten Alterungszeit nicht mehr nachgewiesen werden können.

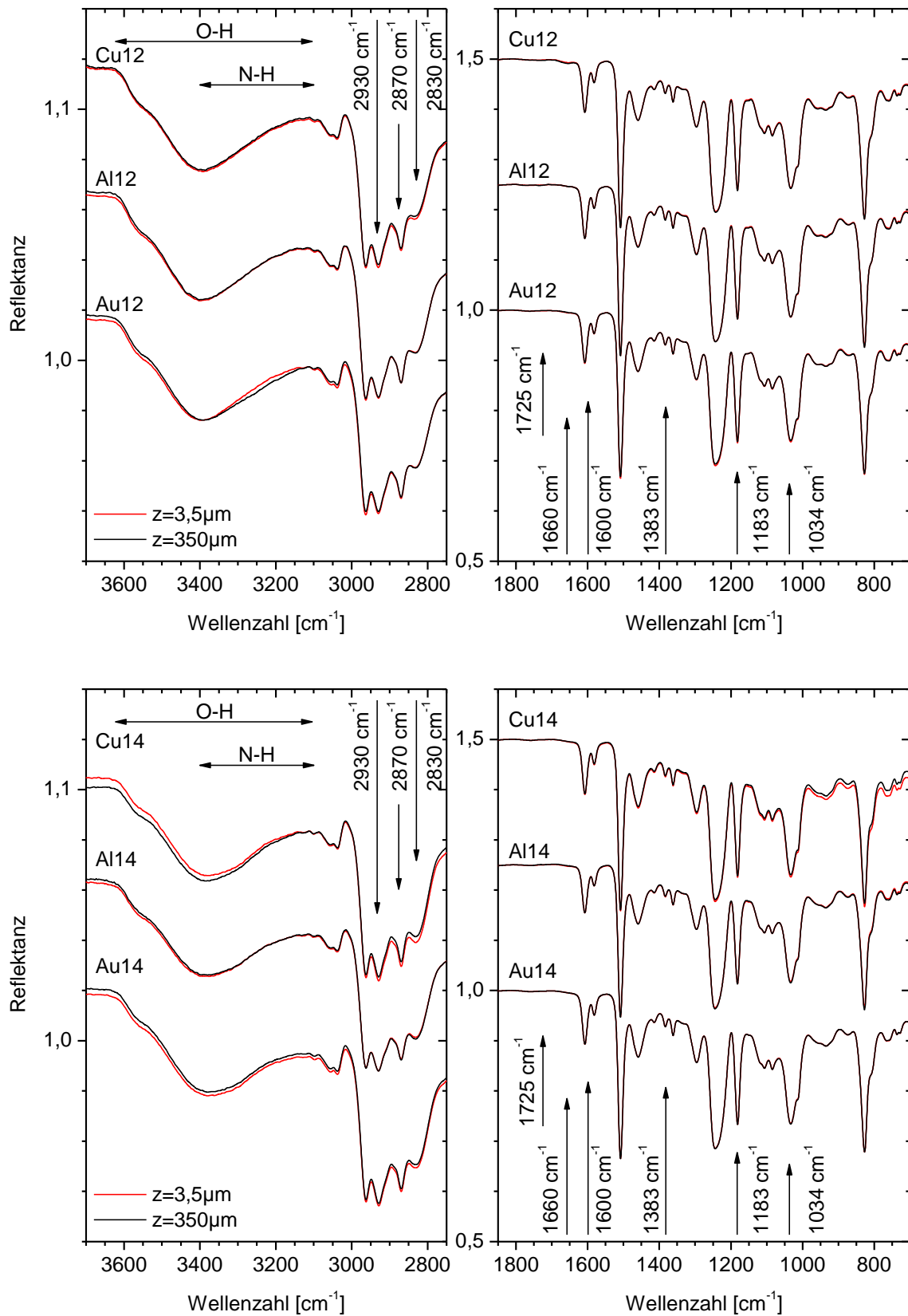


Abbildung 6-12.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) und EP14-Me-Kontakten (unten) nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Substratnähe ( $z = 3,5 \mu\text{m}$ ) und im Bulk ( $z = 350 \mu\text{m}$ )

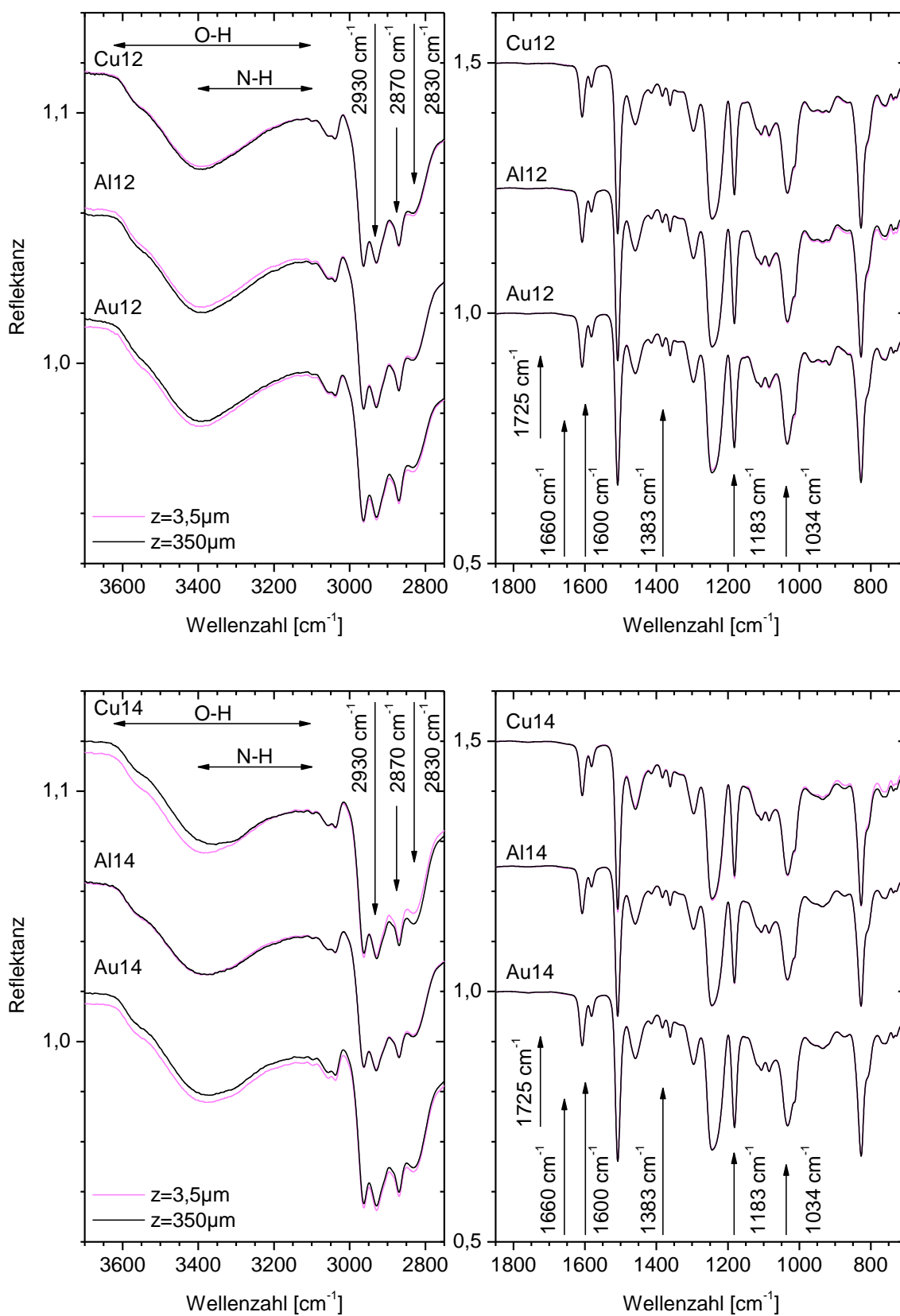


Abbildung 6-13.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von RT-vernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) und EP14-Me-Kontakten (unten) nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Substratnähe ( $z = 3,5 \mu\text{m}$ ) und im Bulk ( $z = 350 \mu\text{m}$ )

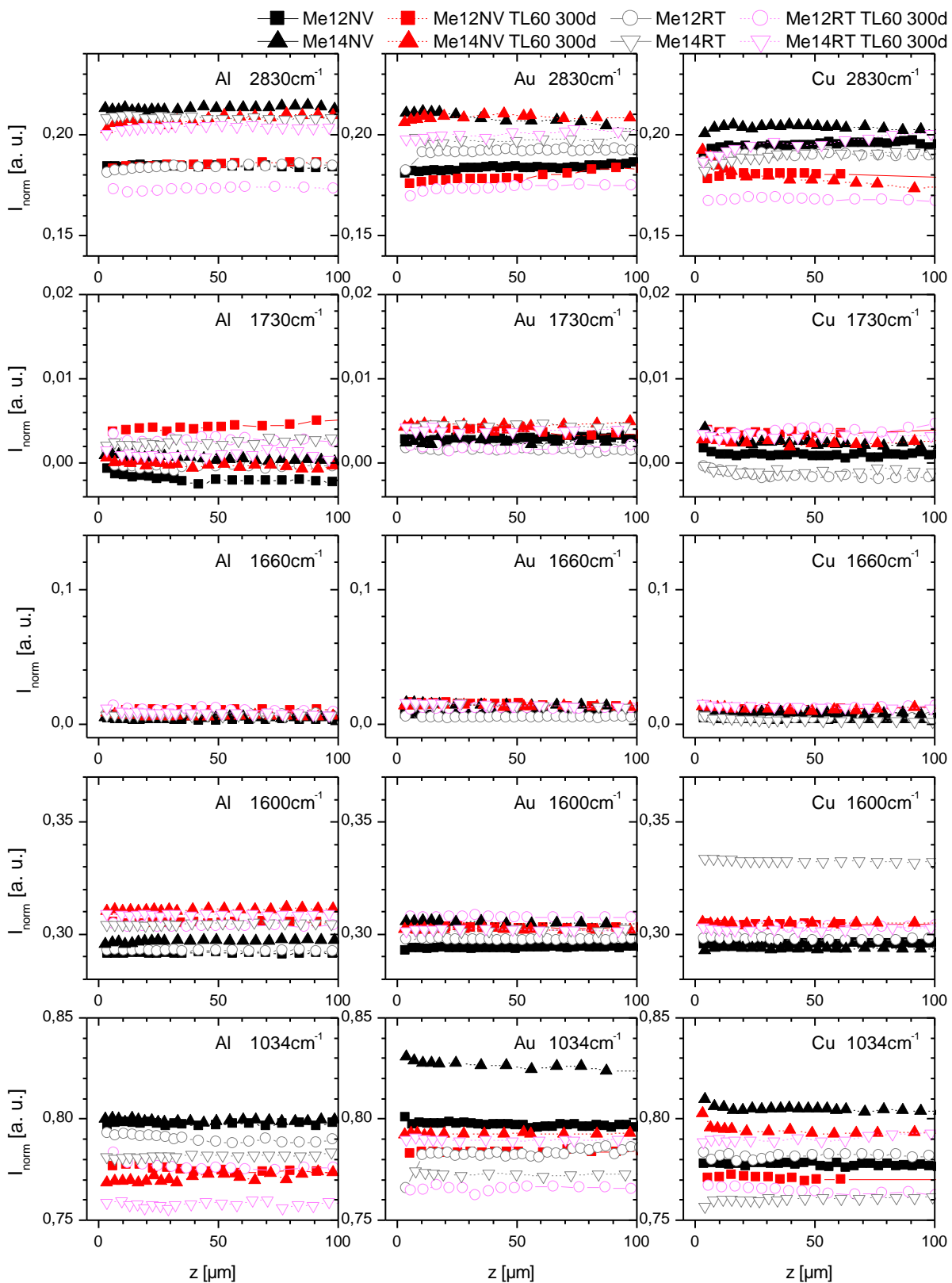


Abbildung 6-14. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von RT- und nachvernetzten EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; Al, Au, Cu) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  im Ausgangszustand und nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60)



### 6.4.3 Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (FL60)

Abbildung 6-15 zeigt den spektroskopischen EP-Umsatz in EP-Me-Kontakten während der Alterung in feuchter Luft. Die RT-vernetzten Proben sind schon nach 100 Tagen vollständig ausreagiert. Wie im Bulk beschleunigt das aufgenommene Wasser also die Vernetzung. Eine Ortsabhängigkeit des Umsatzes wird nicht beobachtet. Wasser durchsetzt die Probe demnach so schnell hinreichend stark, dass im Rahmen der gewählten zeitlichen Auflösung auch substratseitig kein Gradient der Weiterreaktion auftritt. Auch Cu-modifizierter EP12-Bulk verhält sich bereits nach 18 Tagen kalorimetrisch wie EP12-Bulk (s. Abschnitt 6.2.3). Zudem diffundieren gelöste Metallkomplexe während der Alterung nicht tiefer in das Epoxid ein als 1000 nm (s. Abschnitt 6.3). Daher kann im Rahmen der Auflösung der ATR-Mikrospektroskopie kein Einfluss gelöster Metallkomplexe auf den Umsatz festgestellt werden.

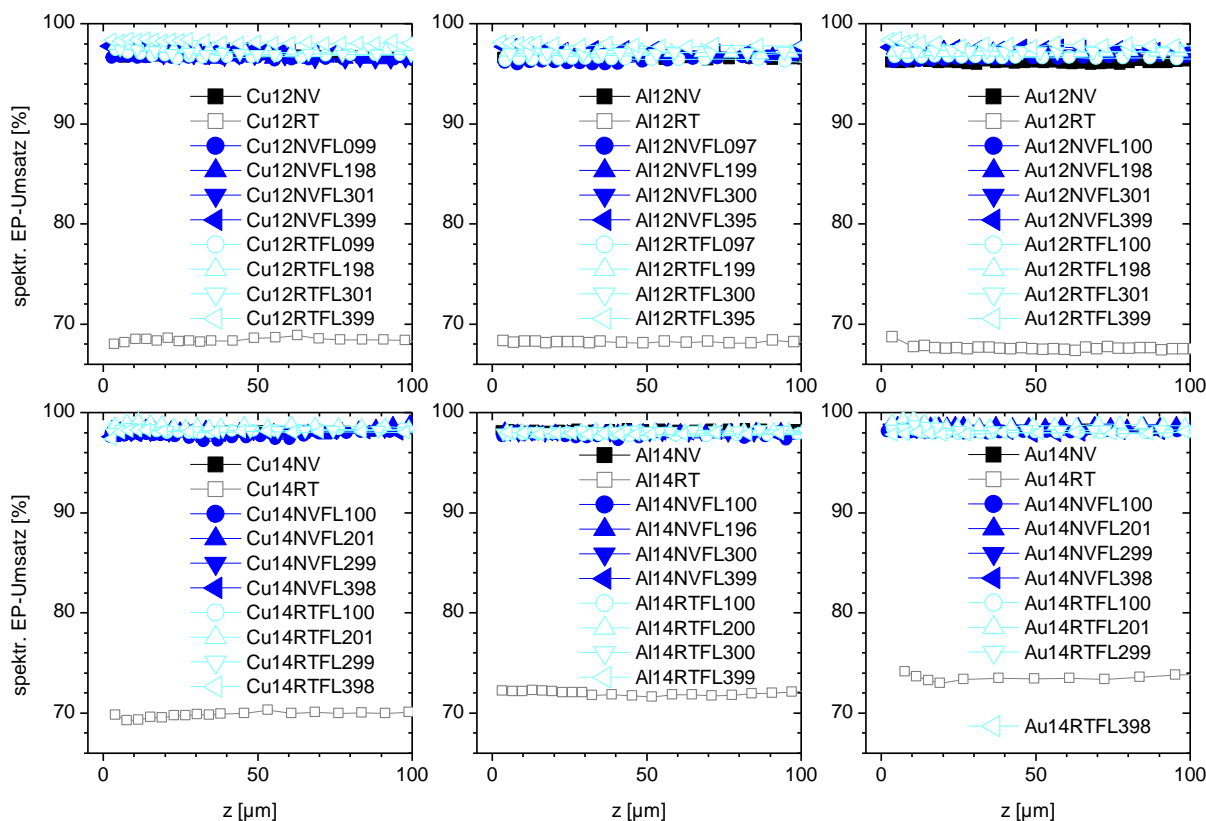


Abbildung 6-15. Spektroskopischer EP-Umsatz aus  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetzten oder nachvernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) bzw. EP14-Me-Kontakten (unten) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  während der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60)

$\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12- bzw. EP14-Metall-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft bei 60 °C (TL60) in Substratnähe und im Bulk sind in Abbildung 6-16 dargestellt. Abbildung 6-17 zeigt die entsprechenden Spektren der RT-vernetzten Proben.

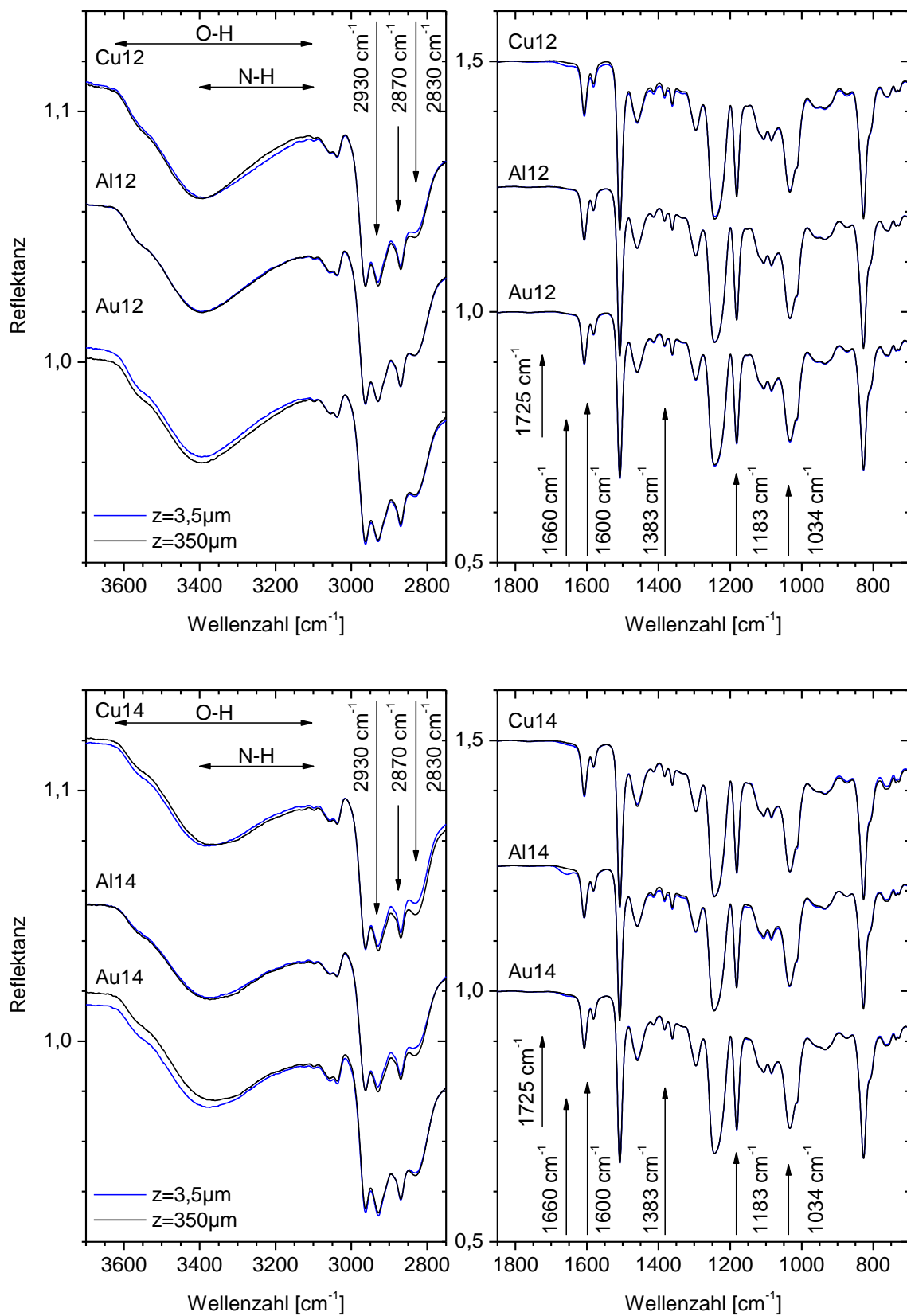


Abbildung 6-16.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten (oben) und EP14-Me-Kontakten (unten) nach 300 Tagen in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Substratnähe ( $z = 3,5 \mu\text{m}$ ) und im Bulk ( $z = 350 \mu\text{m}$ )

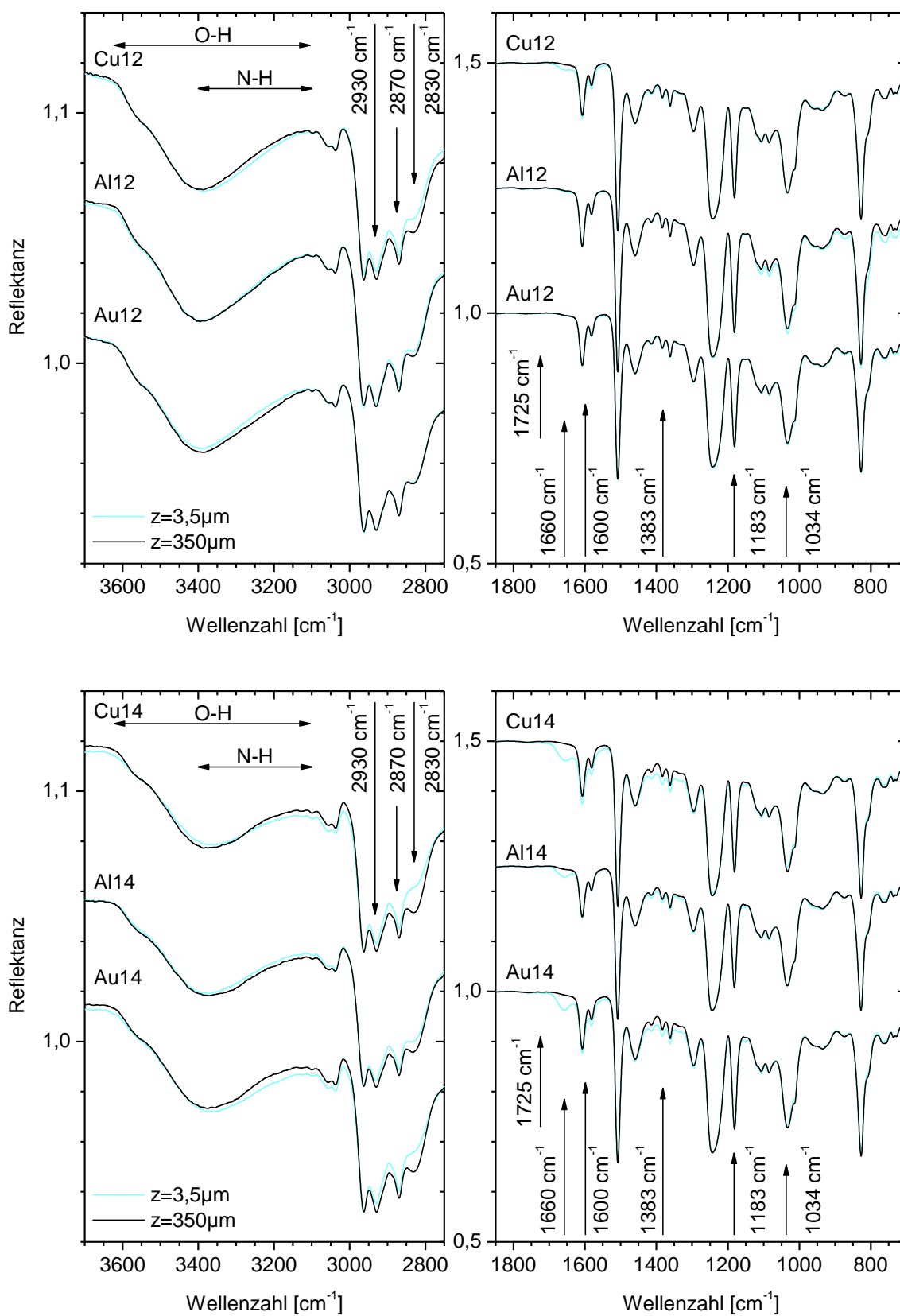


Abbildung 6-17.  $\mu$ -ATR-Spektren (parallelverschoben) von RT-vernnetzten EP12-Me-Kontakten (oben) und EP14-Me-Kontakten (unten) nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Substratnähe ( $z = 3,5 \mu\text{m}$ ) und im Bulk ( $z = 350 \mu\text{m}$ )

In nachvernetzten EP-Metall-Kontakten zeigen sich nach der Alterung in feuchter Luft spektrale Veränderungen: In EP12-Cu, EP14-Cu und EP14-Al entsteht substratnah eine Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ . In RT-vernetzten Proben nimmt sie stärker zu, besonders in EP14-Metall-Kontakten. Diese zeigen auch eine Abnahme der Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$ .

In Abbildung 6-18 sind Tiefenprofile der normierten Intensitäten ausgewählter Banden nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft dargestellt.

Betrachtet man zunächst EP12-Me-Kontakte, so sind nur auf Kupfer Abweichungen vom Bulk zu erkennen. Die Banden bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1383\text{ cm}^{-1}$  nehmen substratnah über eine Tiefe von bis zu  $50\text{ }\mu\text{m}$  zum Substrat hin zu, während  $2830\text{ cm}^{-1}$  zum Substrat hin abnimmt. Alle Gradienten sind in RT-vernetzten Proben stärker (vgl. Anhang 9.5).

In EP14-Me-Kontakten treten im Kontakt mit allen Metallen bis zu  $50\text{ }\mu\text{m}$  breite Gradienten der genannten Banden auf. Zudem zeigt auch die Intensität um  $1730\text{ cm}^{-1}$  ein vergleichbares Tiefenprofil. Allerdings tritt dort weiterhin keine eigenständige Bande, sondern nur eine Schulter der Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  auf. Auf Kupfer sind die Änderungen tendenziell größer als im Kontakt mit Aluminium oder Gold und als in EP12-Cu-Kontakten.

RT-vernetzte Proben altern stärker als nachvernetzte (vgl. auch Anhang 9.5). Zusätzlich zu den bereits genannten Änderungen sind nur in RT-vernetzten EP14-Me-Kontakten in Substratnähe auch leichte Zunahmen der Banden bei  $1183\text{ cm}^{-1}$  und  $1034\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (s. Anhang 9.5).

Im Vergleich zur Alterung in getrockneter Luft bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  fallen die spektralen Änderungen in feuchter Luft stärker aus und betreffen eine größere Zahl an Banden. Wasser begünstigt also die Alterungsprozesse in Substratnähe oder ist direkt daran beteiligt. Die Zunahme der Alterungseffekte von EP12- zu EP14-Proben und von RT- zu nachvernetzten Proben und insbesondere die stärkere Abnahme der Bande bei  $2830\text{ cm}^{-1}$  belegen die Beteiligung sekundärer Amine an der Alterung.

Generell gleichen die spektralen Änderungen und damit die ablaufenden Alterungsprozesse denen der Bulkalterung (vgl. Abschnitt 4.4.2.4). Neben der Autoxidation von  $\alpha\text{-CH}_2$  und der Oxidation tertiärer Amine läuft bei Verfügbarkeit auch die Oxidation sekundärer Amine ab. Im Unterschied zur Oberflächenzone werden in Substratnähe aber nicht nur die Systeme mit Härterüberschuss, sondern auch die unvollständig vernetzten EP-Me-Kontakte stärker angegriffen und geschwächt, während ausreagierte, stöchiometrische Netzwerke auch in Feuchte kaum altern. In der Praxis sind also stöchiometrische Klebstoffformulierungen vorzuziehen, und auf eine vollständige Vernetzung ist zu achten.

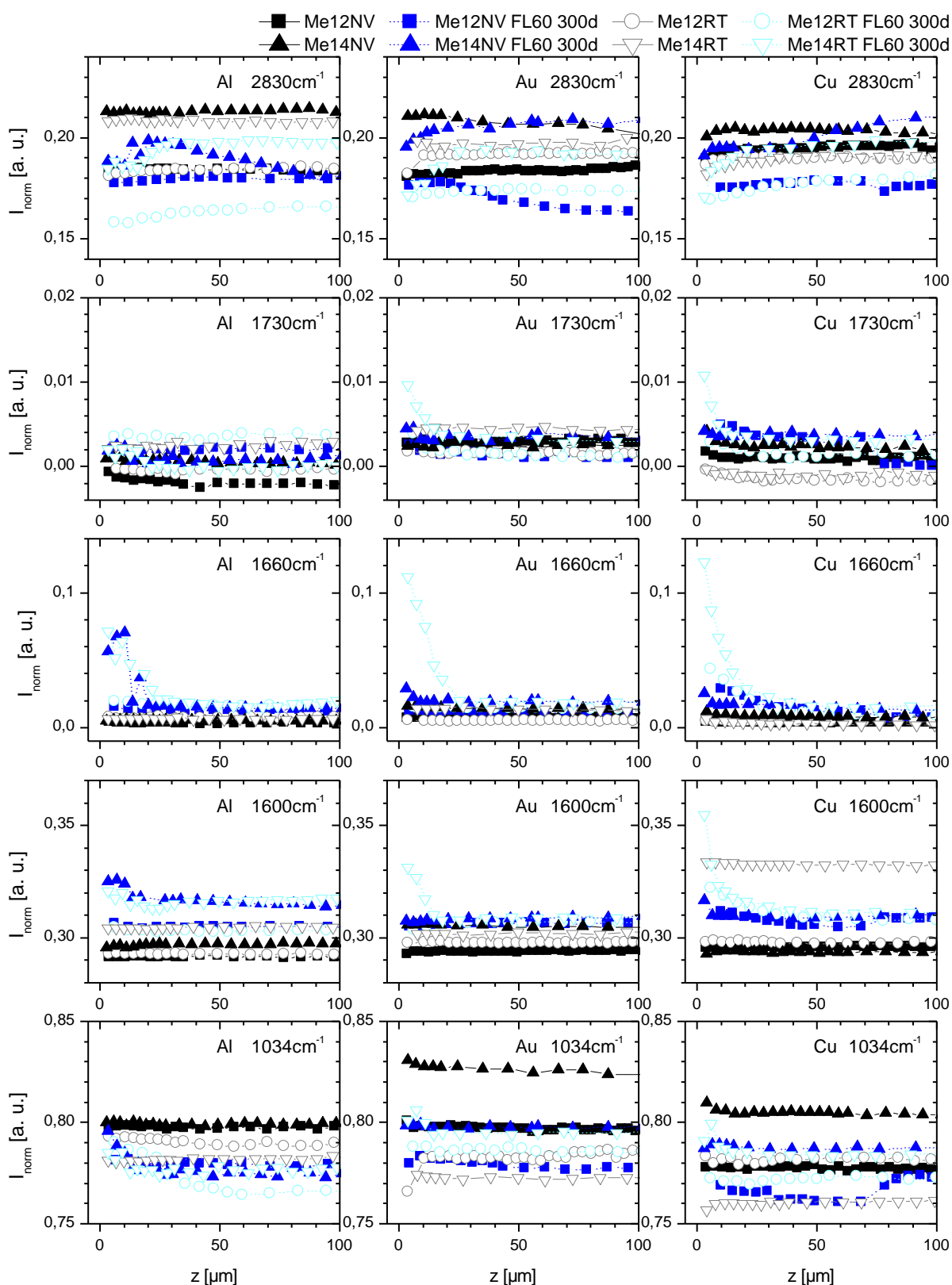


Abbildung 6-18. Normierte Intensität ausgewählter Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von RT- und nachvernetzten EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; Al, Au, Cu) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  im Ausgangszustand und nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60)

### 6.4.4 Modell der Alterung in EP-Me-Kontakten

Abbildung 6-19 vergleicht den Einfluss der untersuchten Alterungsbedingungen auf die Oberflächenzone und den EP-Me-Kontakt anhand der Tiefenprofile der Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

Unter trockenen Bedingungen werden in Substratnähe keine oder im Vergleich zur Oberflächenzone geringe spektrale Veränderungen festgestellt. Dies deckt sich zunächst mit der Vorstellung einer diffusionskontrollierten Alterung von der Oberfläche her: Der eindringende Sauerstoff wird überwiegend in der Oberflächenzone verbraucht und nur zu einem geringen Teil von der Probenoberfläche in die Tiefe transportiert. Die erreichte Konzentration im Bulk ist für eine chemische Alterung zu gering. Dagegen wird besonders unter feuchten Bedingungen eine nachweisbare Alterung des Polymers beobachtet, die sich in ihrer Intensität in Substratnähe der Alterung in der Oberflächenzone annähert. Worauf ist dies zurückzuführen?

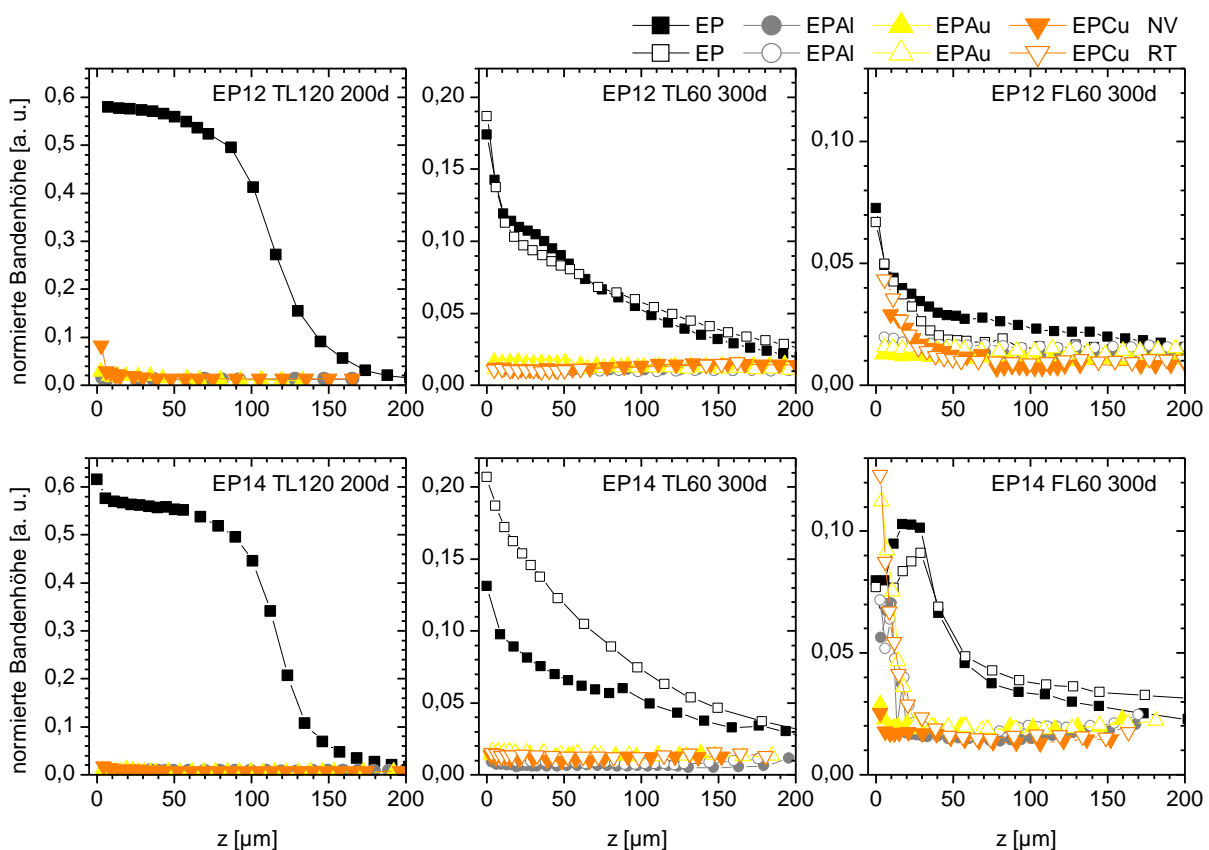


Abbildung 6-19. Normierte Intensität  $I_{1660}^{norm}$  in  $\mu\text{-ATR}$ -Spektren von EP-Bulk (EP12, EP14; RT, NV) und von EP-Me-Kontakten (EP12, EP14; RT, NV; Al, Au, Cu) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  nach Alterung in getrockneter Luft bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (TL120, 200 d), in getrockneter Luft bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (TL60, 300 d) oder in feuchter Luft (90 % r.F.) bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (FL60, 300 d)

Zunächst ist festzuhalten, dass die Alterungszonen in Oberflächen- und Substratnähe unabhängig voneinander sind. Die chemischen Veränderungen der Oberflächenzone klingen bis in eine Tiefe von  $150\text{ }\mu\text{m}$  –  $250\text{ }\mu\text{m}$  ab (vgl. auch Kapitel 4). Die substratnahe Alterung wurde aber an  $1,5\text{ mm}$  breiten Proben untersucht (s. Abschnitt 2.2.2). Dabei wurde beidseitig ein

Randbereich von 500  $\mu\text{m}$  mit dem Mikrotom entfernt, der die gealterte Oberflächenzone vollständig erfasst. Die substratnahe Alterung ist also nicht auf eine bereits zur Probenmitte hin fortgeschrittene Oberflächenalterung zurückzuführen. Vielmehr liegt zwischen Oberfläche und der untersuchten Interphase ein Bulkbereich, der nicht chemisch altert.

Auszuschließen ist, dass die Alterungszone mit der Interphase übereinstimmt, die sich nach der Vernetzung gebildet hat. Im Ausgangszustand liegen die spektroskopischen Abweichungen vom Bulkverhalten innerhalb der Ortsauflösung und der Empfindlichkeit der IR-ATR-Mikrospektroskopie (vgl. Abschnitt 5.4.2). Nach der Alterung sind dagegen über 40  $\mu\text{m}$  reichende Gradienten messbar. Auch der Einflussbereich von gelösten Cu- oder Al-Spezies liegt weit unter dieser Ausdehnung (s. Abschnitt 6.3). Da die Alterungszone deutlich breiter als die Interphase nach der Vernetzung ist, lassen sich die Beobachtungen nicht allein darauf zurückführen, dass das Netzwerk in der Interphase anfälliger für Alterungsprozesse ist. Für EP-Al-Kontakte bedeutet dies zudem, dass die mögliche Kontamination mit Cu-Spezies innerhalb der ersten 100 nm die weiter reichende Alterung nicht signifikant beeinflusst (s. Abschnitt 6.3). Sie wird daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Auch katalytische Einflüsse der Substratoberflächen sind als Ursachen der breiten Gradienten unwahrscheinlich. Sie wirken nur im direkten Kontakt, so dass die Reaktionspartner in Richtung der Grenzfläche diffundieren müssten. Im verglasten Netzwerk fehlt aber eine entsprechend weiträumige Mobilität, die zu einer katalytisch bedingten chemischen Alterung über mehrere 10  $\mu\text{m}$  führen könnte.

Wahrscheinlich ist daher, dass Substrat und Interphase die Alterungsreaktionen nicht direkt beeinflussen, sondern vielmehr die Verfügbarkeit der Reaktanten. Wasser und hydratisierte Ionen werden entlang des Substrates nachweislich schneller transportiert als durch den Bulk (s. Abschnitt 6.1.2). Die Ergebnisse dieser Arbeit sprechen zudem dafür, dass auch der Sauerstofftransport bevorzugt entlang der Grenzfläche und weniger durch das Volumen verläuft. Die Prämisse einer erhöhten Sauerstoffkonzentration in der Interphase erklärt, dass substratnah die stärkste Alterung beobachtet wird. Reichert sich Sauerstoff in der Interphase an, stellt sich ein Konzentrationsgefälle in den Bulk ein, das zu einer Sauerstoffdiffusion führt. Dadurch kann die chemische Alterung zunächst in der Interphase, aber auch weiter im Polymer beschleunigt werden. Folglich resultiert, analog zur Oberfläche, eine diffusionskontrollierte Alterung, deren Intensität mit dem Abstand vom Substrat abnimmt und die weit über die Interphase hinausreicht.

Die deutlich schwächere Alterung im EP-Me-Kontakt im Vergleich zur Oberfläche bei 120  $^{\circ}\text{C}$  in getrockneter Luft versteht sich ebenfalls, weil der direkte Angriff aus der Atmosphäre in der Oberflächenzone zu einer höheren Verfügbarkeit von Sauerstoff führt als die indirekte Bereitstellung in der Interphase durch Transportprozesse. Eine niedrigere Sauerstoffkonzentration in der Interphase kann dazu beitragen, dass sich das Alterungsverhalten zwischen Oberfläche und Metallkontakt nicht nur in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern

auch qualitativ unterscheidet. Die spektralen Veränderungen bei 120 °C sprechen dafür, dass die autoxidativen Prozesse im EP-Me-Kontakt schwächer ausgeprägt sind, während die Oxidation von sekundären und tertiären Aminen dort stärker zum Alterungsbild beitragen als in der Oberflächenebene. Dies bedeutet, dass die verschiedenen Reaktionsmechanismen unterschiedlich stark von der Sauerstoffkonzentration abhängen: Die Oxidationsprozesse der Amine werden von einer geringeren Sauerstoffverfügbarkeit weniger gehemmt als autoxidative Mechanismen.

Der Einfluss von Wasser auf die Alterung von EP-Me-Kontakten ist stark: Nur in feuchter Luft altern sie bei 60 °C nachweisbar, dann aber in unmittelbarer Substratnähe ähnlich stark wie die Oberflächenebene<sup>43</sup>. Folglich beschleunigt die Plastifizierung des Netzwerks durch Wasser den Transport von Sauerstoff deutlich. Zudem kann Wasser selbst als Reaktant auftreten.

Die Verfügbarkeit von Sauerstoff muss allerdings auch vom Metall beeinflusst werden, denn die Alterung in Substratnähe ist substratabhängig. Die stärksten Veränderungen werden auf Cu beobachtet, während die Alterung im Kontakt mit Al und Au recht ähnlich ausgeprägt ist. Auch dies ist erklärbar. Auf Kupfer führt der Angriff des DETA auf die Substratoberfläche zur Bildung von DETA-Cu-Komplexen, die im EP-Netzwerk in Lösung gehen. Dies zieht in EP12 substratnah eine unvollständige Netzwerkbildung mit reduzierter Glasübergangstemperatur nach sich. Zudem belegen Dünnschichtuntersuchungen, dass Kupfersubstrate die Alterung in Substratnähe beschleunigen (s. Abschnitt 6.1.2). Eine qualitativ substrattypische Alterung kann auf Cu zwar nicht nachgewiesen werden, da sie in Schichten nur über mehrere 100 nm wirksam ist und daher unter der Grenze der Ortsauflösung der IR-ATR-Mikrospektroskopie liegt. Dennoch führt sie zu einem gelockerten Netzwerk in der Interphase. Dort ist die Diffusion von Wasser und Sauerstoff erleichtert, so dass die Alterung auch in größerem Abstand vom Substrat nachweisbar beschleunigt wird. Die vergleichbar starke Alterung auf Al und Au belegt, dass die Bildung löslicher organometallischer Komplexe keine notwendige Voraussetzung der chemischen Alterung in Substratnähe ist. Folglich führen die Struktur der Interphase und ihre substratspezifische Alterung auf allen drei Substraten zu einer erhöhten Sauerstoffpermeabilität.

In EP14-Me-Kontakten ist das Netzwerk generell lockerer als im stöchiometrischen EP12. Dies beschleunigt die Diffusion von Wasser und Sauerstoff und führt zu der stärkeren Alterung von EP14-Me-Kontakten in feuchter Luft. Zudem ist mit der Oxidation sekundärer Amine ein weiterer Reaktionsmechanismus aktiv. In Substratnähe wird der Transport von Reaktanten auf allen Substraten begünstigt, denn hier altern alle EP14-Me-Kontakte chemisch. Allgemein zeigen aber Cu-Kontakte weiterhin die stärksten spektralen Veränderungen.

---

<sup>43</sup> Trotz der vergleichbaren Intensitäten unter feuchten Bedingungen unterscheiden sich die Tiefenprofile in der Oberflächenebene und in Substratnähe. Dies ist ein weiterer Hinweis auf ihre unterschiedliche Entstehung.



Dies weist darauf hin, dass die Interphase durch die Komplexbildung und die substratkatalysierte Alterung auch hier durchlässiger ist.

Die Alterung des Epoxids in Substratnähe lässt sich also als Folge des schnelleren Transports von Wasser und Sauerstoff durch die Interphase als durch den Bulk verstehen. Ihre Struktur- bildung während der Vernetzung und ihre substratspezifische Alterung wirken sich demnach deutlich auf das Alterungsverhalten des Verbundes aus. Verglichen mit der Oberfläche sind die Alterungsprozesse durch die geringere Sauerstoffverfügbarkeit in der Interphase gebremst, insbesondere die autoxidativen Mechanismen. Dadurch verändert sich die Hierarchie der Alterungsprozesse zugunsten der Oxidation sekundärer und tertiärer Amine.

## 6.5 Rasterkraftmikroskopie

Im Kontakt zu metallischen Substraten bildet sich während der Vernetzung eine morphologische Interphase im Epoxid über 50  $\mu\text{m}$  aus; die Noduli strecken sich parallel zum Metallsubstrat und wachsen im Vergleich zum Bulk (s. Abschnitt 5.4.3, Abbildung 5-20). Nun wird diskutiert, wie sich die Mikrostruktur in der Interphase während der Alterung entwickelt. Dazu wurden Mikrotom-Schnitte durch RT- und nachvernetzte EP-Metall-Kontakte nach Alterung in getrockneter und feuchter Luft (TL120, TL60, FL60) rasterkraftmikroskopisch in unterschiedlichen Tiefen  $z$  unter dem Metallsubstrat untersucht. Aus den TM-SFM-Phasen- kontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) wurden die mittlere Nodulgröße  $NG$  und der mittlere Nodulabstand  $NA$  in  $x$ -Richtung, in  $y$ -Richtung und in beide Richtungen bestimmt (s. Abschnitt 3.5.2). Sie sind für EP12-Metall-Kontakte in Abbildung 6-20, für EP14-Metall- Kontakte in Abbildung 6-21 als Funktion der Tiefe  $z$  gezeigt.

Viele Proben zeigen auch nach der Alterung tendenziell leicht zunehmende Nodulgrößen und –abstände in Metallnähe; allerdings sinken beide Werte bei Tiefen unterhalb von 5  $\mu\text{m}$  oft wieder ab. In einigen Proben ist keine Änderung von Nodulgröße und –abstand erkennbar. Möglicherweise führt die chemische Alterung in Metallnähe zu einer Verfeinerung der Mikrostruktur, die den ursprünglichen Gradienten überlagert und ihm entgegenwirkt. Dies kann wegen der geringen Zahl an Messpositionen aber nicht eindeutig entschieden werden.

Zwischen den Substraten und den Alterungsbedingungen sind keine deutlichen Unterschiede erkennbar, auch nicht bei 120  $^{\circ}\text{C}$  in getrockneter Luft (TL120). Unter diesen Bedingungen wurde in einer Oberflächenzone von ca. 100  $\mu\text{m}$  Tiefe einer Vergrößerung der Mikrostruktur nachgewiesen (s. Abschnitt 4.2.3). Offensichtlich laufen die zugrundeliegenden Mechanismen der Strukturänderung nur in Oberflächennähe ab. Übereinstimmend führt die Alterung in getrockneter Luft bei 120  $^{\circ}\text{C}$  nur zu geringen chemischen Modifikationen in Substratnähe, während die Oberflächenzone chemisch stark modifiziert wird (s. Abschnitt 4.2.2.4). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Morphologieänderung mit der thermo-oxidativen Alterung des Netzwerks zusammenhängt; ohne ausreichende chemische Modifikation ändert sich die Mikrostruktur nicht.

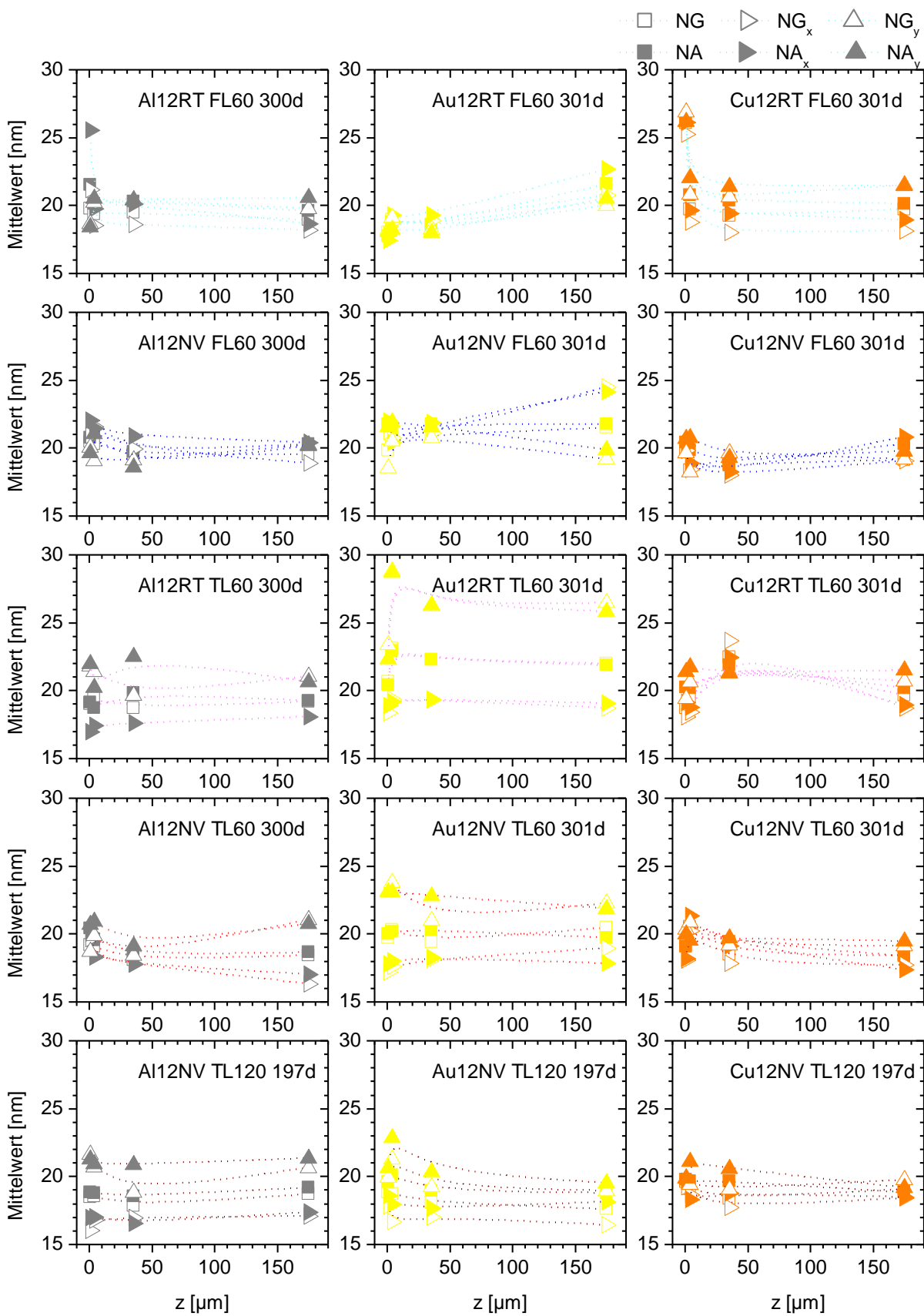


Abbildung 6-20. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in x-Richtung, y-Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von EP12-Metallkontakten (Al, Au, Cu) während der Alterung (FL60, TL60, TL120)

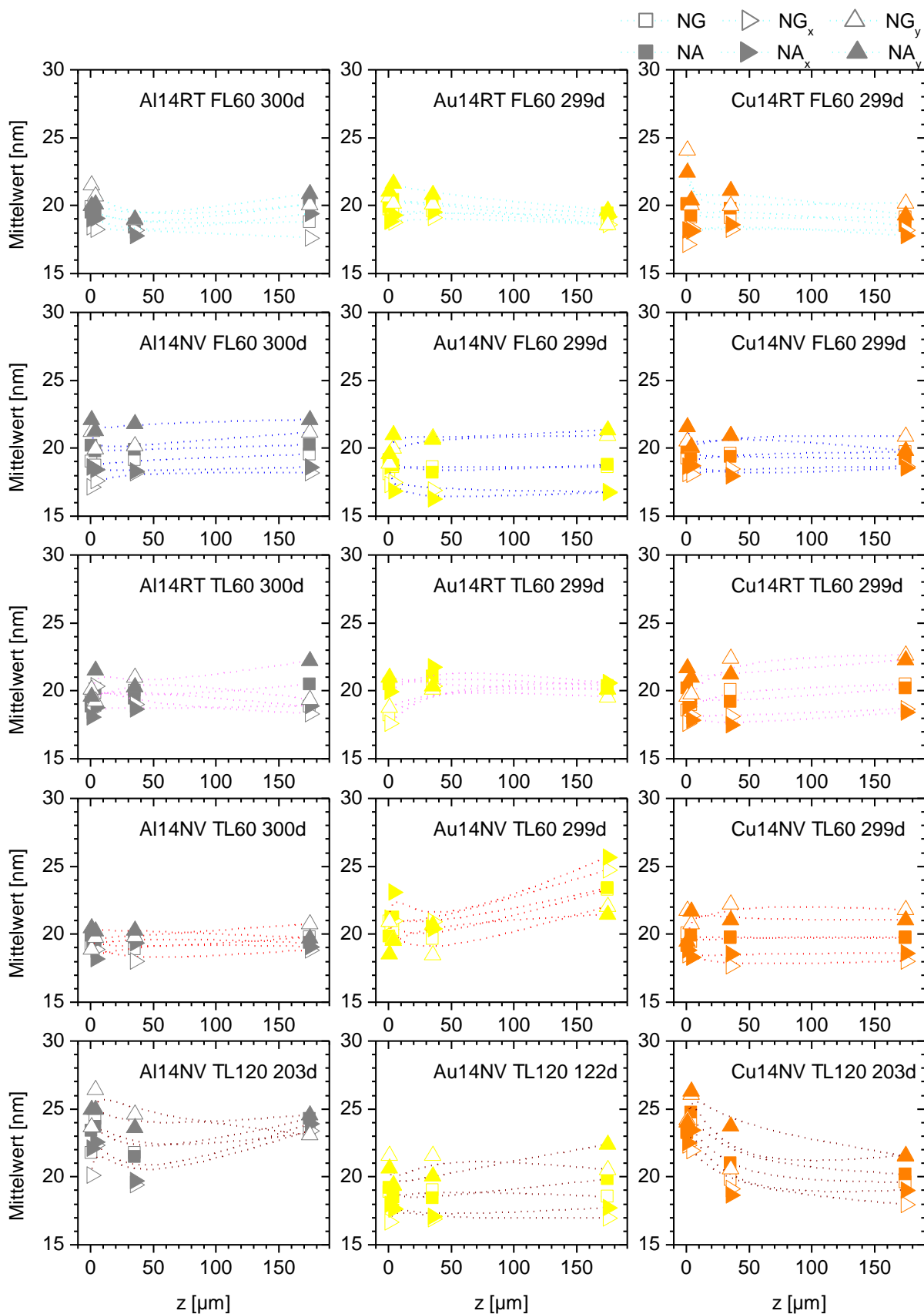


Abbildung 6-21. Mittelwerte der Nodulgröße  $NG$  und des Nodulabstands  $NA$  in x-Richtung, y-Richtung und in beide Richtungen aus TM-SFM-Phasenkontrastbildern ( $512 \times 512$  Pixel,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) von EP14-Metallkontakten (Al, Au, Cu) während der Alterung (FL60, TL60, TL120)

Auch bei 60 °C in feuchter Luft lassen sich keine morphologischen Veränderungen in Substratnähe nachweisen, obwohl dort messbare chemische Veränderungen ablaufen (s. Abschnitt 6.2). Dazu passt, dass die Bulkoberflächenzone bei 60 °C in feuchter Luft ebenfalls chemisch altert, aber eine konstante Mikrostruktur zeigt. Offensichtlich liegt die Alterungstemperatur so weit unterhalb der Glasübergangstemperatur, dass die makromolekulare Beweglichkeit nicht für Morphologieänderungen ausreicht.

## 6.6 Nanoindentation

Im nachvernetzten Zustand wurde mit Nanoindentation eine mechanische Interphase zwischen Metallsubstraten und dem Epoxid nachgewiesen, deren Breite etwa 1 µm beträgt (s. Abschnitt 5.4.4, Abbildung 5-23). Nun wird mit Nanoindentation der Einfluss der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften des Epoxids in der Interphase untersucht (s. Abschnitt 2.2.6) und nach der Oliver-Pharr-Methode ausgewertet (s. Abschnitt 9.1.3). In Abbildung 6-22 sind beispielhaft der reduzierte elastische Modul  $E_r$  sowie die Indentations- und Martenshärten  $H_{Indent}$  und  $H_{Martens}$  in nachvernetztem EP12 und EP14 als Funktion der Tiefe  $z$  unter dem Cu-Substrat nach der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) dargestellt<sup>44</sup>.

Im gealterten EP12 auf Cu ist eine leichte Zunahme des elastischen Moduls um 4,4 % zum Substrat hin über etwa 30 µm erkennbar, während sich die Härten nicht signifikant ändern. Die Breite des Gradienten ist deutlich höher als im nachvernetzten Ausgangszustand (s. Abbildung 5-23). Er geht auch nicht allein auf den Einfluss der gelösten Kupferkomplexe zurück, der nur etwa 1 µm weit ins Polymer reicht. Vielmehr stimmt seine Breite gut mit der IR-spektroskopisch nachgewiesenen Alterungszone überein (s. Abschnitt 6.4.3). Die chemische Alterung wirkt sich also auf die mechanischen Eigenschaften der Alterungszone aus.

In EP14 nimmt der Modul um 8,5 % zu; hier reicht der Gradient ca. 90 µm ins Epoxid. Im Ausgangszustand wurde ein schmalerer Gradient mit fallendem Modul beobachtet. Die Umkehrung des Gradienten ist bemerkenswert, denn sie deutet darauf hin, dass sich die Ursachen beider Gradienten unterscheiden. Allerdings bleibt zu berücksichtigen, dass es sich noch um Einzelmessungen handelt. Zusätzlich zum Modul nehmen auch die Härten zum Substrat hin zu. Die ausgeprägteren mechanischen Eigenschaftsänderungen korrelieren mit den stärkeren chemischen Alterungsgradienten in EP14 auf Cu.

---

<sup>44</sup> Da der Nanoindenter erst am Ende dieser Untersuchungen zur Verfügung stand und die Messzeit begrenzt war, konnten nur wenige Proben gemessen werden. Daher wurden nur EP-Cu-Kontakte nach Alterung in feuchter Luft untersucht, weil sie die deutlichsten chemischen Alterungseffekte zeigen.

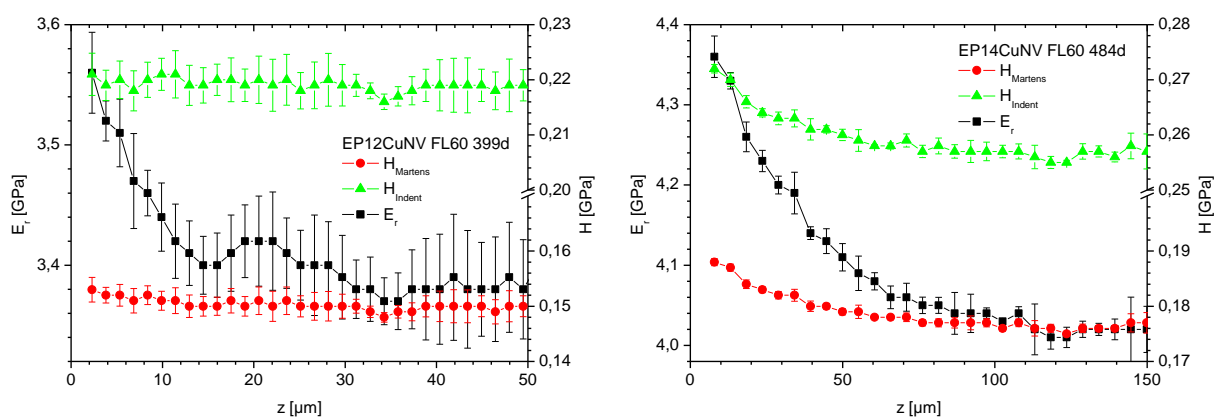


Abbildung 6-22. Nanoindentation an nachvernetzten EP-Cu-Kontakten (EP12, EP14) nach der Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60): reduzierter elastischer Modul  $E_r$ , Martenshärte  $H_{Martens}$  und Indentationshärte  $H_{Indent}$  als Funktion der Tiefe  $z$

Die Beobachtungen legen also nahe, dass die chemische Alterung des Netzwerks in Substratnähe zu einer mechanischen Interphase mit erhöhtem Widerstand gegen elastische Kompression und gegen plastische Penetration führt. Zum einen können polare Gruppen wie Amide und entstehende Doppelbindungen die molekulare Beweglichkeit durch Wasserstoffbrücken bzw. durch die fehlende Drehbarkeit der Doppelbindungen senken und dadurch das Netzwerk versteifen. Zum anderen können sich durch die chemischen Modifikationen Eigenspannungen aufbauen: Einerseits lockern Kettenbrüche das Netzwerk, andererseits führen Wechselwirkungen polarer Alterungsprodukte zu seiner Kompaktierung. Beides führt zu Änderungen des freien Volumens, die aber wegen der Adhäsion am Substrat nicht zu einer Deformation führen können, sondern eine Verspannung des Netzwerks bewirken.

Neben den durchgeführten Messungen mit Kupfersubstraten sind weitere Untersuchungen mit anderen Metallen (Al, Au) sinnvoll. Damit könnte geklärt werden, ob der Substrateinfluss auf die chemische Alterung mit substratspezifischen mechanischen Eigenschaften der Alterungszone korreliert. Zudem sollte untersucht werden, wie sich die mechanischen Eigenschaften unter trockenen Alterungsbedingungen entwickeln, um zu prüfen, ob die schwächeren chemischen Alterungseffekte auch mit geringeren mechanischen Eigenschaftsänderungen einhergehen.

## 6.7 Zusammenfassung

Die Alterung von EP-Metall-Kontakten verläuft diffusionskontrolliert und führt zur Ausbildung von chemischen Gradienten über bis zu 40  $\mu\text{m}$ . Die chemische Alterung des Epoxids in Substratnähe wird maßgeblich von der chemischen Interphase bestimmt, die sich während der Vernetzung ausbildet. Ihr Netzwerk und ihr substratspezifisches Alterungsverhalten müssen einen schnelleren Transport von Wasser und Sauerstoff als durch den Bulk erlauben. Deshalb liegt zwischen Oberflächenzone und Substratzone ein ungealterter Bulkbereich. Die erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Interphase führt zu einem Konzentrationsgefälle in den Bulk, so dass eine diffusionskontrollierte Alterung einsetzt, die weit über die Interphase hinausreicht.

Unter trockenen Bedingungen hemmt die im Vergleich zur Oberfläche geringere Sauerstoffverfügbarkeit die Alterungsprozesse in der Interphase stark, insbesondere die autoxidativen Mechanismen, während die Oxidation sekundärer und tertiärer Amine an Bedeutung gewinnt. Kinetik und Hierarchie der Prozesse unterscheiden sich also zwischen oberflächennaher und substratnaher Alterung.

Feuchte, plastifizierende Bedingungen beschleunigen den Sauerstofftransport durch die Interphase, so dass die chemische Alterung in Substratnähe ähnlich stark wie in der Oberflächenzone ablaufen kann. Zudem wird sie durch unvollständig vernetzte Polymere und durch Aminüberschuss begünstigt. Besonders unter feuchten Bedingungen sind daher möglichst hochvernetzte, ausgehärtete Epoxidklebungen einzusetzen.

Kupferklebungen unterscheiden sich in ihrem Alterungsverhalten von Aluminium- und Goldklebungen. Schon während der Vernetzung bilden sich Cu-DETA-Komplexe, die einen vollständigen Netzwerkaufbau verhindern. Unter feuchten Bedingungen werden Kupfersubstrate korrosiv angegriffen, Aluminiumsubstrate dagegen nicht. Dies führt zu einer weiteren Anreicherung von Cu-Spezies in der 1000 nm breiten Interphase. Die gelösten Kupferkomplexe und das Kupfersubstrat katalysieren Alterungsprozesse und beschleunigen so den Netzwerkabbau in der Interphase. Dies führt zu einer substratspezifischen Auflockerung des Netzwerks in der Interphase, die den Transport von Sauerstoff erleichtert und so auch die weitreichende chemische Alterung beschleunigt.

Die chemische Alterung führt auf keinem Substrat zu signifikanten Änderungen der Morphologie des Epoxids. Unter feuchten Bedingungen bilden sich Gradienten der Härten und des elastischen Moduls zumindest in Cu-EP-Kontakten (andere Substrate und Alterungsbedingungen wurden nicht untersucht). Die chemische Alterung in Substratnähe wirkt sich also auf die mechanischen Eigenschaften des Klebverbundes aus.

## 7 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Vorgehensweise etabliert, mit der die chemischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften von Klebstoffen und Lacken während der Vernetzung und Alterung in Kontakt mit Atmosphären und Metallen orts aufgelöst untersucht werden kann. Dies gelingt durch die Präparation von Keilschnitten mit Ultramikrotomie und ihre lokale Untersuchung mit FTIR-ATR-Mikrospektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation. Die Tiefenprofilierung mit diesen Methoden schließt eine Lücke innerhalb der etablierten Untersuchungsstrategien für Klebungen und Lackschichten, denn einerseits ist eine Untersuchung praxisnaher Probengeometrien mit vertretbarem Präparationsaufwand möglich, so dass die Ergebnisse gut auf Klebungen und Lackschichten übertragbar sind. Andererseits lassen sich am gleichen Probensatz unterschiedliche Eigenschaften mit etablierten Methoden der Oberflächenanalytik beurteilen. Ergänzt durch Rasterelektronenmikroskopie und integrale gravimetrische, spektroskopische und kalorimetrische Messungen, können die Prozesse der Netzwerkbildung im Kontakt mit Metallsubstraten und chemische Alterungsmechanismen sowie ihre Auswirkungen auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften aufgeklärt werden.

Das Epoxidsystem DGEBA-DETA und die PVD-Substrate Al, Cu und Au wurden als Modelle für kalthärtende Zweikomponenten-Reaktivsysteme und klebtechnisch relevante Metalle im Leichtbau und in der Mikroelektronik ausgewählt. Durch die Beschränkung auf Harz und Härter wird die Komplexität des Reaktivsystems auf das Wesentliche reduziert. Das Modellsystem bildet die Grundeigenschaften von Klebstoffen und Lackschichten ab, die sich auf kommerzielle Produkte qualitativ übertragen lassen. Die PVD-Metallsubstrate Kupfer und Aluminium stehen stellvertretend für Metalle mit Oxidschicht, Gold ist oxidfrei. Durch die Verwendung von Reinstmetallen lassen sich Nebeneffekte durch Legierungselemente und Verunreinigungen ausschließen. Die geringe Dicke der Metallschichten von etwa 100 nm erlaubt die sichere Schnittpräparation durch EP-Metall-Verbunde ohne Delamination.

### *Netzwerkbildung im Bulk*

Als Referenz für die Wirkung von Alterung und Metallsubstraten dienen die Eigenschaften des Epoxidbulks. Seine Vernetzung wurde mit verschiedenen Härtergehalten untersucht (EP10 – EP18). Bei Raumtemperatur (RT) wird die Vernetzung von der Polyaddition von Aminogruppen des DETA an Oxiranringe des DGEBA getragen, bei der Hydroxylgruppen entstehen. Sobald das System chemisch verglast, schreitet die Reaktion nur noch langsam diffusionskontrolliert fort, so dass sie im gegebenen Zeitrahmen der Präparation nicht vollständig ablaufen kann. Daher verbleiben reaktive primäre und sekundäre Amine und Oxiranringe im Netzwerk. Makroskopisch erscheint der EP-Bulk homogen vernetzt und einphasig,

aber auf Nanoskala entsteht eine heterogene, nodulare Mikrostruktur aus harten Noduli in einer weichen Matrix, die auf eine thermodynamische Entmischungsneigung hinweist.

Nach der Nachvernetzung bei 120 °C erreicht das stöchiometrische System EP12 fast vollständigem Umsatz von Oxiranringen, primären und sekundären Aminen. Mit steigendem Aminüberschuss bleiben sekundäre (EP14) oder sekundäre und primäre (EP18) Aminogruppen im Netzwerk zurück. Ein Aminmangel (EP10) dagegen führt zu einem vollständigen Aminumsatz, hier verbleiben Oxiranringe im Netzwerk. Diese reaktiven Gruppen stellen neben den Hydroxylgruppen und den tertiären Aminen die funktionellen Gruppen dar, die zur chemischen Alterung des Epoxids führen können. Mit ihrem unterschiedlichen Gehalt an diesen funktionellen Gruppen tragen die gewählten Mischungsverhältnisse zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen dieser Gruppen bei.

Die Mikrostruktur hängt nach der Nachvernetzung vom DETA-Gehalt ab und wird mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie feiner, weil die weichmachende Wirkung überschüssiger Monomere die Nodulneubildung, also die Entmischung in härterarme und härtereiche Bereiche begünstigt. Da die morphologischen Unterschiede zwischen den Systemen aber klein bleiben und das Epoxid makroskopisch gleichmäßig vernetzt, können die Alterungsprozesse und der Metalleinfluss auf Vernetzung und Alterung für verschiedene Härtergehalte gut verglichen und lokal untersucht werden.

#### *Alterung des Bulks im Atmosphärenkontakt*

Die Alterung wurde unter definierten, zeitlich konstanten Bedingungen untersucht, die als Extrema der Anwendungsbedingungen gelten können. Durch die Variation der Alterungstemperatur (60 °C, 120 °C) und der Luftfeuchtigkeit (Taupunkt: -70 °C, 90 % r.F.) konnten ihre Einflüsse auf das Alterungsverhalten separiert und Alterungsmechanismen abgeleitet werden, die in der Oberflächenzone im Atmosphärenkontakt wirken. Die Ergebnisse sind repräsentativ für das Alterungsverhalten am Rand einer Klebfuge, aber auch für Lacke und für Kompositwerkstoffe mit aminisch vernetzter Epoxidharzmatrix.

Im Lauf der Alterung vernetzen alle RT-vernetzten Systeme, aber auch nachvernetzte Systeme weiter. Bei hohen Umsätzen sind die aminischen Vernetzungsreaktionen sterisch behindert, so dass mit sinkendem Härtergehalt zunehmend auch die langsamere Addition von Hydroxylgruppen an Oxiranringe abläuft. Die Weiterreaktion gleicht die Netzwerke von RT- und nachvernetzten Proben so schnell an, dass die chemische Alterung im Weiteren nicht vom ursprünglichen Vernetzungszustand abhängt.

Oberflächennah führt die diffusionskontrollierte Oxidation mit eindringendem, atmosphärischem Sauerstoff zur Bildung einer oxidierten Schicht, in der die chemischen Veränderungen von der Oberfläche bis in eine Tiefe von 150 µm – 250 µm abklingen. Dabei läuft eine komplexe Hierarchie von parallelen und sequentiellen Reaktionsmechanismen ab. Ihre Kinetik,



ihre Ausprägung und ihr Einfluss auf mechanische und morphologische Eigenschaften hängen von Temperatur, Feuchte und Härtergehalt des EP-Systems ab.

Bei 120 °C in getrockneter Luft dominieren die radikalische Autoxidation von  $\alpha$ -Methylengruppen zum Phenylenether und zum aminischen Stickstoff sowie die parallele Oxidation tertiärer Amine mit nachfolgendem Zerfall der gebildeten Hydroxylamine die chemische Alterung. Da beide Mechanismen unter Kettenspaltung ablaufen, sinkt die Netzwerkdicke in der oxidierten Schicht, so dass sie irreversibel eine zweite Phase bildet. Dennoch steigen die Härte und der elastische Modul in der oxidierten Schicht an. Dies zeigt, dass die mechanischen Eigenschaften nicht nur von der Netzwerkdicke abhängen, sondern zusätzlich auch von den Wechselwirkungen zwischen den gebildeten polaren Gruppen, Eigenspannungen und Veränderungen der Packungsdichte beeinflusst werden. Zudem wachsen die Noduli besonders parallel zur Oberfläche. Dies führt zu einer Anisotropie und Vergrößerung der Mikrostruktur.

Durch eine Temperaturniedrigung auf 60 °C wird die Autoxidation von  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> stärker verlangsamt als die Oxidation tertiärer Amine. Bei Aminüberschuss tragen auch die Oxidation primärer und sekundärer Amine und ihre Weiterreaktion mit Carbonylen maßgeblich zum Alterungsverhalten bei. Daher hängt das Alterungsverhalten bei 60 °C nun stark vom Härtergehalt ab. In der oxidierten Schicht steigen die Härte und der elastische Modul leicht an. Die nodulare Mikrostruktur bleibt zwar räumlich unverändert, allerdings entmischt das System schon vor dem Einsetzen der chemischen Alterung reversibel in zwei Phasen, die den Noduli und der Matrix entsprechen könnten.

In feuchter Luft (90 % r.F., 60 °C) führt eine Nicht-Ficksche Wasseraufnahme zur Plastifizierung des Netzwerks und zu einer  $T_g$ -Depression um ca. 30 K. Die damit erhöhte makromolekulare Beweglichkeit beschleunigt die reversible Entmischung. Da polare Amine Wasser physikalisch binden können, steigt die Wasseraufnahme mit dem Härtergehalt. Sie führt nicht zu neuen, hydrolytischen Abbaureaktionen, sie beeinflusst aber die bereits unter trockenen Bedingungen beobachteten thermo-oxidativen Mechanismen. Wasser beschleunigt die Diffusion von Reaktanten und volatilen Netzwerkfragmenten, die aus einer oberflächennahen Zone entweichen. Zudem schirmt Wasser reaktive Gruppen wie Amine ab und tritt selbst als Reaktionspartner auf. Es verschiebt in den Gleichgewichtsreaktionen von Aminen und Carbonylen zu Iminen bzw. Enaminen und Wasser die Gleichgewichtslage und hydratisiert Aldehyde zu geminalen Diolen. Die Härte und der elastische Modul steigen in der oxidierten Schicht von feucht gealterten, rückgetrockneten Proben ähnlich stark wie nach Alterung unter trockenen Bedingungen an.

Insgesamt hängen die chemischen Alterungsprozesse deutlich und unterschiedlich stark von den äußeren klimatischen Bedingungen ab. Wegen der beobachteten Veränderungen der Hierarchie der Reaktionsmechanismen ist keine Zeit-Temperatur-Superposition möglich. Die

in der Praxis üblichen „beschleunigten Alterungstests“ unter verschärften Bedingungen lassen sich folglich nicht direkt auf die Anwendung unter anderen Bedingungen übertragen.

Die hier vorgestellte Variation der Einflussfaktoren Temperatur, Feuchte und Zusammensetzung erlaubt es aber erstmals, nicht nur Alterungsmechanismen unter den gewählten Bedingungen zu untersuchen, sondern auch die Einflüsse der äußeren Faktoren auf die Kinetik und die Hierarchie der chemischen Mechanismen zu bewerten und ihre Auswirkungen auf morphologische und mechanische Eigenschaften einzuschätzen. So können zukünftig schädliche Umgebungsbedingungen identifiziert oder Lack- und Klebstoffformulierungen gezielt modifiziert werden, um kritische Abbaureaktionen zu verlangsamen oder zu vermeiden.

#### *Vernetzung im Kontakt mit Metallsubstraten*

Weil physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem reaktiven Polymersystem auftreten, führen sie zur Ausbildung einer Interphase, deren physikalischen und chemischen Eigenschaften von den Volumeneigenschaften des Polymers abweichen. Ihre Charakterisierung wird allerdings durch die Präsenz von Polymerbulk und Substrat erschwert, so dass ihre Entstehung bisher nicht vollständig verstanden ist und keine Einigkeit über ihre Ausdehnung und Ausprägung herrscht.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass DETA unter trockenen Bedingungen im Kontakt mit Kupfer eine Mischung aus Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen bildet, die sich im DETA lösen. Wird DGEBA mit solch Cu-modifiziertem DETA stöchiometrisch vollständig umgesetzt, liegt die Glasübergangstemperatur um 10 K unter der des stöchiometrischen Bulks. Die Netzwerkdicke sinkt also unter dem Einfluss der gelösten Komplexe, da die beteiligten Aminogruppen nicht zur Vernetzung beitragen. Im Unterschied zu Kupfer zeigt DETA auf Aluminium und Gold keine eindeutig substratspezifischen Veränderungen. Mit den verwendeten Methoden lässt sich auch keine Modifikation des DETA oder des vernetzten Systems durch den Kontakt mit Aluminium nachweisen.

Während der Vernetzung des DGEBA-DETA-Systems im Kontakt mit Kupfersubstraten entstehen ebenfalls lösliche Cu-DETA-Oberflächenkomplexe, die nachweislich bis zu 1000 nm in den reaktiven Ansatz eindiffundieren, bevor die chemische Verglasung weitere Diffusionsprozesse einfriert. Wie am Cu-modifizierten Bulk gezeigt, behindern die gebildeten Komplexe die Vernetzung und führen so zu einer geringeren Netzwerkdicke. Morphologisch zeigen sich unmittelbar am Kupfersubstrat entlang der Grenzfläche gestreckte Noduli. Auf Aluminiumsubstraten entstehen Al-DETA-Komplexe und diffundieren nachweislich bis in eine Tiefe von 100 nm. Auf beiden Substraten weichen der reduzierte elastische Modul und die Härten bis in eine Tiefe von 0,3  $\mu\text{m}$  - 1  $\mu\text{m}$  vom Bulkwert ab. Diese mechanischen Eigenschaftsänderungen sind wegen der räumlichen Übereinstimmung auf die eindiffundierten organometallischen Komplexe zurückzuführen. Ein Einfluss der Komplexe auf die chemische Vernetzung konnte nicht nachgewiesen werden, weil die Ortsauflösung der IR-ATR-Mikrospektroskopie dazu nicht ausreicht.

Neben diesen kurzreichweitigen Effekten führt die Abfuhr der Reaktionswärme über das Substrat zu einem thermischen Gradienten während der Vernetzung. Dadurch entsteht eine etwa 50  $\mu\text{m}$  breite morphologische Interphase mit einer leichten Anisotropie und Vergrößerung der nodularen Mikrostruktur zum Substrat hin, zu der auch die während der Vernetzung entstehenden Schrumpfspannungen beitragen können. Die Morphologieänderung beeinflusst weder die chemische Vernetzung noch die mechanischen Eigenschaften des Netzwerks.

Abgesehen von thermischen Effekten beschränken sich die substratinduzierten Eigenschaftsänderungen auf eine Interphase von bis zu 1000 nm auf Kupfer, auf den anderen Substraten ist sie deutlich schmaler. Die in der Literatur beschriebenen breiteren Interphasen in der Netzwerkdicke und in den mechanischen Eigenschaften konnten in dieser Arbeit auf die Einwirkung feuchter Luft während der Vernetzung offener, dünner Schichten zurückgeführt werden, die oft als Modell für die Interphase untersucht werden. Die feuchtigkeitsbedingten Schichteigenschaften sind jedoch nicht typisch für geschlossene Klebungen. Die hier gewählte Präparation unter trockenen Bedingungen und die lokale Untersuchung von Schnitten durch bereits vernetzte Polymer-Metall-Kontakte vermeidet die Einflüsse von Feuchtigkeit oder einer zweiten Grenzfläche zur Atmosphäre und erlaubt so die Aufklärung des Metalleinflusses auf die Interphasenbildung in Klebungen.

#### *Alterung von EP-Metall-Kontakten*

Wenn in der Literatur bisher Versagensmechanismen von Klebungen diskutiert wurden, lag der Fokus meist auf dem Metallsubstrat, obwohl auch eine Polymerdegradation zum Versagen des Verbundes führen kann. Diese Arbeit zeigt, dass das Polymer nicht nur an der freien Oberfläche, sondern auch in Substratnähe altert, während sich der Bulk zwischen diesen beiden Alterungszonen nicht verändert. Daraus folgt, dass die chemische Alterung des Epoxids in Substratnähe von der Interphase bestimmt wird, die sich während der Vernetzung ausbildet. Ihr Netzwerk und ihr substratspezifisches Alterungsverhalten müssen einen schnelleren Transport von Wasser und Sauerstoff ermöglichen als der Bulk. Durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Interphase entsteht ein Konzentrationsgefälle in den Bulk, das eine diffusionskontrollierte Alterung treibt, die weit über die Interphase hinausreicht und zur Ausbildung von chemischen Gradienten über bis zu 40  $\mu\text{m}$  führt. Allerdings hemmt die im Vergleich zur Oberfläche geringere Sauerstoffverfügbarkeit die Alterungsprozesse in der Interphase, insbesondere die autoxidativen Mechanismen, während die Oxidation sekundärer und tertiärer Amine an Bedeutung gewinnt. Die Hierarchie der Prozesse unterscheidet sich also zwischen oberflächennaher und substratnaher Alterung.

Der Sauerstofftransport durch die Interphase und damit die chemische Alterung werden sowohl durch feuchte, plastifizierende Bedingungen als auch durch unvollständig vernetzte Polymere und durch Aminüberschuss begünstigt. Unter feuchten Bedingungen sind daher möglichst hochvernetzte, ausgehärtete Epoxidklebungen einzusetzen.

Kupferklebungen unterscheiden sich in ihrem Alterungsverhalten von Aluminium- und Goldklebungen. Unter feuchten Bedingungen wird Kupfer korrosiv angegriffen, Aluminium nicht. Dadurch reichern sich Cu-Spezies in der 1000 nm breiten Interphase an. Sowohl das gelöste Kupfer als auch das Kupfersubstrat katalysieren Alterungsprozesse und beschleunigen so den Netzwerkabbau in der Interphase im Vergleich zu Aluminium- und Goldklebungen. Dies führt zu einer substratspezifischen Auflockerung des Netzwerks in der Interphase, die den Transport von Sauerstoff weiter erleichtert und die chemische Alterung beschleunigt.

Die Morphologie des Epoxids ändert sich auf keinem Substrat, da die chemische Alterung in Substratnähe im Vergleich zur Oberfläche schwach ist. Unter feuchten Bedingungen verursacht die chemische Alterung dagegen Gradienten der Härten und des elastischen Moduls in EP-Cu-Kontakten. Die chemische Alterung in Substratnähe wirkt sich also messbar auf die mechanischen Eigenschaften des Klebverbundes aus.

Im Vergleich zur etablierten Untersuchung gealterter Dünnschichten, deren Eigenschaften durch die Grenzfläche zur Atmosphäre beeinflusst werden können, bildet die gewählte Präparation von Schnitten durch Polymer-Metall-Kontakte die Alterung im substratnahen Randbereich einer Klebung ab. Während an dünnen Schichten substratspezifische Einflüsse deutlich sichtbar werden, zeigen die hier präsentierten Schnitte erstmals weitreichende Alterungsgradienten, die mit Dünnschichten nicht abgebildet werden können. Beide Vorgehensweisen ergänzen sich folglich zu einem guten Bild der Alterungsvorgänge in EP-Metall-Kontakten.

### *Ausblick*

Die Untersuchungen insbesondere mit IR-ATR-Mikrospektroskopie lieferten ein geschlossenes Bild der chemischen Vernetzungs- und Alterungsprozesse. Ihre Auswirkungen auf die Morphologie wurden mit TM-SFM hinreichend betrachtet. Erstmals konnte gezeigt werden, dass sowohl die chemische Alterung als auch die Vernetzung im Metallkontakt zu Änderungen der mechanischen Eigenschaften führen, die für die praktische Anwendung meist entscheidend sind. Allerdings waren im Rahmen dieser Arbeit nur wenige, ausgewählte Untersuchungen mit Nanoindentation möglich. Es bleibt daher zukünftigen Arbeiten vorbehalten, den Einfluss der Vernetzung und Alterung unter dem Einfluss von Atmosphären und Metallen auf die mechanischen Eigenschaften systematisch zu untersuchen und mit den chemischen Prozessen zu korrelieren, um ihre Auswirkungen auf die Verbundfestigkeit von Klebungen besser zu verstehen und zu quantifizieren. Ergänzend sollte auch die Alterung von Klebverbunden unter Last untersucht werden, um den Einfluss mechanischer Spannungen auf die chemische Alterung besser zu verstehen.

Die Alterungsuntersuchungen in dieser Arbeit wurden unter sehr trockenen bzw. feuchten Bedingungen durchgeführt. Insbesondere eine Feuchtevariation kann dazu beitragen, den Wassereinfluss auf die Alterung unter Anwendungsbedingungen realistischer einzuschätzen und zu überprüfen, ob er ab einer kritischen Luftfeuchte besonders zum Tragen kommt.

Modellhaft wurden das kalthärtende Epoxidsystem DGEBA-DETA und die PVD-Substrate Aluminium, Kupfer und Gold untersucht. Die experimentelle Vorgehensweise lässt sich auf andere Polymer-Metall-Kontakte übertragen. So können einerseits andere Reaktivsysteme untersucht werden. Dies ist insbesondere für heißhärtende EP-Strukturklebstoffe interessant, die in vielen industriellen Bereichen heute Stand der Technik sind. Außerdem sind Polyurethane als Klebstoff- und Lacksysteme weit verbreitet. Andererseits können sowohl weitere Reinstmetalle wie Titan (Implantate) oder Magnesium (Leichtbau) als auch Legierungen, insbesondere Stähle betrachtet werden. Hierzu kann es zweckmäßig sein, statt PVD-Schichten dünne Metallfolien als Substrate zu verwenden. Dadurch könnten die Einflüsse typischer Oberflächenzustände auf die chemischen Alterungsprozesse realistisch erfasst werden.



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] V. V. Arslanov, V. A. Ogarev,  
*Adhesive joints of light metals with polymers,*  
*Progress in Organic Coatings* **1987**, 15 (1), p. 1-31.
- [2] G. S. Cole, A. M. Sherman,  
*Light weight materials for automotive applications,*  
*Materials Characterization* **1995**, 35 (1), p. 3-9.
- [3] B. G. Yacobi, S. Martin, K. Davis, A. Hudson, M. Hubert,  
*Adhesive bonding in microelectronics and photonics,*  
*Journal of Applied Physics* **2002**, 91 (10), p. 6227-6262.
- [4] R. D. Adams, J. Comyn, W. C. Wake,  
*Structural Adhesive Joints in Engineering,*  
2nd edn., Chapman & Hall, London, **1997**, ISBN 0412709201.
- [5] H. F. Brinson,  
*Engineered materials handbook,*  
1. print, ASM International, Metals Park, Ohio, **1990**, ISBN 0-87170-281-9.
- [6] W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Kligen, B. Schröder,  
*Klebtechnik : Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren,*  
1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31091-6.
- [7] G. Habenicht,  
*Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendung,*  
3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1997**, ISBN 3-540-62445-7.
- [8] M. H. Irfan,  
*Chemistry and technology of thermosetting polymers in construction applications,*  
Kluwer Acad. Publ., Dordrecht [u.a.], **1998**, ISBN 0-7514-0428-4.
- [9] L.-H. Lee,  
*Adhesive bonding,*  
Plenum, New York, **1991**, ISBN 0-306-43471-7.
- [10] P. L. Geiß, D. Vogt, W. Possart, P. Fehling, O. Deutscher, H. Schäfer, T. Fladung,  
*Ermittlung der Schädigungsmechanismen in Klebungen mit nichtrostenden Stählen  
als Beitrag zur Fertigungssicherheit und Zuverlässigkeit,*  
Forschungsbericht P680; IGF-Nr. 14704 N, Kaiserslautern, Saarbrücken, Düsseldorf,  
Bremen, **2008**.

- [11] R. L. Opila, J. Eng,  
*Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth,*  
*Progress in Surface Science* **2002**, 69 (4-6), p. 125-163.
- [12] A. J. Wagner, G. M. Wolfe, D. H. Fairbrother,  
*Reactivity of vapor-deposited metal atoms with nitrogen-containing polymers and organic surfaces studied by in situ XPS,*  
*Applied Surface Science* **2003**, 219 (3-4), p. 317-328.
- [13] G. Xue, Y. Lu, G. Shi,  
*Surface-enhanced Raman scattering used as an in situ analytical method for studies of polymer-metal interface,*  
*Polymer* **1994**, 35 (12), p. 2488-2494.
- [14] J. T. Young, F. J. Boerio,  
*Non-destructive characterization of polyimide/copper and polyimide/gold interphases using surface-enhanced Raman scattering and reflection-absorption infrared spectroscopy,*  
*Surface and Interface Analysis* **1993**, 20 (5), p. 341-351.
- [15] F. J. Boerio, P. P. Hong, H. W. Tsai, J. T. Young,  
*Non-destructive characterization of polymer/metal interfaces using surface-enhanced Raman scattering,*  
*Surface and Interface Analysis* **1991**, 17 (7), p. 448-456.
- [16] W. Possart, J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavachalou, A. Meiser,  
*Formation and Structure of Epoxy Network Interphases at the Contact to Native Metal Surfaces,*  
*Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (1), p. 60-79.
- [17] C. Wehlack, W. Possart,  
*Chemical Structure Formation and Morphology in Ultrathin Polyurethane Films on Metals,*  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications,*  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 6, p. 71-88.
- [18] C. Wehlack, W. Possart, J. K. Krüger, U. Müller,  
*Epoxy and Polyurethane Networks in Thin Films On Metals - Formation, Structure, Properties,*  
*Soft Materials* **2007**, 5 (2), p. 87-134.
- [19] C. Wehlack,  
*Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen,*  
Dissertation, Universität des Saarlandes, **2008**.



- [20] B. Schrader,  
*Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*,  
Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, ISBN 3-527-26446-9.
- [21] N. Dumont, C. Depecker,  
*Depth profiling analysis of polymer film using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*,  
*Vibrational Spectroscopy* **1999**, 20 (1), p. 5-14.
- [22] K. Adamsons,  
*Chemical depth profiling of multi-layer automotive coating systems*,  
*Progress in Organic Coatings* **2002**, 45 (2-3), p. 69-81.
- [23] L. Audouin, C. Anton-Prinet, J. Verdu, G. Mur, M. Gay,  
*Thickness distribution of degradation products during photochemical aging of rigid PVC*,  
*Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, 261-262 (1), p. 25-34.
- [24] J. Marien, J. M. Plitzko, R. Spolenak, R.-M. Keller, J. Mayer,  
*Quantitative electron spectroscopic imaging studies of microelectronic metallization layers*,  
*Journal of Microscopy* **1999**, 194 (1), p. 71-78.
- [25] C. Aubry, T. Trigaud, J. P. Moliton, D. Chiron,  
*Polymer gratings achieved by focused ion beam*,  
*Synthetic Metals* **2002**, 127 (1-3), p. 307-311.
- [26] K. Yabusaki, H. Sasaki,  
*Specimen preparation technique for a microstructure analysis using the focused ion beam process*,  
*Furukawa Review* **2002** (22), p. 6ff.
- [27] V. G. M. Sivel, J. van den Brand, W. R. Wang, H. Mohdadi, F. D. Tichelaar, P. F. A. Alkemade, H. W. Zandbergen,  
*Application of the dual-beam FIB/SEM to metals research*,  
*Journal of Microscopy* **2004**, 214 (3), p. 237-245.
- [28] J. J. Kochumalayil, W. Possart, A. Meiser, F. Soldera,  
*Focused ion beam irradiation - morphological and chemical evolution in PMMA*,  
*Surface and Interface Analysis* **2009**, 41 (5), p. 412-420.
- [29] J. J. Kochumalayil, A. Meiser, F. Soldera, W. Possart,  
*Focused ion beam irradiation - morphological and chemical evolution in epoxy polymer*,  
*Surface and Interface Analysis* **2009**, 41 (12-13), p. 931-940.
- [30] S. J. Hinder, C. Lowe, J. T. Maxted, J. F. Watts,  
*A ToF-SIMS investigation of a buried polymer/polymer interface exposed by ultra-*

- low-angle microtomy*,  
*Surf. Interface Anal.* **2004**, 36 (12), p. 1575-1581.
- [31] S. J. Hinder, C. Lowe, J. T. Maxted, J. F. Watts,  
*The morphology and topography of polymer surfaces und interfaces exposed by ultra-low-angle microtomy*,  
*Surf. Interface Anal.* **2005**, 36 (12), p. 1575-1581.
- [32] J. F. Watts,  
*The interfacial chemistry of adhesion: Novel routes to the Holy Grail?*,  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications*,  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 1, p. 1-16.
- [33] R. Krämer,  
*Morphologie von Polyurethan an der Grenzfläche zu Aluminium*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2004**.
- [34] *Kleben von Kupfer und Kupferlegierungen*,  
DKI-Informationsdruck Nr. i007, Deutsches Kupfer-Institut, Düsseldorf, **1997**.
- [35] M. Glodde,  
*Gold kleben - (k)eine Kunst*,  
*Adhäsion - Kleben und Dichten* **1999**, 43 (9), p. 36-39.
- [36] Y. Takahashi, S. Matsusaka,  
*Adhesional bonding of fine gold wires to metal substrates*,  
*Journal of Adhesion Science and Technology* **2003**, 17 (3), p. 435-451.
- [37] W. Pohlmann,  
*Geklebte Bändchenverbindungen für planare Mikro- und Millimeterwellenschaltungen*,  
*Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 9, Nr. 281*,  
VDI Verlag, Düsseldorf, **1998**, ISBN 3-18-328109-0.
- [38] M. Glodde, A. Hartwig, O.-D. Hennemann, W.-D. Stohrer,  
*Adhesion promoters for gold: Bis-( $\omega$ -aminoalkyl)-disulfides*,  
*International Journal of Adhesion & Adhesives* **1998**, 18, p. 359-364.
- [39] S. Dieckhoff, W. Brockmann, F. Faupel, W. Possart,  
*Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen*,  
Report BMBF-Projekt No. 03D0074, Bremen, **2004**.
- [40] B. Ellis,  
*Chemistry and technology of epoxy resins*,  
1. edn., Blackie Acad. & Professional, London, **1993**, ISBN 0-7514-0095-5.

- [41] H. Jahn,  
*Epoxidharze*,  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1969**.
- [42] H. L. Lee, K. Neville,  
*Handbook of Epoxy Resins*,  
McGraw-Hill, New York, **1967**, ISBN 0-07-036997-6.
- [43] W. R. Ashcroft,  
*Curing Agents for Epoxy Resins*,  
B. Ellis (Ed.),  
*Chemistry and Technology of Epoxy Resins*,  
Chapman & Hall, London, **1993**, ISBN 0-216-93232-7, p. 37-71.
- [44] S. G. Croll,  
*Atmospheric gases and the hardening of an amine-cured epoxy coating*,  
*Journal of Coatings Technology* **1980**, 52 (664), p. 65-69.
- [45] J. P. Bell, J. A. Reffner, S. Petrie,  
*Amine-Cured Epoxy Resins: Adhesion Loss Due to Reaction with Air*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1977**, 21 (4), p. 1095-1102.
- [46] B. L. Burton,  
*Amine-Blushing Problems? No Sweat!*,  
Proceedings, *Epoxy Resin Formulators' Meeting of The Society of the Plastics Industry*, Baltimore, Maryland, USA, **2001**, p. 1-17.
- [47] J. C. Graham, D. A. Gloskey, T. G. Fisher, R. A. Garling,  
*Effect of Temperature and Relative Humidity on Intercoat Adhesion Failure of Aliphatic Amine Cured Epoxy Coatings*,  
*Journal of Coatings Technology* **1988**, 60 (760), p. 35-39.
- [48] P. A. Lucas, P. A. Clark, R. J. Haney, M. R. Kittek,  
*Investigation of Water Spot and Blush Resistance of Epoxy Industrial Floors*,  
*Journal of Protective Coatings and Linings* **1998**, 15 (8), p. 20-27.
- [49] *Diethylentriamin*,  
Sicherheitsdatenblatt, Fluka GmbH, Neu-Ulm, **1996**.
- [50] R. Garcia, I. J. Shannon, A. M. Z. Slawin, W. Zhou, P. A. Cox, P. A. Wright,  
*Synthesis, structure and thermal transformations of aluminophosphates containing the nickel complex  $[\text{Ni}(\text{diethylenetriamine})_2]^{2+}$  as structure directing agent*,  
*Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 58 (2), p. 91-104.
- [51] V. N. Kislenko, L. P. Oliynyk,  
*Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions*,  
*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, p. 914-922.

- [52] Y. G. Ko, U. S. Choi, Y. S. Park, J. W. Woo,  
*Fourier transform infrared spectroscopy study of the effect of pH of anion and cation adsorption onto poly(acrylo-amidino diethylenediamine),*  
*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, p. 2010-2018.
- [53] R. A. Schoonheydt, F. Velghe, R. Baerts, L. B. Uytterhoeven,  
*Complexes of diethylenetriamine (dien) and tetraethylenepentamine (tetren) with Cu (ii) and Ni (ii) on Hectorite,*  
*Clays and Clay Minerals* **1979**, 27 (4), p. 269-278.
- [54] S. Gélinas, J. A. Finch, A. J. Vreugdenhil,  
*Complexation of copper ions by DETA-terminated magnetic carriers,*  
*International Journal of Mineral Processing* **2000**, 59 (1), p. 1-7.
- [55] M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud,  
*Copper(II)-diethylenetriamine complexes with monodentate N-donor ligands: Crystal and molecular structure of diethylenetriamine 2-cyanoguanidine copper(II) nitrate,*  
*Polyhedron* **1997**, 16 (5), p. 805-813.
- [56] G. Kickelbick, T. Pintauer, K. Matyjaszewski,  
*Structural comparison of Cu<sup>II</sup> complexes in atom transfer radical polymerization,*  
*New Journal of Chemistry* **2002**, 26, p. 462-468.
- [57] C. Liu, R. Bai, L. Hong,  
*Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption,*  
*Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 303 (1), p. 99-108.
- [58] S. S. Massoud, F. A. Mautner,  
*Synthesis and structure determination of two new dinuclear end-to-end doubly bridged azido- and thiocyanato-copper(II) complexes derived from diethyldiethylenetriamine,*  
*Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358 (12), p. 3334-3340.
- [59] F. A. Mautner, R. Vicente, S. S. Massoud,  
*Structure determination of nitrito- and thiocyanato-copper(II) complexes: X-ray structures of [Cu(Medpt)(ONO)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> (1), [Cu(dien)(ONO)]ClO<sub>4</sub> (2) and [Cu<sub>2</sub>(Medpt)<sub>2</sub>(+ + N, S-NCS)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3) (Medpt = 3,3'-diamino-N-methyldipropylamine and dien = diethylenetriamine),*  
*Polyhedron* **2006**, 25 (7), p. 1673-1680.
- [60] R. T. Pflaum, W. W. Brandt,  
*Metal-Amine Coordination Compounds. I. Copper(II) Complexes,*  
*Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (24), p. 6215-6219.

- [61] R. T. Pflaum, W. W. Brandt,  
*Metal-Amine Coordination Compounds. IV. Copper(I) Complexes,*  
*Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77 (7), p. 2019-2022.
- [62] F. S. Stephens,  
*Structures of diethylenetriaminecopper(II) cations. Part I. Crystal structure of*  
*bis(diethylenetriamine)copper(II) nitrate,*  
*Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, and Theoretical Chemistry*  
**1969**, p. 883-890.
- [63] J. T. Yoke III, J. F. Weiss, G. Tollin,  
*Reactions of triethylamine with copper (I) and copper(II) halides,*  
*Inorganic Chemistry* **1963**, 2 (6), p. 1210-1216.
- [64] C. Bockenheimer,  
*Präparation und Charakterisierung eines EP-Modellklebstoffes für Untersuchun-*  
*gen mit Leistungsschall,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **1998**.
- [65] P. B. Barna, Z. Bodó, G. Gergely, J. Ádám, P. Croce, P. Jakab,  
*Ellipsometric and X-ray specular reflection studies on naturally grown overlayers*  
*on aluminium thin films*  
137,  
*Thin Solid Films* **1984**, 120 (4), p. 249-256.
- [66] L. Volpe,  
*A technique for measuring adsorption of gases on flat surfaces*  
138,  
*Key Engineering Materials* **1988**, 20-28, p. 4091-4097.
- [67] H. Knözinger, P. Ratnasamy,  
*Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites*  
350,  
*Catalysis Reviews: Science & Engineering* **1978**, 17 (1), p. 31-70.
- [68] J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, D. Gorse,  
*Interaction of epoxy model molecules with Al, anodized Al and Cu: An XPS study,*  
*Applied Surface Science* **1998**, 133 (4), p. 270-286.
- [69] L. Chane-Yene,  
*Charakterisierung der morphologischen und chemischen Interphase von Polymer-*  
*Metall-Verbunden an Mikrotomschnitten: Methodenentwicklung,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.
- [70] *Hyperion 2000 (FTIR-Mikroskop),*  
Bedienungsanleitung, Bruker Optics, Ettlingen, **2005**.

- [71] M. Munz,  
*Zur nanomechanischen Charakterisierung der Interphase verstärkter Polymere*,  
Dissertation, TU Berlin, **2000**.
- [72] R. M. Bezerra,  
*Nanoindentation of Vitreous and Viscoelastic Polymers*,  
Master Thesis, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [73] D. Maugis,  
*Contact, adhesion, and rupture of elastic solids*,  
Springer, Berlin, **2000**, ISBN 3-540-66113-1.
- [74] V. B. Mathot,  
*Calorimetry and thermal analysis of polymers*,  
Hanser, München, **1994**, ISBN 3-446-17511-3.
- [75] M. Aufray,  
*Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*,  
thèse de doctorat, INSA Lyon, **2005**.
- [76] W. Theiss,  
*SCOUT 2 – Spectrum interpretation by simulation*, V2.22,  
M. Theiss - Hard- and Software for Optical Spectroscopy, Aachen, **2004**.
- [77] L. B. Burton,  
*The thermooxidative stability of cured epoxy resins*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 47 (10), p. 1821-1837.
- [78] D. Fata,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes unter dem Einfluss von Wasser und erhöhter Temperatur*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2001**.
- [79] D. Fata, C. Bockenheimer, W. Possart,  
*Epoxies on Stainless Steel - Curing and Aging*,  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications*,  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 30, p. 479-506.
- [80] D. Fata,  
*Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen - Vernetzung und Alterung*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, **2005**.
- [81] A. Meiser,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen (Al, Cu, Au)*,  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2003**.

- [82] A. Meiser,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2003**.
- [83] A. Meiser, C. Wehlack, W. Possart,  
*Chemical Processes During Aging in Ultra-thin Epoxy Films on Metals,*  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications,*  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 28, p. 445-463.
- [84] C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,  
*Chemical processes in ultra-thin epoxy films on metals during ageing,*  
Proceedings, *7<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, Germany, **2004**, p. 188-193.
- [85] W. Possart, A. Meiser, C. Wehlack,  
*Influence of the Metal Substrate on the Ageing of Epoxy Adhesive Joints,*  
Preprints, *3<sup>rd</sup> World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III)*,  
Beijing, China, **2006**, p. 33-41.
- [86] E. Wiberg,  
*Die chemische Affinität: eine erste Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen,*  
De Gruyter, Berlin, **1972**, ISBN 3-11-002092-0.
- [87] K. Scheffler,  
*Wasserdampf tafeln : thermodynamische Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf bis 800 °C und 800 bar,*  
Springer, Berlin, **1981**, ISBN 3-540-10930-7.
- [88] <http://de.wikipedia.org/wiki/Luftfeuchtigkeit>, **2009**
- [89] *CRC Handbook of Chemistry and Physics,*  
CRC Press, **1995**.
- [90] C. A. May,  
*Epoxy Resins - Chemistry and Technology,*  
Marcel Dekker, New York, **1988**, ISBN 0-8247-7690-9.
- [91] J. F. Harrod,  
*Reactions of primary amines with epoxides,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1962**, 6 (24), p. S63-64.
- [92] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy,  
*Glycidyl Ether Reactions with Amines,*  
*Industrial and Engineering Chemistry* **1956**, 48 (1), p. 94-97.

- [93] I. T. Smith,  
*The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines,*  
*Polymer* **1961**, 2, p. 95-108.
- [94] J. L. Han, K. H. Hsieh, W. Y. Chiu,  
*Kinetics of Curing Reaction of Epoxide Catalyzed by Tertiary Amine,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50 (6), p. 1099-1106.
- [95] S. Paul, B. Raanby,  
*The reaction of epoxy side groups in polymers and amines - Influence of solvent and additives,*  
*Journal of the Oil and Colour Chemists' Association* **1979**, 62, p. 153-156.
- [96] S. Paul, B. Raanby,  
*The reaction of epoxy side groups in polymers and amines - Influence of solvent and additives,*  
*Journal of the Oil and Colour Chemists' Association* **1979**, 62, p. 153-156.
- [97] G. C. Stevens,  
*Microstructure in Crosslinked Epoxy Polymers,*  
A. J. Kinloch (Ed.),  
*Structural Adhesives: Developments in Resins and Primers,*  
Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, **1986**, ISBN 1-85166-002-X, p. 201-267.
- [98] X. Wang, J. K. Gillham,  
*Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43, p. 2267-2277.
- [99] L. A. O'Neill, C. P. Cole,  
*Chemical and spectroscopic studies of epoxy resin reactions in the surface coating field,*  
*Journal of Applied Chemistry* **1956**, 6 (8), p. 356-364.
- [100] M. C. John,  
*Structure of diepoxide-diamine network polymers. I. Average network properties,*  
*Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, 17 (9), p. 1557-1569.
- [101] U. W. Gedde,  
*Polymer physics,*  
Chapman & Hall, London, **1995**, ISBN 0-412-62640-3.
- [102] G. R. Strobl,  
*The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior,*  
Springer, Berlin, **1997**, ISBN 3-540-63203-4.



- [103] G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele,  
*Modulated differential scanning calorimetry: isothermal cure and vitrification of thermosetting systems,*  
*Thermochimica Acta* **1995**, 268, p. 121-142.
- [104] D. J. Plazek, J. Frund,  
*Epoxy resins (DGEBA). The curing and physical aging process,*  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1990**, 28 (4), p. 431-448.
- [105] S. Montserrat,  
*Vitrification and further structural relaxation in the isothermal curing of an epoxy resin,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 44 (3), p. 545-554.
- [106] J. Mijovic, L. Tsay,  
*Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins,*  
*Polymer* **1981**, 22 (7), p. 902-906.
- [107] G. R. Palmese, R. L. McCullough,  
*Effect of epoxy-amine stoichiometry on cured resin material properties,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 46 (10), p. 1863-1873.
- [108] K. Dušek,  
*Are Cured Thermoset Resins Inhomogeneous?,*  
*Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, 240 (1), p. 1-15.
- [109] R. E. Cuthrell,  
*Macrostructure and Environment-Influenced Surface Layer in Epoxy Polymers,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1967**, 11 (6), p. 949-952.
- [110] R. E. Cuthrell,  
*Epoxy Polymers. II. Macrostructure,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1968**, 12 (6), p. 1263-1278.
- [111] X. Gu, T. Nguyen, D. L. Ho, M. Oudina, D. Martin, B. Kidah, J. Jamin, A. Rezig, L. Sung, E. Byrd, J. W. Martin, Y. C. Jean,  
*Microstructure and Morphology of Amine-Cured Epoxy Coatings and Their Changes With Outdoor Exposures: An AFM Study,*  
*Journal of Coatings Technology Research* **2004**, 1 (3).
- [112] U. T. Kreibich, F. Lohse, R. Schmid, G. Wegner,  
*Einfluß struktureller Merkmale,*  
H. Batzer (Ed.),  
*Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik,*  
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Kapitel 6, p. 587-714.

- [113] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Dekker, New York, **2002**, ISBN 0-8247-0670-6.
- [114] K. Demmler, K. Bergmann, E. Schuch, *Neue Einsichten in die Struktur von UP-Harz-Formstoffen, Kunststoffe* **1972**, 62 (12), p. 845-850.
- [115] T. Takahama, P. H. Geil, *Structural Inhomogeneities of Cured Epoxy Resins, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, 3 (6), p. 389-394.
- [116] C. Wu, J. Zuo, B. Chu, *Laser Light Scattering Studies of Epoxy Polymerization of 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether with cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride, Macromolecules* **1989**, 22 (2), p. 838-482.
- [117] M. R. VanLandingham, R. Eduljee, J. J. Gillespie, *Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies, Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71 (5), p. 699-712.
- [118] M. Giraud, T. Nguyen, X. Gu, M. R. VanLandingham, *Effects of Stoichiometry and Epoxy Molecular Mass on Wettability and Interfacial Microstructures of Amine-Cured Epoxies, Proceedings, 24th Annual Meeting of the Adhesion Society, Williamsburg, VA, Blacksburg, VA, Adhesion Society, 2001*, p. 260-262.
- [119] X. Gu, D. Raghavan, D. L. Ho, L. Sung, M. R. VanLandingham, T. Nguyen, *Nanocharacterization of surface and interface of different epoxy networks, Proceedings, Materials Research Society (MRS) Symposium, Materials Research Society, Warrendale, PA, 2002*, p. 153-158.
- [120] X. Gu, D. Martin, J. Martin, T. Nguyen, *Surface, Interface and Bulk Microstructures of Amine-cured Epoxies - An Intensive AFM Study, Proceedings, 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, Wilmington, NC, USA, 2003*, p. 507-509.
- [121] J. Chung, M. Munz, H. Sturm, *Amine-cured epoxy surface morphology and interphase with copper: an approach employing electron beam lithography and scanning force microscopy, Journal of Adhesion Science and Technology* **2005**, 19 (13-14), p. 1263-1276.
- [122] J. Chung, M. Munz, H. Sturm, *Stiffness variation in the interphase of amine-cured epoxy adjacent to copper microstructures, Surface and Interface Analysis* **2007**, 39 (7), p. 624-633.

- [123] M. Munz, H. Sturm, E. Schulz,  
*Interphase characterization via the stiffness contrast of a scanning force microscope in displacement modulation mode,*  
*Surface and Interface Analysis* **2000**, 30 (1), p. 410-414.
- [124] M. Munz, J. Chung, G. Kalinka,  
*Mapping Epoxy Interphases,*  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications,*  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 8, p. 103-124.
- [125] M. Munz, B. Cappella, H. Sturm, M. Geuss, E. Schulz,  
*Materials Contrasts and Nanolithography Techniques in Scanning Force Microscopy (SFM) and their Application to Polymers and Polymer Composites,*  
*Advances in Polymer Science* **2003**, 164, p. 87-210.
- [126] M. Munz, H. Sturm, W. Stark,  
*Mechanical gradient interphase by interdiffusion and antiplasticisation effect--study of an epoxy/thermoplastic system,*  
*Polymer* **2005**, 46 (21), p. 9097-9112.
- [127] M. Munz, H. Sturm, E. Schulz, G. Hinrichsen,  
*The scanning force microscope as a tool for the detection of local mechanical properties within the interphase of fibre reinforced polymers,*  
*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1998**, 29 (9-10), p. 1251-1259.
- [128] J. L. Racich, J. A. Koutsky,  
*Boundary Layers in Thermosets,*  
S. S. Labana (Ed.),  
*Chemistry and properties of crosslinked polymers,*  
Academic Press, New York, **1977**, ISBN 0-12-432250-3, p. 303-323.
- [129] K. Dušek, J. Plestil, S. Lednický, S. Lunak,  
*Are Cured Epoxy Resins Inhomogeneous?,*  
*Polymer* **1978**, 19 (4), p. 393-397.
- [130] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams,  
*Are Cured Thermosets Inhomogeneous?,*  
J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams (Eds.),  
*Thermosetting Polymers,*  
Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **2002**, ISBN 0-8247-0670-6, Chap. 7, p. 206-225.
- [131] B. Valeske, C. Wehlack, W. Possart, B. Schneider,  
*Simulation der IR-Spektren und Banden-Assignment der Bulkspektren von DGEBA und DETA,*  
Laborbericht, ASPG, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.

- [132] C. Wehlack,  
*Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2001**.
- [133] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli,  
*The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*,  
Academic Press, San Diego, **1991**, ISBN 0-12-451160-0.
- [134] G. Socrates,  
*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*,  
3. edn., John Wiley & Sons, Chichester, **2001**, ISBN 0-470-09307-2.
- [135] H. Günzler, M. Heise,  
*IR-Spektroskopie - Eine Einführung*,  
3. neubearbeitete Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, ISBN 3-527-28759-0.
- [136] N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau,  
*Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system*,  
*Vibrational Spectroscopy* **1996**, 12 (2), p. 237-247.
- [137] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise,  
*Near-Infrared Spectroscopy - Principles, Instruments, Applications*,  
1. edn., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, ISBN 3-527-30149-6.
- [138] A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch,  
*Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where Is the True Sample Surface?*,  
*Macromolecules* **2001**, 34 (12), p. 4159-4165.
- [139] L. Chane-Yene,  
*Chemische und morphologische Untersuchung an der Interphase EP-Metall*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.
- [140] B. Jähne,  
*Digitale Bildverarbeitung*,  
5. überarb. und erw. Aufl., Springer, Berlin, **2002**.
- [141] Gonzalez.R.C., R. E. Woods,  
*Digital Image Processing*,  
3rd revised edn., Addison-Wesley, Reading, Mass., **1992**.
- [142] *NI Vision Concepts Manual*,  
National Instruments, **2005**.

- [143] W. Niblack,  
*An introduction to digital image processing*,  
Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., **1986**.
- [144] L. C. Struik,  
*Physical aging in amorphous polymers and other materials*,  
Elsevier, Amsterdam, **1978**, ISBN 0-444-41655-2.
- [145] B. Wang, W. Gong, W. H. Liu, Z. F. Wang, N. Qi, X. W. Li, M. J. Liu, S. J. Li,  
*Influence of physical aging and side group on the free volume of epoxy resins probed by positron*,  
*Polymer* **2003**, *44* (14), p. 4047-4052.
- [146] R. N. Haward,  
*The physics of glassy polymers*,  
2. edn., Chapman & Hall, London, **1997**, ISBN 0-412-62460-5.
- [147] Y. Calventus, S. Montserrat, J. M. Hutchinson,  
*Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine*,  
*Polymer* **2001**, *42* (16), p. 7081-7093.
- [148] W. D. Cook, M. Mehrabi, G. H. Edward,  
*Ageing and yielding in model epoxy thermosets*,  
*Polymer* **2002**, *40* (5), p. 1209-1218.
- [149] S. L. Maddox, J. K. Gillham,  
*Isothermal physical aging of a fully cured epoxy-amine thermosetting system*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64* (1), p. 55-67.
- [150] I. M. Hodge,  
*Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 4. Comparison of five polymers*,  
*Macromolecules* **1983**, *16* (6), p. 898-902.
- [151] J. J. Tribone, J. M. O'Reilly, J. Greener,  
*Analysis of enthalpy relaxation in poly(methyl methacrylate): effects of tacticity, deuteration, and thermal history*,  
*Macromolecules* **1986**, *19* (6), p. 1732-1739.
- [152] U. T. Kreibich, R. Schmid,  
*Inhomogeneities in epoxy resin networks*,  
*J Polym Sci Polym Symp* **1975** (53), p. 177-185.
- [153] H. Neurohr,  
*Molekulare Dynamik in dünnen Polymerschichten auf Metallen: Vernetzung, Netzwerkzustand und Alterung*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2006**.

- [154] G. A. Luoma, R. D. Rowland,  
*Environmental Degradation of an Epoxy Resin Matrix*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32 (7), p. 5777-5790.
- [155] L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, C. Ramírez,  
*Decomposition behavior of epoxy-resin systems cured by diamines*,  
*European Polymer Journal* **2000**, 36 (6), p. 1231-1240.
- [156] X. Buch, M. E. R. Shanahan,  
*Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive*,  
*Polymer Degradation and Stability* **2000**, 68 (3), p. 103-411.
- [157] Q. Yang, G. Xian, V. M. Karbhari,  
*Hygrothermal ageing of an epoxy adhesive used in FRP strengthening of concrete*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107 (4), p. 2607-2617.
- [158] H. G. O. Becker,  
*Organikum*,  
20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, **1996**, ISBN 3-335-00492-2.
- [159] J. Lange, B. Nicolas, J. Galy, J.-F. Gerard,  
*Influence of structure and chemical composition on oxygen permeability of cross-linked epoxy-amine coatings*,  
*Polymer* **2002**, 43 (22), p. 5985-5994.
- [160] C. Damian, E. Espuche, M. Escoubes,  
*Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks*,  
*Polymer Degradation and Stability* **2001**, 72 (3), p. 447-458.
- [161] V. Bellenger, J. Verdu,  
*Oxidative skeleton breaking in epoxy-amine networks*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 30 (1), p. 363-374.
- [162] X. Colin, C. Marais, J. Verdu,  
*A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy*,  
*Polymer Testing* **2001**, 20 (7), p. 795-803.
- [163] X. Buch, M. E. R. Shanahan,  
*Influence of the Gaseous Environment on the Thermal Degradation of a Structural Epoxy Adhesive*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76, p. 987-992.
- [164] G. Zhang, W. G. Pitt, S. R. Goates, N. L. Owen,  
*Studies on oxidative photodegradation of epoxy resins by IR-ATR spectroscopy*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54 (4), p. 419-427.

- [165] L. Monney, C. Dubois, A. Chambaudet,  
*Evolution of the thin photo-oxidation layer of an epoxy matrix during artificial photo-ageing,*  
*Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, 273, p. 6-11.
- [166] C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart,  
*New aspects of aging in epoxy networks. I. Thermal aging,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91 (1), p. 361-368.
- [167] D. Fata, W. Possart,  
*Aging behavior of a hot-cured epoxy system,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99 (5), p. 2726-2736.
- [168] K. A. Simmons, K. I. Jacob, W. S. Johnson,  
*Aging characterization of advanced polymer systems,*  
*Journal of Adhesion* **2003**, 79 (12), p. 1183-1205.
- [169] A. Rivaton, L. Moreau, J. L. Gardette,  
*Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths - I. Identification of the photoproducts,*  
*Polymer Degradation and Stability* **1997**, 58 (3), p. 321-332.
- [170] A. Rivaton, L. Moreau, J. L. Gardette,  
*Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths - II. Mechanisms of formation of photoproducts,*  
*Polymer Degradation and Stability* **1997**, 58 (3), p. 333-339.
- [171] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J. C. M. de Bruijn,  
*Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects,*  
*Journal of Materials Science* **1994**, 29 (3), p. 569-583.
- [172] X. Colin, C. Marais, J. Verdu,  
*Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins,*  
*Polymer Degradation and Stability* **2002**, 78 (3), p. 545-553.
- [173] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, J. L. Gardette,  
*Study of the degradation of an epoxy/amine resin, I photo- and thermo-chemical mechanisms,*  
*Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206 (5), p. 575-584.
- [174] I. D. Skrypnyk, H. D. Hoekstra, J. L. Spoormaker,  
*Modeling of localized degradation in polymers under stress,*  
*Polymer Degradation and Stability* **1998**, 60 (1), p. 21-31.
- [175] H. R. Christen,  
*Grundlagen der organischen Chemie,*  
5. Auflage, Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer, Frankfurt a.M., Aarau, **1982**.

- [176] H. Metzger,  
*Oxime*,  
E. Müller (Ed.),  
*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band XI/1: Stickstoffverbindungen II*,  
4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1957**.
- [177] H. P. Latscha, H. A. Klein,  
*Organische Chemie - Chemie-Basiswissen II*,  
4. Auflage, Springer, Berlin, **1997**, ISBN 3-540-42941-7.
- [178] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein,  
*Organische Chemie - Chemie-Basiswissen II*,  
5, Springer, Berlin, **2002**, ISBN 3-540-42941-7.
- [179] H. Freytag, F. Möller, G. Pieper, H. Söll,  
*Umwandlung von Aminen*,  
E. Müller (Ed.),  
*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band XI/2: Stickstoffverbindungen II*,  
4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1957**.
- [180] H. G. O. Becker,  
*Organikum*,  
17., durchgesehene Auflage, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.
- [181] R. T. Morrison, R. N. Boyd,  
*Lehrbuch der organischen Chemie*,  
5. Auflage, VCH, Weinheim, **1986**.
- [182] J. Crank,  
*Diffusion in polymers*,  
Acad. Pr., London, **1968**, ISBN 0-12-197050-7.
- [183] V. Sauvant-Moynot, N. Gimenez, H. Sautereau,  
*Hydrolytic ageing of syntactic foams for thermal insulation in deep water: degradation mechanisms and water uptake model*,  
*Journal of Materials Science* **2006**, 41 (13), p. 4047-4054.
- [184] C. Carfagna, P. Mastronardi, L. Nicolais,  
*Hygrothermal ageing of epoxy based coatings*,  
*Journal of Materials Science* **1982**, 17 (8), p. 2239-2244.
- [185] B. De'Nève, M. E. R. Shanahan,  
*Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra*,  
*Polymer* **1993**, 34 (24), p. 5099-5105.



- [186] B. De'Nève, M. E. R. Shanahan,  
*Effects of humidity on an epoxy adhesive,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **1992**, 12 (3), p. 191-196.
- [187] M. P. Zanni-Deffarges, M. E. R. Shanahan,  
*Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **1995**, 15 (3), p. 137-142.
- [188] D. M. Brewis, J. Comyn, A. K. Raval, A. J. Kinloch,  
*The effect of humidity on the durability of aluminium-epoxide joints,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **1990**, 10 (4), p. 247-253.
- [189] L. Núñez, M. Villanueva, F. Fraga, M. R. Núñez,  
*Influence of water absorption on the mechanical properties of a DGEBA (n = 0)/1, 2 DCH epoxy system,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74 (2), p. 353-358.
- [190] R. J. Morgan, J. O'Neal,  
*Microscopic flow and failure processes in polymer glasses,*  
*Polymer Engineering & Science* **1978**, 18 (14), p. 1081-1086.
- [191] K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman,  
*Hygrothermal aging of rubber modified and mineral filled dicyandiamide cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin. I. Diffusion behavior,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 82 (14), p. 3468-3476.
- [192] L. T. D. Gupta,  
*The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 30 (11), p. 4467-4493.
- [193] Siddaramaiah, S. V. Suresh, V. B. Atul, D. Srinivas, S. Girish,  
*Effect of aggressive environments on composite properties,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73 (5), p. 795-799.
- [194] M. G. McMaster, D. S. Soane,  
*Water Sorption in Epoxy Thin-Films,*  
*Ieee Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology* **1989**, 12 (3), p. 373-386.
- [195] G. Xian, V. M. Karbhari,  
*DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104 (2), p. 1084-1094.
- [196] J. Mijovic, H. Zhang,  
*Molecular Dynamics Simulation Study of Motions and Interactions of Water in a*

- Polymer Network*,  
*Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (8), p. 2557-2563.
- [197] J. Mijovic, H. Zhang,  
*Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, FTIR, and molecular simulations*,  
*Macromolecules* **2003**, 36 (4), p. 1279-1288.
- [198] R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. McEwan, E. A. Pollock, D. Hayward, P. Johncock,  
*Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets*,  
*Polymer International* **1996**, 39 (4), p. 275-288.
- [199] J. Zhou, J. P. Lucas,  
*Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*,  
*Polymer* **1999**, 40 (20), p. 5505-5512.
- [200] G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan,  
*Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69 (2), p. 363-369.
- [201] J. Zhou, J. P. Lucas,  
*Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature*,  
*Polymer* **1999**, 40 (20), p. 5513-5522.
- [202] C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart,  
*New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91 (1), p. 369-377.
- [203] J. R. M. d'Almeida, G. W. d. Menezes, S. N. Monteiro,  
*Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions*,  
*Materials Research* **2003**, 6, p. 415-420.
- [204] K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman,  
*Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 82 (14), p. 3477-3485.
- [205] A. Raveh, D. Marouani, R. Ydgar, J. E. Klemberg-sapieha, A. Bettelheim,  
*Aging Effects of Epoxy Resin on Joining of Aluminum Plates*,  
*The Journal of Adhesion* **1991**, 36 (2), p. 109-124.
- [206] R. A. Pethrick, S. B. Joshi, D. Hayward, Z. C. Li, S. Halliday, W. M. Banks, R. Gilmore, L. W. Yates,  
*Application of dielectric analysis to the study of ageing in adhesive bonded structures*,

- Proceedings, *Materials Research Society Symposium*, Warrendale, PA, USA, MRS, **1998**, p. 69-74.
- [207] F. Möller,  
E. Müller (Ed.),  
*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band XI/1: Stickstoffverbindungen II*,  
4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1957**, p. 311-328.
- [208] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, P. O. Bussière, J. L. Gardette,  
*Study of the degradation of an epoxy/amine resin, 2 kinetics and depth-profiles*,  
*Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206 (5), p. 585-591.
- [209] J. K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, D. Rouxel,  
*Mechanical Interphases in Epoxies as seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy*,  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications*,  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 9, p. 125-142.
- [210] P. Y. Bruice,  
*Organische Chemie*,  
Pearson Studium, München, **2007**, ISBN 3-8273-7190-2.
- [211] J. H. Dao,  
*Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102 (5), p. 4291-4303.
- [212] J. H. Dao,  
*Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. II. Chemistry of thermal aging in a structural composite*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102 (4), p. 3221-3232.
- [213] G. W. Critchlow, D. M. Brewis,  
*Review of surface pretreatments for aluminium alloys*,  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **1996**, 16 (4), p. 255-275.
- [214] F. Elbing, N. Anagreh, L. Dorn, E. Uhlmann,  
*Dry ice blasting as pretreatment of aluminum surfaces to improve the adhesive strength of aluminum bonding joints*,  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2003**, 23 (1), p. 69-79.
- [215] N. Fin, H. Dodiuk, A. E. Yaniv, L. Drori,  
*Oxide treatments of Al 2024 for adhesive bonding- surface characterization*,  
*Applied Surface Science* **1987**, 28 (1), p. 11-33.

- [216] G. W. Critchlow, K. A. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, F. Andrews,  
*Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, 26 (6), p. 419-453.
- [217] K. A. Yendall, G. W. Critchlow,  
*Novel methods, incorporating pre- and post-anodising steps, for the replacement of the Bengough-Stuart chromic acid anodising process in structural bonding applications,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, 29 (5), p. 503-508.
- [218] M.-G. Barthés-Labrousse,  
*Adhesion Mechanisms at Amine-Cured Epoxy/Aluminium Interfaces,*  
*Journal of Adhesion* **1996**, 57 (1-4), p. 65-75.
- [219] S. Affrossman, N. M. D. Brown, R. A. Pethrick, V. K. Sharma, R. J. Turner,  
*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopic Studies of Adsorption of a Simulated Epoxy Resin,*  
*Applications of Surface Science* **1983**, 16 (3-4), p. 469-473.
- [220] F. J. Boerio, S. L. Chen,  
*Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy and Ellipsometry of Epoxy Films on Metals,*  
*Applied Spectroscopy* **1979**, 33 (2), p. 121-126.
- [221] B. Bengu, F. J. Boerio,  
*Interaction of epoxy/dicyandiamide adhesives with metal substrates,*  
*Journal of Adhesion* **2006**, 82 (12), p. 1133-1155.
- [222] N. M. D. Brown, R. J. Turner, S. Affrossman, I. R. Dunkin, R. A. Pethrick, C. J. Shields,  
*Adsorption of a simulated epoxy resin fragment: IETS and matrix isolation i.r. study of an adduct of n-propylamine and 1,2-epoxy butane,*  
*Spectrochimica Acta* **1985**, 40B (5/6), p. 847-851.
- [223] F. Gaillard, M. Romand, D. Verchere, H. Hoquaux,  
*Zinc coated steel/epoxy adhesive systems: investigation of the interfacial zone by FTIR spectroscopy,*  
*Journal of Adhesion* **1994**, 46 (1-4), p. 227-241.
- [224] H. Bolouri, R. A. Pethrick, S. Affrossman,  
*Bonding of a Simulated Epoxy Resin to Aluminium Surfaces Studied by XPS,*  
*Applications of Surface Science* **1983**, 17 (2), p. 231-240.
- [225] J. A. Kelber, R. K. Brow,  
*Model epoxy/metal-oxide chemical interactions: diethanolamine on oxidized copper and aluminium,*  
*Applied Surface Science* **1992**, 59 (3-4), p. 273-280.

- [226] J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, D. Gorse,  
*The nature of the surface acidity of anodised titanium: an XPS study using 1,2-diaminoethane,*  
*Applied Surface Science* **1996**, 99 (4), p. 335-343.
- [227] R. Wilken, S. Dieckhoff,  
*Reactive Interactions between Native Aluminium Surfaces and Epoxy Based Adhesives,*  
Proceedings, 6<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2002 and 8<sup>th</sup> International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '02, The Institute of Materials UK, IOM Communications, Glasgow, Great Britain, **2002**, p. 117-118.
- [228] D. Mercier, J. C. Rouchaud, M.-G. Barthés-Labrousse,  
*Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases,*  
*Applied Surface Science* **2008**, 254 (20), p. 6495-6503.
- [229] C. Fauquet, P. Dubot, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, M. Rei Vilar, M. Villatte,  
*Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces,*  
*Applied Surface Science* **1994**, 81 (4), p. 435-441.
- [230] S. Affrossman, S. M. MacDonald,  
*The Adsorption of a Model Epoxy-Resin, N-Propyl-2-Hydroxybutylamine, on Aluminium Surface Studied by Static Secondary Ion Mass-Spectroscopy,*  
*Langmuir* **1994**, 10 (7), p. 2257-2261.
- [231] S. E. Wentworth, P. R. Bergquist, M. S. Sennett, J. L. Mead, W. X. Zukas,  
*Recent Investigations of Adherent Surface Effects on Adhesive Cure Chemistry,*  
Proceedings, Adhesion '93, Fifth International Conference, Institute of Materials, University of York, York, UK, **1993**, p. 6-13.
- [232] W. Brockmann, O.-D. Hennemann, H. Kollek, C. Matz,  
*Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction,*  
*International Journal of Adhesion & Adhesives* **1986**, 6 (3), p. 115-143.
- [233] R. G. Dillingham, F. J. Boerio,  
*Interphase Composition in Aluminum/Epoxy Adhesive Joints,*  
*Journal of Adhesion* **1987**, 24 (2-4), p. 315-335.
- [234] A. A. Roche, J. Guillemenet,  
*Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates,*  
*Thin Solid Films* **1999**, 342 (1-2), p. 52-60.
- [235] J. Bouchet, A. A. Roche, P. Hamelin,  
*Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings ap-*

- plied onto 5754 aluminium alloy,*  
*Thin Solid Films* **1999**, 355-356, p. 270-276.
- [236] J. Bouchet, A. A. Roche, E. Jacquelin,  
*Determination of residual stresses in coated metallic substrates,*  
*Journal of Adhesion Science and Technology* **2001**, 15 (3), p. 321-343.
- [237] S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, V. Massardier,  
*Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mix-*  
*tures are applied onto metallic substrates,*  
*Polymer* **2001**, 42 (14), p. 6271-6282.
- [238] A. A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine,  
*Formation of epoxy-diamine/metal interphases,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002**, 22 (6), p. 431-441.
- [239] J. Bouchet, A. A. Roche,  
*The formation of epoxy/metal interphases: mechanisms and their role in practical*  
*adhesion,*  
*Journal of Adhesion* **2002**, 78, p. 799-830.
- [240] C. Bockenheimer, B. Valeske, W. Possart,  
*Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002**, 22 (5), p. 349-356.
- [241] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, Y. Baziard,  
*Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases: Part I: Thermal and thermo-*  
*mechanical behaviour,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, 26 (6), p. 391-399.
- [242] J. L. M. R. J. C. Hamid Bourahla,  
*Influence de l'epaisseur de l'adhésif et du vieillissement sur les propriétés méca-*  
*niques dynamiques d'un assemblage: Adhésif structural/acier inoxydable,*  
*Angewandte Makromolekulare Chemie* **1990**, 178 (1), p. 47-62.
- [243] M. Aufray, A. A. Roche,  
*Properties of the Interphase Epoxy-Amine/Metal: Influences from the Nature of the*  
*Amine and the Metal,*  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications,*  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 7, p. 89-102.
- [244] M. Aufray, A. A. Roche,  
*Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal forma-*  
*tion,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2007**, 27 (5), p. 387-393.

- [245] J. Comyn, C. C. Horley, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, J. L. Tegg,  
*The Application of Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy to Epoxide Adhesives*,  
*Journal of Adhesion* **1981**, 12 (3), p. 171-188.
- [246] S. G. Hong, F. J. Boerio,  
*Effect of Silanes on the Interfacial Compositions of Epoxy/metal Adhesive Bonds: XPS and RAIR Analyses*,  
*Surface and Interface Analysis* **1994**, 21 (9), p. 650-658.
- [247] S. G. Hong, F. J. Boerio,  
*Assimilation of oil from metal surfaces by epoxy adhesives: XPS and ATR analyses*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 55 (3), p. 437-449.
- [248] K. Nakamae, E. Nishino, X. Airu, S. Asaoka,  
*Localization of the curing agent at an epoxy resin/oxidized aluminium interface*,  
*International Journal of Adhesion & Adhesives* **1995**, 15 (1), p. 15-20.
- [249] D. Arayasantiparb, S. McKnight, M. Libera,  
*Compositional variation within the epoxy/adherend interphase*,  
*Journal of Adhesion Science and Technology* **2001**, 15 (12), p. 1463-1484.
- [250] G. R. Palmese, R. L. McCullough,  
*Kinetic and Thermodynamic Considerations Regarding Interphase Formation in Thermosetting Composite Systems*,  
*The Journal of Adhesion* **1994**, 44 (1), p. 29-49.
- [251] W. X. Zukas, K. J. Craven, S. E. Wentworth,  
*Model Adherend Surface Effects on Epoxy Cure Reactions*,  
*Journal of Adhesion* **1990**, 33 (1&2), p. 89-105.
- [252] J. Nigro, H. Ishida,  
*Cure behavior of very thin epoxy resin films on steel*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 38 (12), p. 2191-2204.
- [253] D. Verchere, H. Hocquaux, T. Marquais, F. Gaillard,  
*The interfacial zone between a hot-dip galvanized steel and epoxy resin adhesives*,  
Proceedings, 1<sup>st</sup> European Adhesion Conference EURADH '92, Karlsruhe, Germany, The Institute of Materials UK, IOM Communications, Glasgow, Great Britain, **1992**, p. 488-495.
- [254] I. Hamerton, B. J. Howlin, P. Jepson,  
*Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins*,  
*Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 224 (1-2), p. 67-85.
- [255] H. Kollek,  
*Carbonsäureamide und Polyamine in der analytischen Chemie von Übergangsmetallen*

*tallen*,  
Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, **1974**.

- [256] M. Aufray, A. A. Roche,  
*Residual stresses and practical adhesion: Effect of organo-metallic complex formation and crystallization*,  
*Journal of Adhesion Science and Technology* **2006**, 20 (16), p. 1889-1903.
- [257] M. Aufray, A. A. Roche,  
*Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases*,  
*Applied Surface Science* **2008**, 254 (7), p. 1936-1941.
- [258] S. Bentadjine, A. A. Roche, J. Bouchet,  
*Epoxy - diamine adhesives on metals: The interphase formation and characterization*,  
K. L. Mittal (Ed.),  
*Adhesion Aspects of Thin Films*,  
, **2001**, p. 239-260.
- [259] J. Bouchet, A. A. Roche, E. Jacquelin, G. W. Scherer,  
*Practical adhesion of organic coatings to metals: The role of the interphase and its residual stresses*,  
K. L. Mittal (Ed.),  
*Adhesion Aspects of Thin Films, Vol. 1*,  
Brill Academic Publishers, Leiden (The Netherlands), **2001**, ISBN 90-6764-338-6,  
p. 217-237.
- [260] S. Devasahayam,  
*Interfacial toughness in polymer-layered laminar composites*,  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (20), p. 3822-3835.
- [261] S. N. Goyanes, F. Saavedra, A. J. Roncaglia, G. H. Rubiolo,  
*Variation in physical and mechanical properties with coating thickness in epoxy-diamine-aluminum system*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 98 (2), p. 891-895.
- [262] J.-K. Kim, A. Hodzic,  
*Nanoscale characterisation of thickness and properties of interphase in polymer matrix composites*,  
*Journal of Adhesion* **2003**, 79 (4), p. 383-414.
- [263] B. Schneider,  
*Untersuchung von Adhäsiv/Substrat-Grenzbereichen mit Infrarot-Spektroskopie und Molecular Modelling*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.



- [264] S. Dieckhoff, W. Brockmann, F. Faupel, W. Possart, J. K. Krüger,  
*Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen*,  
Abschlußbericht, BMBF-Projekt 03D0074, TIB Hannover, **2004**.
- [265] M. Aufray, A. A. Roche,  
*Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases*,  
*Applied Surface Science* **2008**, 254 (7), p. 1936-1941.
- [266] C. Wehlack,  
*Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethan-Schichten auf Metallen*,  
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2007**.
- [267] A.-J. Karst,  
*Metalleinfluss auf die Monomere und auf die Vernetzung des DGEBA-DETA-Systems*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [268] S. G. Prolongo, G. del Rosario, A. Urena,  
*Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins*,  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, 26 (3), p. 125-132.
- [269] B. J. Love, P. F. Packman,  
*The contributions of morphological and surface chemical modifications to the elevated-temperature ageing of copper-epoxy interfaces*,  
*Journal of Materials Science* **1998**, 33 (5), p. 1359-1367.
- [270] C. Spadaro, C. Dispenza, C. Sunseri,  
*The influence of the nature of the surface oxide on the adhesive fracture energy of aluminium-bonded joints as measured by T-peel tests*,  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2008**, 28 (4-5), p. 211-221.
- [271] J. van den Brand, S. Van Gils, H. Terryn, V. G. M. Sivel, J. H. W. de Wit,  
*Changes in epoxy-coated aluminium due to exposure to water*,  
*Progress in Organic Coatings* **2004**, 51 (4), p. 351-364.
- [272] T. Nguyen, J. W. Martin,  
*Modes and mechanisms of degradation of epoxy-coated reinforcing steel in an marine environment*,  
C. Sjöström (Ed.),  
*Durability of building materials and components 7*,  
Spon, London, **1996**, ISBN 0-419-20690-6, Chap. 51, p. 491-502.
- [273] R. P. Digby, D. E. Packham,  
*Pretreatment of aluminium: topography, surface chemistry and adhesive bond durability*,  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **1995**, 15 (2), p. 61-71.

- [274] B. B. Johnsen, F. Lapique, A. Bjorgum,  
*The durability of bonded aluminium joints: a comparison of AC and DC anodising pretreatments,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2004**, 24 (2), p. 153-161.
- [275] A. Rider, P. Chalkley,  
*Durability of an off-optimum cured aluminium joint,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2004**, 24 (2), p. 95-106.
- [276] P. R. Underhill, D. L. Duquesnay,  
*The role of corrosion/oxidation in the failure of aluminum adhesive joints under hot, wet conditions,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, 26 (1-2), p. 88-93.
- [277] D. R. Lefebvre, B. K. Ahn, D. A. Dillard, J. G. Dillard,  
*The effect of surface treatments on interfacial fatigue crack initiation in aluminum/epoxy bonds,*  
*International Journal of Fracture* **2002**, 114 (2), p. 191-202.
- [278] J. K. Jethwa, A. J. Kinloch,  
*The Fatigue and Durability Behaviour of Automotive Adhesives. Part I: Fracture Mechanics Tests,*  
*The Journal of Adhesion* **1997**, 61 (1), p. 71-95.
- [279] R. A. Dickie, L. P. Haack, J. K. Jethwa, A. J. Kinloch, J. F. Watts,  
*The Fatigue and Durability Behaviour of Automotive Adhesives. Part II: Failure Mechanisms,*  
*The Journal of Adhesion* **1998**, 66 (1), p. 1-37.
- [280] A. J. Kinloch, M. S. G. Little, J. F. Watts,  
*The role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints,*  
*Acta Materialia* **2000**, 48 (18-19), p. 4543-4553.
- [281] D. J. Bland, A. J. Kinloch, V. Stolojan, J. F. Watts,  
*Failure mechanisms in adhesively bonded aluminium: an XPS and PEELS study,*  
*Surface and Interface Analysis* **2008**, 40 (3-4), p. 128-131.
- [282] H. Y. Lee, G. S. Park,  
*Failure paths at copper-base leadframe/epoxy molding compound interfaces,*  
*Journal of Materials Science* **2002**, 37 (19), p. 4247-4257.
- [283] J. F. Watts, J. E. Castle,  
*The application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion,*  
*Journal of Materials Science* **1984**, 19 (7), p. 2259-2272.
- [284] A. Rattana, M. L. Abel, J. F. Watts,  
*Degradation of interfacial chemistry of epoxy/silane/aluminium interfaces as a re-*

- sult of aqueous attack,*  
*Journal of Adhesion* **2005**, 81 (9), p. 963-988.
- [285] J. D. Venables,  
*Adhesion and durability of metal-polymer bonds,*  
*Journal of Materials Science* **1984**, 19 (8), p. 2431-2453.
- [286] B. De Neve, M. Delamar, T. T. Nguyen, M. E. R. Shanahan,  
*Failure mode and ageing of steel/epoxy joints,*  
*Applied Surface Science* **1998**, 134 (1-4), p. 202-212.
- [287] G. Klimow, N. Fink, G. Grundmeier,  
*Electrochemical studies of the inhibition of the cathodic delamination of organically coated galvanised steel by thin conversion films,*  
*Electrochimica Acta* **2007**, 53 (3), p. 1290-1299.
- [288] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier,  
*In situ infrared spectroscopic and scanning Kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces,*  
*Electrochimica Acta* **2006**, 51 (16), p. 3303-3315.
- [289] R. Vlasak, I. Klueppel, G. Grundmeier,  
*Combined EIS and FTIR-ATR study of water uptake and diffusion in polymer films on semiconducting electrodes,*  
*Electrochimica Acta* **2007**, 52 (28), p. 8075-8080.
- [290] D. L. Allara, C. W. White, R. L. Meek, T. H. Briggs,  
*Mechanism of Oxidation at a Copper-Polyethylene Interface. II. Penetration of Copper Ions in the Polyethylene Matrix,*  
*Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1976**, 14, p. 93-104.
- [291] S. G. Hong, T. C. Wang,  
*Effect of Copper Oxides on the Thermal Oxidative Degradation of the Epoxy Resin,*  
*Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 52 (9), p. 1339-1351.
- [292] S. G. Hong,  
*Infrared study of the catalytic degradation of a commercial epoxy adhesive on metal surfaces,*  
*Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, 215 (1), p. 161-173.
- [293] S. G. Hong,  
*The thermal-oxidative degradation of an epoxy adhesive on metal substrates: XPS and RAI analyses,*  
*Polymer Degradation and Stability* **1995**, 48 (2), p. 211-218.
- [294] M. Gundjian, K. C. Cole,  
*Effect of Copper on the Curing and Structure of a DICY-Containing Epoxy Compo-*

- site System*,  
*Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 75, p. 1458-1473.
- [295] G. Xiaohong, X. Gi,  
*Effect of metal ions on self reinforcement of metal/adhesive interphase by gamma-aminopropyltriethoxysilane*,  
*Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, 245 (1), p. 37-47.
- [296] F. M. Mirabella,  
*Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*,  
John Wiley & Sons, New York, **1998**, ISBN 0-471-12359-5.
- [297] N. P. G. Roeges,  
*A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*,  
John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, ISBN 0-471-93998-6.
- [298] B. Smith,  
*Infrared Spectral Interpretation - A Systematic Approach*,  
CRC Press, Boca Raton, **1999**, ISBN 0-8493-2463-7.
- [299] O. Stenzel,  
*Das Dünnschichtspektrum*,  
1. Auflage, Akademie Verlag, **Berlin**, **1996**, ISBN 3-05-501728-5.
- [300] N. J. Harrick,  
*Internal Reflection Spectroscopy*,  
Wiley, New York, **1967**.
- [301] J. M. Chalmers, N. J. Everall, M. D. Schaeberle, I. W. Levin, E. Neil Lewis, L. H. Kidder, J. Wilson, R. Crocombe,  
*FT-IR imaging of polymers: an industrial appraisal*,  
*Vibrational Spectroscopy* **2002**, 30 (1), p. 43-52.
- [302] R. Bhargava, B. G. Wall, J. L. Koenig,  
*Comparison of the FT-IR mapping and imaging techniques applied to polymeric systems*,  
*Applied Spectroscopy* **2000**, 54 (4), p. 470-479.
- [303] A. A. Stolov, D. A. Simoff,  
*Application of micro-attenuated total reflectance infrared spectroscopy to quantitative analysis of optical fiber coatings: Effects of optical contact*,  
*Applied Spectroscopy* **2006**, 60 (1), p. 29-38.
- [304] C. Wehlack, W. Possart,  
*Characterization of the epoxy-metal interphase: FTIR-ERAS and spectra calculation for ultra-thin films*,  
*Macromolecular Symposium* **2004**, 205 (1), p. 251-261.

- [305] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky,  
*Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*,  
Wiley Interscience, New Jersey, **2003**, ISBN 0-471-35404-X.
- [306] C. Petersen,  
*Lichtmikroskopische und IR-spektroskopische Untersuchung von dünnen Epoxid-  
schichten auf Metallen*,  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2002**.
- [307] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz,  
*Scanning Probe Microscopy - the Lab on a Tip*,  
Springer, Berlin, **2003**, ISBN 3540431802.
- [308] G. Bar, R. Brandsch, M. H. Whangbo,  
*Effect of viscoelastic properties of polymers on the phase shift in tapping mode  
atomic force microscopy*,  
*Langmuir* **1998**, 14 (26), p. 7343-7347.
- [309] G. Bar, R. Brandsch, M. Bruch, L. Delineau, M.-H. Whangbo,  
*Examination of the relationship between phase shift and energy dissipation in tap-  
ping mode atomic force microscopy by frequency-sweep and force-probe measure-  
ments*,  
*Surface Science* **2000**, 444 (1-3), p. L11-L16ff.
- [310] D. Raghavan, M. VanLandingham, X. Gu, T. Nguyen,  
*Characterization of heterogeneous regions in polymer systems using tapping mode  
and force mode atomic force microscopy*,  
*Langmuir* **2000**, 16 (24), p. 9448-9459.
- [311] D. Raghavan, X. Gu, T. Nguyen, M. VanLandingham, A. Karim,  
*Mapping polymer heterogeneity using atomic force microscopy phase imaging and  
nanoscale indentation*,  
*Macromolecules* **2000**, 33 (7), p. 2573-2583.
- [312] J. B. Pethica, R. Hutchings, W. C. Oliver,  
*Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm*,  
*Philosophical Magazine A* **1983**, 48 (4), p. 593-606.
- [313] A. C. Fischer-Cripps,  
*Nanoindentation*,  
Springer, New York, **2004**, ISBN 0-387-22045-3.
- [314] W. C. Oliver, G. M. Pharr,  
*Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and  
displacement sensing indentation experiments*,  
*Journal of Materials Research* **1992**, 7 (6), p. 1564-1580.

- [315] W. C. Oliver, G. M. Pharr,  
*Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,*  
*Journal of Materials Research* **2004**, 19 (1), p. 3-20.
- [316] V. Stolojan,  
*Scanning Transmission Electron Microscopy: A Tool for Biology and Materials Science,*  
*Microscopy and Analysis* **2008**, 22 (4), p. 15-18.

## 9 Anhang

### 9.1 Methodik

#### 9.1.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist ein etabliertes Analyseverfahren der Chemie zur Substanzidentifikation, zur Verfolgung von chemischen Veränderungen und zur Strukturaufklärung, die insbesondere für organische Substanzen und Polymere weite Anwendung findet [20, 70, 135, 296]. Sie beruht darauf, dass Moleküle durch elektromagnetische Wellen bestimmter Wellenlängen  $\lambda$  bzw. Wellenzahlen<sup>45</sup>  $\tilde{\nu}$  im infraroten Bereich zu Schwingungen angeregt werden und dabei Strahlung absorbieren. Dies führt zu Banden im Absorptionsspektrum, das für eine Substanz charakteristisch ist. IR-aktiv sind nur Schwingungsübergänge, bei denen sich das Dipolmoment im Molekül ändert. Werden größere Bereiche des Moleküls angeregt, spricht man von „Gerüstschwingungen“, die in ihrer Gesamtheit oft typisch für eine bekannte Substanz sind („Fingerprint“-Bereich), einzeln jedoch keine Substanzidentifikation ermöglichen. Ist eine Schwingung dagegen auf wenige Atome lokalisiert, ist es möglich, die zugehörige Bande einer bestimmten Molekülgruppe zuzuordnen. Solche Zuordnungen sind in umfangreichen Bandenkatalogen gesammelt [133, 134, 297, 298], mit deren Hilfe auch die Identifikation unbekannter Stoffe gelingt.

Üblicherweise wird zur IR-Spektroskopie Licht des mittleren Infrarots eingesetzt (MIR,  $\tilde{\nu}$ : 4000  $\text{cm}^{-1}$  – 400  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda$ : 2,5  $\mu\text{m}$  – 25  $\mu\text{m}$ ). Hier werden Grundschnwingungen der Moleküle angeregt, nämlich Streckschwingungen („ $\nu$ “) und Deformationsschwingungen („ $\delta$ “). Daneben gewinnt das nahe Infrarot zwischen dem sichtbaren Licht und dem klassischen mittleren Infrarot zunehmend an Bedeutung (NIR,  $\tilde{\nu}$ : 12500  $\text{cm}^{-1}$  - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda$ : 0,8  $\mu\text{m}$  - 2,5  $\mu\text{m}$ ). Im NIR treten vor allem Obertöne der Grundschnwingungen und Kombinationsschnwingungen auf, die eine zehnfach bis hundertfach geringere Intensität als die Absorptionen der entsprechenden Grundschnwingungen im MIR aufweisen [137]. Dennoch sind NIR-Messungen gerade für Polymere interessant, da Schnwingungen von C-H-, O-H- und N-H-Gruppen im NIR oftmals unterschieden werden können, auch wenn sich ihre Grundschnwingungen im MIR überlagern.

Heute werden überwiegend Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskope (FTIR) verwendet, bei denen das Licht von der Lichtquelle zunächst durch ein Michelson-Interferometer läuft, bevor es mit der Probe wechselwirkt und schließlich auf den Detektor fällt. Dort wird das Interferogramm registriert, das per Fourier-Transformation in das Einkanalspektrum der

---

<sup>45</sup> In der IR-Spektroskopie wird in der Regel die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  statt der Wellenlänge  $\lambda$ , der Frequenz  $\nu$  oder der Energie  $E$  angegeben. Mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  gilt:  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{h \cdot c}$

Probe umgewandelt wird. Dieses wird allerdings nicht nur durch die Absorption in der Probe und die optische Messsituation, sondern auch durch den Aufbau des Messgeräts bestimmt, insbesondere durch die Charakteristiken der Strahlungsquelle und des Detektors sowie die Atmosphärenzusammensetzung und optische Teile (Spiegel, Fenster) im Strahlengang des Spektrometers. Deshalb wird zusätzlich eine Referenzmessung benötigt, die unter den gleichen Messbedingungen, aber ohne Probe (oder mit geeigneter Referenz) durchgeführt wird. Durch Division des Einkanalspektrums der Probe durch das der Referenz erhält man das Probenspektrum. Es hängt damit nicht mehr vom Messgerät ab, sondern nur noch von der Probe und der Spektroskopietechnik, die auf die Probenart abgestimmt werden muss. Die gängigsten Techniken werden im Folgenden vorgestellt.

#### 9.1.1.1 Transmission

Die optisch einfachste Messsituation ist die Transmissionsmessung (s. Abbildung 9-1). Hier fällt das IR-Licht senkrecht auf die Probe und durchstrahlt sie. Innerhalb der Probe, die als homogen und isotrop angenommen wird, nimmt die Intensität der Strahlung  $I$  vom Ausgangswert  $I_0$  exponentiell mit dem durchstrahlten Weg  $d$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ab, der neben der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  von der Konzentration der absorbierenden Spezies  $c$  und ihrem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  bestimmt wird, der ihr Absorptionsvermögen widerspiegelt [296]:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu},c,\varepsilon) \cdot d} \quad (9-1)$$

Wegen der meist hohen Absorptionskoeffizienten im MIR müssen die zu untersuchenden Substanzen allerdings oft verdünnt werden, um eine vollständige Absorption zu vermeiden. Dazu werden sie in einem Lösungsmittel aufgenommen und in IR-transparenten Küvetten gemessen. Festkörper können gemahlen und mit einem MIR-transparenten Salz wie KBr verpresst werden. Als Referenz dienen dann die nur mit dem Lösungsmittel gefüllte Küvette bzw. ein reiner KBr-Pressling.

NIR-Messungen erfolgen wegen der geringen Absorption von Ober- und Kombinationschwingungen meist in Transmission (s. Abbildung 9-1). Hier kann auf eine Verdünnung der Probe verzichtet werden. Für Flüssigkeiten eignen sich im NIR Küvetten aus Glas. Die Absorption kann über die Dicke der Probe  $d$  eingestellt werden, die üblicherweise im Bereich von 250  $\mu\text{m}$  – 1000  $\mu\text{m}$  liegt.

Aus den Einkanalspektren der Probe  $I_{\text{Einkanal,Probe}}(\tilde{\nu})$  und der Referenz  $I_{\text{Einkanal,Ref}}(\tilde{\nu})$  erhält man das Transmissionsspektrum der Probe (Transmittanz):

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{Einkanal,Probe}}(\tilde{\nu})}{I_{\text{Einkanal,Ref}}(\tilde{\nu})} \quad (9-2)$$



Allerdings führen die Reflexionen des IR-Lichts an den Grenzflächen der Probe und der Küvetten sowie Mehrfachreflexionen zwischen den Grenzflächen dazu, dass nicht die gesamte eingestrahlte Intensität  $I_0$  die Probe erreicht und ein Teil der transmittierten Strahlung die Probe mehrfach durchlaufen hat [299]. Das Transmissionsspektrum ist also von den Messbedingungen abhängig und dadurch nur eingeschränkt zur quantitativen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten oder der Konzentration einer Substanz geeignet. Eine qualitative Substanzidentifikation oder die Verfolgung zeitlicher Verläufe sind aber möglich. Da ausschließlich die Volumeneigenschaften der Probe abgebildet werden, lassen sich die lokalen chemischen Eigenschaften der Oberflächenzone oder der Interphase in Transmission nicht untersuchen.

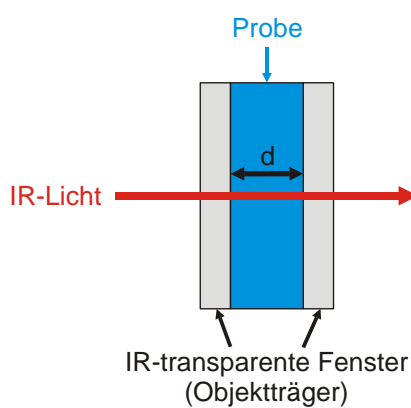


Abbildung 9-1. Strahlengang der IR-Spektroskopie in Transmission

### 9.1.1.2 Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Flüssigkeiten und Festkörper mit glatten Oberflächen lassen sich zuverlässig mit der *Attenuated Total Reflection Spectroscopy* (ATR) untersuchen (s. Abbildung 9-2). Bei dieser Reflexionstechnik fällt das IR-Licht unter einem Einfallswinkel  $\theta$  durch einen hochbrechenden, IR-transparenten Kristall auf die ebene Grenzfläche zwischen Kristall und Probe, wo es total reflektiert wird, wenn die Grenzbedingung für Totalreflexion erfüllt ist [296]:

$$\theta > \theta_{Grenz} = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (9-3)$$

Dabei bezeichnen  $n_1$  bzw.  $n_2$  die Brechungsindizes des ATR-Kristalls bzw. der Probe.

Dennoch dringt eine evaneszente Welle mit exponentiell abnehmender Intensität in die Probe ein und kann von ihr absorbiert werden. Man spricht daher von abgeschwächter Totalreflexion. Die Informationstiefe entspricht der Eindringtiefe  $d_p$  der evaneszenten Welle. Sie hängt vom Einfallswinkel  $\theta$  und der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  des IR-Lichts sowie den Brechungsindizes des ATR-Kristalls  $n_1$  und der Probe  $n_2$  ab und wird mit der Eindringtiefe abgeschätzt, bei der die Intensität auf den e-ten Teil abgefallen ist [300]:

$$d_p = \frac{1}{2\pi\tilde{\nu}n_1\sqrt{\sin^2(\theta) - (n_2/n_1)^2}} \quad (9-4)$$

Entscheidend für die Güte und Reproduzierbarkeit der Messung ist ein sehr guter optischer Kontakt zwischen Probe und Kristall, der im Fall von festen Proben durch einen geeigneten Anpressdruck sichergestellt werden muss. Flüssigkeiten, die den Kristall benetzen, werden mit einer Spritze tropfenweise auf den Kristall aufgebracht und verteilt. Der so entstehende Probenfilm ist dick genug, um die Informationstiefe  $d_p$  deutlich zu überschreiten. Mit der Referenzmessung am sauberen ATR-Kristall gegen Luft wird das Reflexionsspektrum der Probe bestimmt (Reflektanz):

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{Einkanal,Probe}}(\tilde{\nu})}{I_{\text{Einkanal,Ref}}(\tilde{\nu})} \quad (9-5)$$

Weil die Eindringtiefe und damit die Empfindlichkeit mit kleineren Wellenzahlen steigen, werden Banden im unteren Wellenzahlenbereich des Spektrums betont.

Für einen typischen Einfallswinkel von  $60^\circ$  und einen polymertypischen Brechungsindex von  $n_2 = 1,5$  ergibt sich für die oft verwendeten ZnSe-Kristalle ( $n_1 = 2,43$ ) eine Eindringtiefe im MIR zwischen  $0,3 - 3,0 \mu\text{m}$ . Diese Informationstiefe ist groß genug, um bei homogenen Proben die Volumeneigenschaften abzubilden. Durch Variation von Einfallswinkel bzw. Kristallmaterial können zudem verschiedene Eindringtiefen realisiert werden, so dass in begrenztem Umfang tiefenabhängige Eigenschaftsänderungen abgeschätzt werden können, wie sie in Interphasen und Alterungszonen zu erwarten sind. Die laterale Auflösung wird allerdings vom Strahldurchmesser des eingestrahlteten IR-Lichts bestimmt, der im Millimeterbereich liegt und dadurch einen großen Bereich der Probe erfasst. Eine bessere laterale Auflösung wird mit ATR-Mikroskopen erreicht.

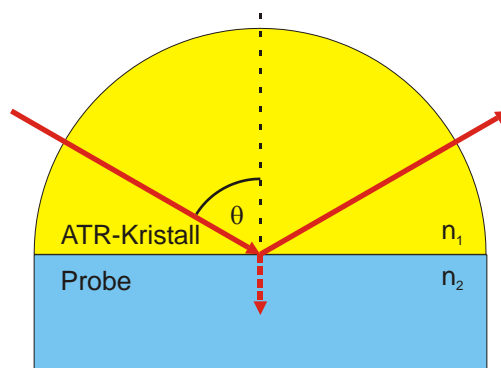


Abbildung 9-2. Strahlengang der IR-ATR-Spektroskopie

### 9.1.1.3 FTIR-ATR-Mikrospektroskopie ( $\mu$ -ATR)

Die FTIR-Mikrospektroskopie kombiniert ein Lichtmikroskop zur visuellen Begutachtung und Auswahl interessanter Messpositionen mit einem FTIR Spektrometer mit deutlich erhöhter Ortsauflösung, so dass Karten der chemischen Zusammensetzung einer Probe erstellt werden können [301, 302]. Dies ist beispielsweise zur Aufklärung von heterogenen Strukturen oder von Eigenschaftsgradienten nötig. Dazu werden entweder FPA-Mehrelementdetektoren (*focal plane array*) zum *FTIR Imaging* verwendet oder gängige Eielementdetektoren mit einer lokal hochauflösenden Optik und einer Rastermöglichkeit kombiniert.

Die FTIR-ATR-Mikrospektroskopie gehört zur zweiten Gruppe und arbeitet nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion. Die Kontaktfläche zwischen Kristall und Probe ist allerdings gegenüber konventionellen ATR-Kristallen deutlich reduziert, so dass eine lateral ortsaufgelöste Untersuchung möglich ist. Das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop (Bruker Hyperion 2000 [70]) verwendet einen abgeschnittenen Kegel aus hochbrechendem Germanium ( $n = 4$ ) mit einer Messfläche von  $\varnothing 100 \mu\text{m}$  als ATR-Kristall, der auf die Oberfläche der Probe angedrückt wird. An der Kontaktfläche wechselwirkt das Licht mit der Probe und wird abgeschwächt total reflektiert (s. Abbildung 9-3). Der erreichte optische Kontakt beeinflusst maßgeblich die Intensitätsverhältnisse im Spektrum [303]. Deshalb werden eine definierte Andruckkraft und möglichst glatte Probenoberflächen verwendet.

Um lokal Messungen durchzuführen, können im Betrachtungsmodus Messpositionen auf der Probenoberfläche ausgewählt werden, an denen im Messmodus ein Einkanalspektrum aufgenommen wird. Als Referenz dient eine Messung gegen Luft, mit der das Reflexionsspektrum nach (9-5) bestimmt wird.

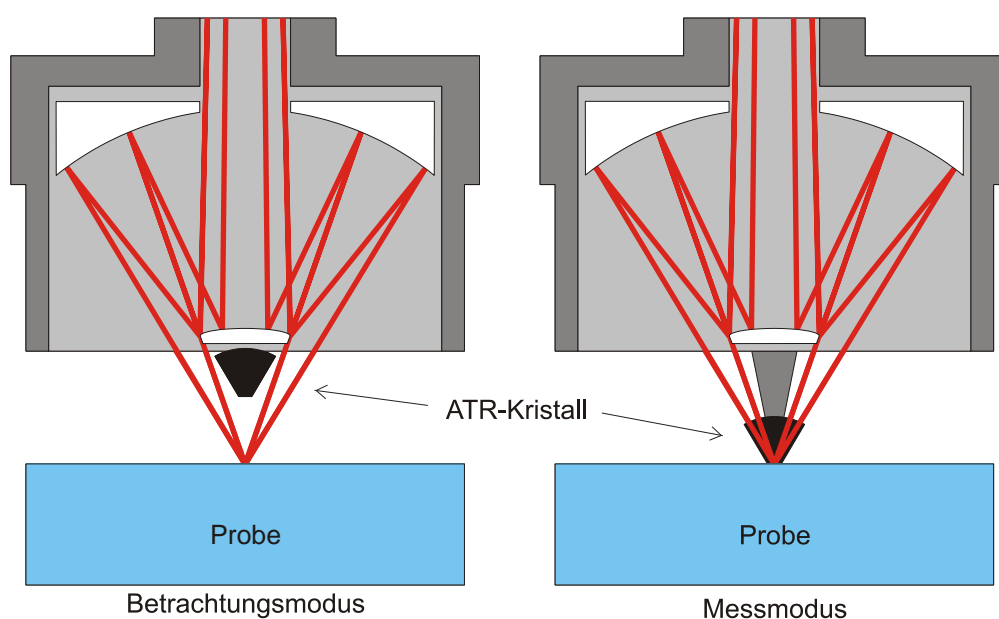


Abbildung 9-3. Strahlengang der IR-ATR-Mikrospektroskopie ((Bruker Hyperion 2000)

Die Eindringtiefe wird nach (9-4) wiederum von den Brechungsindizes der Probe  $n_{Probe}$  und des Kristalls  $n_{Kristall}$  sowie von der Wellenzahl und vom Einfallswinkel des IR-Lichts bestimmt. Der Einfallswinkel ist hier allerdings nicht konstant, sondern wird geometrisch durch den Öffnungswinkel des Kristallkegels  $\theta_{max} = 37^\circ$  und den Abschattungsbereich des Objektivs  $\theta_{min} = 19^\circ$  bzw. den Grenzwinkel der Totalreflexion  $\theta_{Grenz}$  begrenzt:

$$\sin(\theta_{Grenz}) = \frac{n_{Probe}}{n_{Kristall}} \quad (9-6)$$

Der Einfallswinkelbereich hängt also ebenfalls vom Brechungsindex der Probe ab, der wiederum wellenzahlabhängig sein kann. Die Berechnung der Eindringtiefe setzt also eine genaue Kenntnis des Brechungsindex der Probe voraus.

Die FTIR-ATR-Mikrospektroskopie ist wegen der verbesserten lateralen Auflösung und der generell geringen Eindringtiefe der ATR-Spektroskopie prinzipiell geeignet, um ortsaufgelöst die chemischen Eigenschaften in Interphasen oder Alterungszonen zu untersuchen. Allerdings setzt sie voraus, dass präparativ eine Messfläche hergestellt werden kann. Zudem ist die laterale Auflösung durch die Messfleckgröße immer noch etwa zwei Größenordnungen schlechter als die Tiefenauflösung, die durch die Eindringtiefe vorgegeben wird.

#### 9.1.1.4 Externe Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (ERAS)

Mit der Externen Reflexions-Absorptions-Spektroskopie lassen sich Dünnschichten auf reflektierenden Metallsubstraten untersuchen [16-19, 82-84, 304]. Bei dieser Technik fällt das IR-Licht unter einem großem Einfallswinkel  $\theta$  auf die Probe, durchdringt die Dünnschicht, wird an der Metalloberfläche reflektiert, durchläuft erneut die Dünnschicht und verlässt schließlich die Probe (s. Abbildung 9-4). Dabei kommt es zur Mehrfachreflexion eines Teils des IR-Lichts zwischen den Grenzflächen Substrat-Probe und Probe-Luft und zu Interferenzen der austretenden Strahlen [299]. Diese wirken sich auf das Reflexionsspektrum aus, zu dessen Berechnung unbeschichtete Metallsubstrate als Referenz gemessen werden.

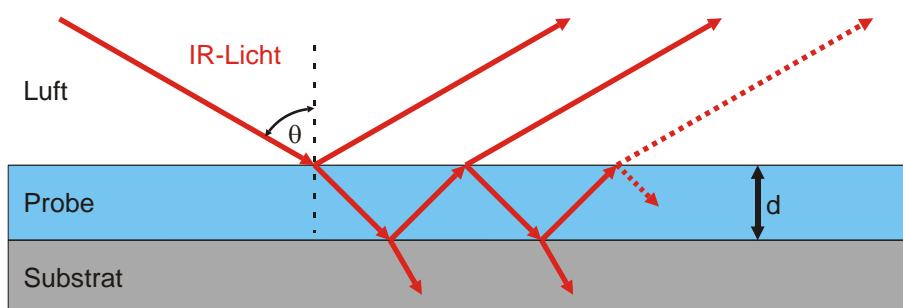


Abbildung 9-4. Strahlengang der External Reflection Absorption Spectroscopy (ERAS)

Da die Interferenzmuster insbesondere von der Schichtdicke  $d$  abhängen, lassen sich Spektren unterschiedlich dicker Filme generell nicht direkt miteinander vergleichen. Nur wenn  $d$  deut-

lich kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahnten IR-Lichts ist, ist die Intensität von Dünnschichtspektren näherungsweise proportional zur Schichtdicke [305].

#### 9.1.1.5 Bewertung und Vergleich von IR-Spektren

Nach der Aufnahme von Tiefenprofilen oder zeitlichen Verläufen der Vernetzung ist es wünschenswert, chemische Änderungen in Abhängigkeit von der Tiefe oder von der Reaktionszeit zu diskutieren. Dazu ist es unzumutbar, alle gemessenen Spektren einer Probe vergleichend darzustellen. Daher sollen interessante Banden im Spektrum, die sich über die Zeit oder mit der Tiefe verändern, quantitativ ausgewertet werden, so dass ihre Intensität als Funktion von Zeit oder Tiefe aufgetragen werden kann.

Bei der Bewertung und dem Vergleich von Bandenintensitäten sind allerdings zwei wesentliche Faktoren zu beachten: einerseits der Zusammenhang zwischen Bandenintensität und der chemischen Konzentration der absorbierenden Spezies, andererseits die optische Messsituation, in der das Spektrum aufgenommen wird.

Grundsätzlich ist die Intensität eines Absorptionspeaks ein Maß für die chemische Konzentration der absorbierenden Spezies, da in einem homogenen, isotropen Medium die Intensität einer Strahlung  $I$  vom Ausgangswert  $I_0$  exponentiell mit dem durchstrahlten Weg  $s$  und dem Absorptionskoeffizient der absorbierenden Spezies  $\alpha$  abnimmt, der wiederum von der Konzentration der absorbierenden Spezies  $c$  und ihrem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  abhängt:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu},c,\varepsilon) \cdot s} \quad (9-1)$$

Im Spezialfall einer hochverdünnten Lösung der absorbierenden Substanz hängt  $\alpha$  linear von  $c$  und  $\varepsilon$  ab, und es gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-\varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot s} \quad (9-7)$$

Im Allgemeinen gelingt die Zuordnung einer Konzentration zu einer Intensität aber nicht, da  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  nicht bekannt ist. Die nötige Kalibrierung ist bei unbekanntem Spezies nicht möglich, und eine Korrelation mit Ergebnissen anderer analytischer, meist nasschemischer Methoden zur Konzentrationsbestimmung ist für polymere Festkörper schwierig. Zudem gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz bei den verwendeten Konzentrationen und den komplizierten optischen Messsituationen nicht (s.o.). Daher lassen sich aus den gemessenen IR-Spektren keine chemischen Konzentrationen ableiten. Dennoch ist die Bandenintensität ein „spektroskopisches“ Maß für die Konzentration der absorbierenden Spezies oder Molekülgruppe, da sie z.B. die zeitliche oder örtliche Entwicklung der Konzentration wiedergibt und vergleichende Aussagen zwischen verschiedenen Alterungszeiten oder Messpositionen innerhalb einer Probe erlaubt.

Neben dem Absorptionsvermögen der Probe wirkt sich auch die optische Messsituation auf die IR-Spektren aus. Insbesondere der Strahlengang, aber auch die Probeneinspannung oder

der optische Kontakt zwischen Probe und ATR-Kristall schlagen sich im Spektrum nieder. In der praktischen Spektroskopie ist es deshalb üblich, die Intensität  $I$  der Spektren oder einzelner Banden auf die Intensität einer Referenzbande  $I_{Ref}$  zu normieren:

$$I_{norm}(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_{Ref}(\tilde{\nu})} \quad (9-8)$$

Diese Referenzbande ist so auszuwählen, dass ihre Intensität im Rahmen der Untersuchungen als konstant angesehen werden darf. Normierte Spektren und relative Bandenintensitäten  $I_{rel}$  sollten nicht vom durchstrahlten Weg  $s$  und der Experimentführung abhängen.

Es zeigt sich aber, dass durch die Normierung die Einflüsse der Probengeometrie und der Messanordnung noch nicht vollständig eliminiert werden. Insbesondere bei der **ERAS** kommt es durch Mehrfachreflexionen der IR-Strahlung im dünnen Film zu schichtdicken- und wellenlängenabhängigen Interferenzmustern, die die Absorption durch die Probe überlagern. Wie sich dies im Detail auswirkt, wurde in [19, 299] ausführlich analysiert. Danach verhalten sich die Spektrenintensität und die Schichtdicke annähernd proportional, wenn die Schichtdicke deutlich kleiner als die IR-Lichtwellenlänge ist [305]. Dies wurde für RT-vernetzte Filme des verwendeten EP-Systems in einen Schichtdickenbereich von 20 bis 2000 nm bestätigt [306]. Spektren ähnlich dicker Schichten lassen sich also durch die Normierung auf eine Referenzbande direkt vergleichen, Schichten unterschiedlicher Dicke sind nur qualitativ vergleichbar.

Bei **ATR**-Messungen ist die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe und damit die Bandenintensität von der Wellenlänge des IR-Lichts und den Brechungsindizes des ATR-Kristalls und der Probe abhängig [300]. Damit verbietet sich ein direkter Vergleich mit Transmissions- und ERA-Spektren, die nicht wellenzahlabhängig sind. Zudem variiert der Brechungsindex der Probe in den Regionen, in denen sie absorbiert, und verändert dadurch auch die Eindringtiefe. Dies führt zu einer leichten Verschiebung der Bandenlage gegenüber ERAS- und Transmissionsmessungen. Folglich lassen sich Veränderungen quantitativ bewerten, aber nur mit anderen ATR-Messungen vergleichen, die unter denselben optischen Bedingungen durchgeführt wurden.

Der Vergleich von ATR-Spektren mit ERA-Spektren ist durch Spektrenrechnung möglich, die in [19] am hier verwendeten EP-System angewandt wurde. Dazu wird aus ATR-Spektren die optische Funktion der untersuchten Substanz im Bulk bestimmt (spektrale Rückrechnung). Zusammen mit den optischen Funktionen der Metallsubstrate und ihrer Oxide lassen sich damit ERA-Spektren der Substanz mit Bulk-eigenschaften berechnen (spektrale Vorwärtsrechnung). Solche Spektren würde man messen, wenn es keine chemischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Dünnschicht und dem Substrat gäbe. Diese bulkartigen Dünnschichtspektren werden mit den tatsächlich gemessenen ERA-Spektren verglichen, um Abweichungen der Dünnschichtproben vom Bulkverhalten zu erfassen. In [19] wurde

gezeigt, dass dieser Ansatz zur Untersuchung der Interphase geeignet ist. Allerdings ist der Simulationsaufwand groß.

Ein systematischer quantitativer Vergleich der Alterung dünner Schichten mit der Alterung des Bulks bzw. der Interphase in EP-Metall-Kontakten ist zudem nicht sinnvoll, da der Einfluss der Atmosphäre grundsätzlich unterschiedlich ist: Während in Dünnschichten sowohl das Metall als auch die Atmosphäre unmittelbar auf die Schicht einwirken kann, sind die Diffusionswege von freien Oberflächen zur Interphase ungleich länger. Deshalb wird auf die Alterung dünner Schichten in dieser Arbeit verzichtet.

#### 9.1.1.6 Quantitative Auswertung von IR-Spektren

In dieser Arbeit werden je nach Probenart verschiedene Spektroskopietechniken eingesetzt, die in Tabelle 9-1 zusammengefasst sind. Auch wenn sie sich untereinander nicht direkt vergleichen lassen, erlauben sowohl ERA- als auch ATR-Spektren, aber auch NIR-Spektren eine belastbare quantitative Bewertung von Bandenintensitäten durch Normierung auf einen inneren Standard.

Tabelle 9-1. IR-Spektroskopietechniken und ihre Anwendung

Technik	IR-Bereich	Ziel
Attenuated Total Reflection (ATR)	MIR	Vergleich von DETA mit Me-modifiziertem DETA
Attenuated Total Reflection Mikrospektroskopie ( $\mu$ -ATR)	MIR	Tiefenprofilierung von EP-Metall-Kontakten nach Vernetzung und Alterung Tiefenprofilierung des EP-Bulks nach Alterung
External Reflection Absorption Spectroscopy (ERAS)	MIR	Metallsubstrateinfluss auf dünne DETA-Spincoating-Filme
NIR-Transmission	NIR	Aminumsatz nach RT- und Nachvernetzung Cu-Einfluss auf RT-Vernetzung

Zur Bestimmung von Höhe oder Fläche einer Bande muss allerdings eine sinnvolle lokale Grundliniendefinition möglich sein, die nicht maßgeblich von der Veränderung der Nachbarbanden beeinflusst wird. Es ist zwar möglich, das Spektrum anzufitten und so eine Peakseparation von Schultern oder sich überlappenden, gleichzeitig verändernden Banden zu erreichen, die eine Bestimmung von Bandenintensitäten erlaubt [19]. Dies ist aber nur sinnvoll, wenn die Form der überlagernden Banden und die absorbierenden Spezies bekannt sind. Bei Alterungsuntersuchungen sind dagegen unbekanntes Spezies zu erwarten. Wegen der folglich geringen Aussagekraft wird auf eine solche Auswertung in dieser Arbeit verzichtet.

Gut auswertbar sind dagegen freistehende Banden, die sich in bisher absorptionsfreien Spektralbereichen neu entwickeln. Hier korreliert die Bandenhöhe gut mit der chemischen Kon-

zentration der Spezies. Ebenfalls möglich ist die Auswertung von Intensitätsänderungen, die sich in Spektralbereichen bekannter oder konstanter Banden vollziehen. Solche Bandenänderungen wurden in dieser Arbeit mit der Spektrometersoftware quantitativ ausgewertet.

OPUS 6.0 unterscheidet verschiedene Peakdefinitionstypen (s. Abbildung 9-5). Beim Typ Q werden zur Festlegung der Grundlinie die Intensitäten zwischen dem 1. und 2. sowie dem 3. und 4. Grundlinienpunkt (blau) gemittelt. Sie ergeben mit den Wellenzahlen des 3. und 4. Grundlinienpunktes die Koordinaten der Punkte, die die Grundlinie festlegen. Zwischen den rot markierten Grenzen wird das Maximum des Peaks gesucht und dort die relative Intensität zur Grundlinie (grün) bestimmt. Beim Typ S werden zwischen dem 1. und 2. sowie dem 3. und 4. Grundlinienpunkt die Minima bestimmt, die die Basislinie festlegen. Zwischen der Basislinie, dem Spektrum und den gegebenen Grenzen wird dann die Peakfläche bestimmt. Beim Typ M definiert ein Grundlinienpunkt eine horizontale Grundlinie. Relativ zu ihr wird die Peakhöhe am Maximum zwischen den gegebenen Grenzen bestimmt. Bei den Typen K bzw. B bestimmen die Grenzen des Peaks gleichzeitig die Grundlinie. Hier wird die Peakhöhe bzw. die Fläche zwischen Grundlinie und Spektrum bestimmt.

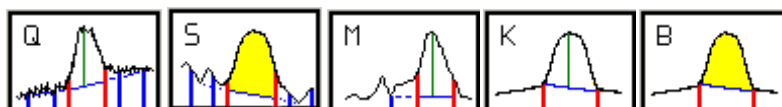


Abbildung 9-5. Verwendete Peakdefinitionstypen aus OPUS zur Bandenauswertung im MIR

Die Peakdefinitionen für alle ausgewerteten Banden im MIR bzw. im NIR sind in Tabelle 9-2 bzw. Tabelle 9-3 zusammengefasst. Mit Ausnahme der spektroskopischen EP- und Amin-Umsätze werden die so bestimmten Bandenintensitäten lediglich auf die Phenylenbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  (MIR) bzw. bei  $5986\text{ cm}^{-1}$  (NIR) normiert, da die absorbierenden Substanzen oder der Anfangs- und Endumsatz der Bildungs- oder Abbaureaktionen nicht bekannt sind.



Tabelle 9-2. Peakdefinitionen für die quantitative Auswertung von Bandenintensitäten im MIR

Name	Typ	Grenzen des Peaks [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Grundlinienpunkte [ $\text{cm}^{-1}$ ]			
		links	rechts	1.	2.	3.	4.
OH	S	3645	3110	3665	3659	3090	3086
2965	M	2970	2958	3665			
2930	M	2937	2925	3665			
2870	M	2877	2865	3665			
2830	M	2834	2828	3665			
1730	M	1740	1720	1821			
1660	M	1670	1656	1821			
1600	M	1615	1600	1821			
1510	M	1525	1495	1821			
1383	M	1388	1378	1821			
1183	M	1188	1175	1821			
1107	M	1112	1100	1821			
1034	M	1045	1028	1821			
915	Q	920	910	929	926	897	894
828	M	835	823	1821			

Tabelle 9-3. Peakdefinitionen für die quantitative Auswertung von Bandenintensitäten im NIR

Name	Typ	Grenzen des Peaks		Grundlinienpunkt
		links	rechts	
7000	K	7125	6838	7140
6535	B	6601	6344	7140
5986	K	6043	5956	6335
4935	K	5047	4862	5125
4530	K	4593	4496	5125

## 9.1.1.7 Bandenzuordnung für Alterungsprodukte im MIR

Wellenzahl- bereich [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Stärke	Zuordnung	Quelle
3560 3530	m	O-H str, O-O-H in free hydroperoxides	[134]
3300 3130	v	O-H str, oximes	[134]
2870 2800	w-m	CH str, aldehydes	[134]
2740 2700	w-m	C-H in plane def overtone, aldehydes	[134]
2170 2100	s	C=N str, R-N=C	[134]
2150 2100	w	C=C str, R-C=CH	[134]
1760 1730	vs	C=O str, peroxy acids (intramol. H-bonding)	[134]
1745 1715	vs	C=O str, sat. aliphatic ketones (dilute solution)	[134]
1740 1720	vs	C=O str, sat. aliphatic aldehydes	[134]
1740 1700	vs	C=O sym str, sat aliphatic carboxylic acids, H-bonded, Dimer	[134]
1690 1650	w	C=N str, aliphatic oximes and imines	[134]
1680 1650	vs	C=O str, sat aliphatic carboxylic acids, intramol. H-bonded	[134]
1680 1630	vs	C=O str, secondary amides solids amide I band	[134]
1680 1630	m-s	C=C str, enamines	[134]
1680 1620	v	C=C str, alkenes	[134]
1670 1650	vs	C=O str, primary amides bonded solids, amide I band	[134]
1670 1630	vs	C=O str, tertiary amides bonded solids, amide I band	[134]
1655 1620	vs	N-H def, primary amides bonded solids amide II band	[134]
1655 1580	m-s	N-H def, primary amines	[134]
1625 1560	m	$\text{NH}_3^+$ asym def, amine salts	[134]
1625 1560	m-s	$\text{NH}_2^+$ def, amine salts	[134]
1695 1540	s	$\text{CO}_2^-$ asym str, carboxylic acid salts	[134]
1690 1640	w	C=N str, imines	[134]
1670 1650	m-w	C=N str, oximes $\text{R}_2\text{C-N-OH}$	[134]
1570 1510	s	Amide II band, secondary amides	[134]
1475 1315	m	O-H def, oximes	[134]
1440 1335	m-s, 2-3 peaks	$\text{CO}_2^-$ sym str, carboxylic acid salts	[134]
1440 1325	m	C-H rocking in plane, aldehydes	[134]
1440 1260	m-s	O-H def in plane, secondary alcohols	[134]
1435 1405		$\text{CH}_2$ scissoring in $\text{CH}_2\text{-CO-}$ , ketones, carboxylic acids	[134]

1420	1335	m br (2 or 3 bands)	CO <sub>2</sub> sym str, carboxylic acid salts	[134]
1420	1400	m	C-N str, primary amide, amide III band	[134]
1390	1340	m-s	C-H sym. def in methyl, alkanes, ketones	[134]
1380	1280	m-s	O-H def, carboxlic acids (monomer)	[134]
1360	1355		C-H bending in -CH <sub>2</sub> -CO-	[134]
1305	1200	m	N-H def, secondary amides, amide III band	[134]
1300	1000	m-s	C-O str, (hydro)peroxides	[134]
1225	1175	v	C-H in plane bending, p-substituted benzenes	[134]
1190	1075	s	C-O str, carboxlic acids (monomer)	[134]
1170	700	m-w	C-CO-C asym str, methyl ketones	[134]
1125	1090	v	C-H in plane bending, p-substituted benzenes	[134]
1150	1075	s, multiple	C-O str, sat. aliphatic secondary alcohols	[134]
1150	1060	s	C-O-C str, sat. aliphatic ethers	[134]
1130	1080	s	C-O str sat. aliphatic secondary alcohols	[134]
960	930	s	N-O-str, oximes	[134]
900	800	w	O-O str, (hydro)peroxides	[134]
710	570	m	O-H def out of plane, alcohols	[134]
700	645	s	tertiary formamides	[134]

### 9.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*Scanning Force Microscopy*, SFM) ist ein hochauflösendes Verfahren zur Oberflächencharakterisierung und basiert auf der mechanischen Abtastung von Oberflächen und der Messung von Kräften auf der Nanometerskala [307]. Ihr Prinzip ist in Abbildung 9-6 gezeigt. Eine feine Messspitze (Spitzenradius: 2 – 10 nm), die am Ende eines Biegebalkens (*Cantilever*) sitzt, wird zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe geführt (Scannen). Dazu wird üblicherweise ein piezoelektrischer Röhrenscanner eingesetzt, der entweder den Cantilever oder die Probe in der x,y-Ebene bewegt. In Folge der Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und Spitze wird der Biegebalken aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Diese Verbiegung bzw. die Auslenkung der Spitze wird mit einer Laseroptik hochaufgelöst gemessen, indem ein Laserstrahl auf das Ende des Cantilevers gerichtet und der reflektierte Strahl mit einer Vierquadranten-Photodiode detektiert wird. Die Spitzenauslenkung ist ein Maß für die atomaren Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und Spitze und wird meist zur Regelung der z-Position des Scanners eingesetzt.

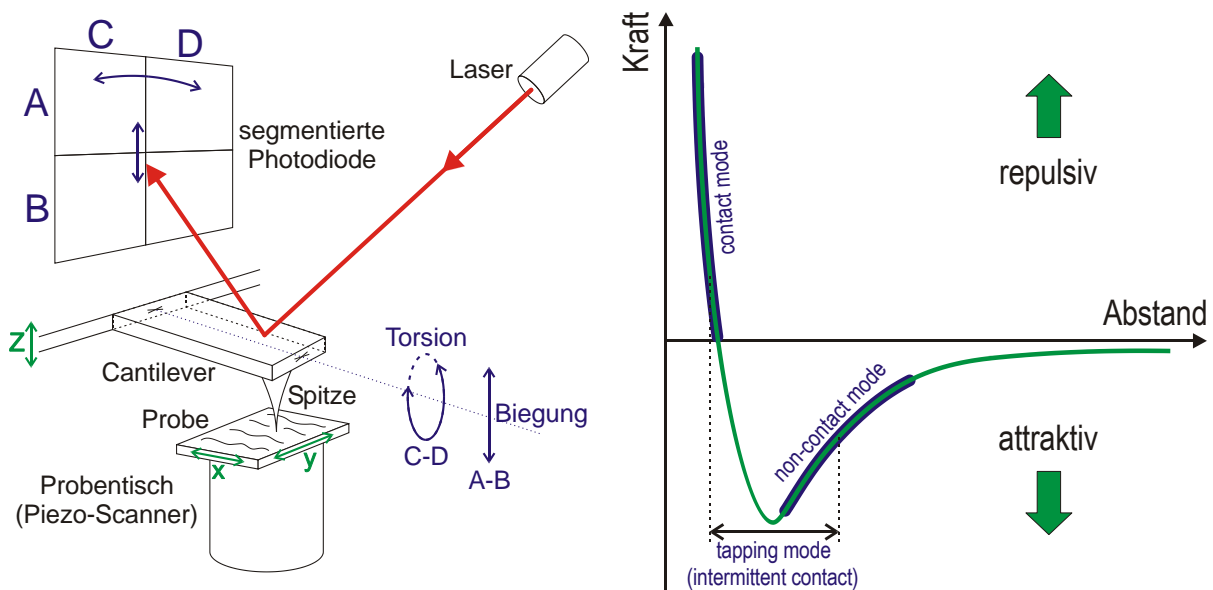


Abbildung 9-6. Rasterkraftmikroskopie: Funktionsschema (links), Kraft-Abstands-Kurve mit SFM-Arbeitsbereichen (rechts)

Die Kräfte zwischen Probe und Spitze werden je nach Abstand von verschiedenen Wechselwirkungen dominiert (s. Abbildung 9-6). Bei der Annäherung der Spitze treten zunächst langreichweitige elektrostatische und Van-der-Waals-Kräfte auf, bei weiterer Annäherung auch kurzreichweitige adhäsive Kräfte. Diese Wechselwirkungen sind attraktiv. Erst bei geringeren Arbeitsabständen dominieren kurzreichweitige, stark repulsive Coulomb-Kräfte aufgrund des Eindringens der Spitze in die Probe. Der Spitzen-Proben-Kontakt wird zudem von Kapillarkräften durch adsorbiertes Wasser, elektrostatischen Kräften und dem viskoelastischen Deformationsverhalten der Probe beim Eindringen der Spitze beeinflusst.

Abhängig vom Arbeitsabstand und der Regelung des Scanners haben sich verschiedene Betriebsmodi etabliert. Im **Contact Mode** rastert die Spitze im mechanischen Kontakt über die Probenoberfläche, es wirken repulsive Kräfte. Die Regelung der z-Position des Scanners erfolgt so, dass die Auslenkung des Cantilevers und damit die Kraft zwischen Spitze und Probe gleich bleiben. Die Information über die Topographie ist also im Regelsignal enthalten. Obwohl die auf die Oberfläche ausgeübten Kräfte konstant gehalten werden, führt dieser Betriebsmodus zur Beschädigung empfindlicher Oberflächen. Für die meisten Polymere ist er deshalb ungeeignet.

Der **Non-Contact-Mode** arbeitet im Bereich der attraktiven Wechselwirkungen. Der Federbalken wird zu Schwingungen mit seiner Resonanzfrequenz angeregt. Diese ändert sich, wenn zwischen der Spitze des Federbalkens und der zu untersuchenden Probenoberfläche Kräfte auftreten. Die Frequenzverschiebung wird als Regelsignal beim Abrastern der Oberfläche genutzt. Im Vakuum erreicht der Non-Contact-Mode die höchste Auflösung aller Betriebsmodi und kann einzelne Atome abbilden. Vakuum ist jedoch für empfindliche Proben ungeeignet.

net. Unter Laborbedingungen wird der Non-Contact-Mode von den Kapillarkräften durch adsorbiertes Wasser gestört.

Im **Intermittent Contact Mode** oder **Tapping Mode** (TM-SFM) wird der Cantilever durch ein Piezoelement bei einer festen Frequenz nahe der Resonanz angeregt, so dass die Spitze im Bereich attraktiver und repulsiver Kräfte schwingt. Dadurch berührt die Spitze bei jeder Annäherung die Probe (*Tapping*) und dringt leicht in die Probenoberfläche ein. Wegen der geringen Schwingungsamplitude im zweistelligen Nanometerbereich und der Anregungsfrequenz von typischerweise 20 -400 kHz führt der Tapping Mode auch bei empfindlichen Oberflächen von Polymeren oder biologischen Proben zu keinen nennenswerten Schäden. Wechselwirkungskräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche verändern die Resonanzfrequenz des Systems, wodurch sich sowohl die Schwingungsamplitude als auch die Phase zwischen Anregung und Schwingung ändern. Meist wird die Schwingungsamplitude als Regelsignal beim Abrastern der Probe genutzt. Dazu wird die z-Position des Scanners so geregelt, dass die Schwingung durch den Probenkontakt auf eine konstante Amplitude gedämpft wird. Das Regelsignal enthält somit die Topographieinformation. Wegen der Trägheit dieses Regelkreises ist der Tapping Mode auf glatte Oberflächen mit geringer Rauheit beschränkt. Das Verhältnis von gedämpfter und freier Amplitude wird als *Setpoint* bezeichnet.

Die beim Probenkontakt dissipierte Energie ist von den mechanischen und adhäsiven Eigenschaften des Probenmaterials abhängig und bestimmt die Phasenverschiebung der Schwingung [308, 309]. So entsteht im Phasenbild ein Materialkontrast zwischen Bereichen höherer und niedrigerer Energiedissipation. Allerdings ist zu beachten, dass es abhängig vom Setpoint zu einer Kontrastumkehr des Phasenkontrastes kommt, da bei hohen Setpoints nahe 1 die attraktiven Kräfte dominieren, während bei niedrigeren Werten repulsive Kräfte bestimmend sind [138, 310, 311]. Bei üblichen Setpoints von 0,6 - 0,8 arbeitet man stabil im repulsiven Bereich, in dem positive Phasenverschiebungen auftreten und höhere Phasenverschiebungen steifere Bereiche kennzeichnen, wenn die Dämpfungseigenschaften der verschiedenen Bereiche vergleichbar sind [138]. In vielen Fällen können so morphologische Strukturmerkmale wie steife und weiche Domänen oder Kristallite eines Polymers im Phasenkontrastbild unterschieden werden. Das Phasenbild liefert also zusätzliche Informationen über die Morphologie der Probe, die im Topographiebild nicht enthalten sind. Zudem kann der Tapping Mode unter Umgebungsbedingungen genutzt werden. Insgesamt ist er also gut für die Charakterisierung der Morphologie von Polymeren geeignet.

Phasen- und Topographiebild sind allerdings nicht vollständig voneinander unabhängig: Sowohl die Amplitude als auch die Phase der gedämpften Schwingung sind von den Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze und ihrem Abstand abhängig. Bei jeder Topographieänderung, beispielweise einer Stufe, ändert sich kurzzeitig die Schwingungsamplitude und damit auch die Phase, bis die Regelung wieder greift. Solche Artefakte im Phasenbild ähneln daher einem Schattenwurf durch eine seitliche Lichtquelle und drehen sich mit der Scanrichtung um. Nach Munz spricht die Topographie aber nicht in die Phase über, wenn die

lokale Steigung in der Topographie kleiner als  $2^\circ$  ist [71]. Deshalb ist auf eine möglichst glatte Oberfläche zu achten, wenn ein verlässliches Phasenbild erzeugt werden soll. Zudem stört die Änderung der Scanrichtung am Zeilenende die Regelung, wenn die Probe verkippt eingebaut ist und sich auf Hin- und Rückweg positive und negative Steigungen abwechseln. Daher muss die Schnittfläche möglichst horizontal ausgerichtet werden, um Schwankungen der Phase an den Bildrändern zu minimieren. Umgekehrt kann die Topographieabbildung durch den Phasenkontrast beeinflusst werden. Bei flacher Topographie führt eine Änderung der Steifheit der Probe nicht nur zu einer Änderung der Phase der Schwingung, sondern auch der Amplitude, so dass die z-Regelung nachsteuert. Es ist bekannt, dass die Spitze in die weicheren Domänen von Copolymeren um 3 – 20 nm weiter eindringt als in die härteren Domänen [138]. Die Struktur kann also in das Topographiebild übersprechen. Deshalb sollte nur das Phasenbild zur Beurteilung der Morphologie herangezogen werden.

Bei der Auswahl der geeigneten Spitze für die TM-SFM sind einerseits die mechanischen Eigenschaften des Biegebalkens zu beachten, der Eigenfrequenz, Rückstellkraft und Amplitude der Schwingung bestimmt. Höhere Eigenfrequenzen erlauben stabilere, schnellere Messungen, gehen aber mit höheren Federkräften einher, so dass die Empfindlichkeit des Cantilevers für schwache Wechselwirkungen sinkt. Hohe Amplituden und Rückstellkräfte sind bei klebrigen Proben vorteilhaft, können aber empfindliche Oberflächen beschädigen. Andererseits wird die laterale Auflösung durch den Radius der abgerundeten Messspitze limitiert. Spitzen mit kleineren Radien steigern die Ortsauflösung, sind aber teurer und empfindlicher.

### 9.1.3 Nanoindentation

Mit Nanoindentation können mechanische Materialeigenschaften kleiner Probenvolumina bestimmt werden [312, 313]. Wie bei der klassischen Härtemessung dringt dazu ein harter Prüfkörper bekannter Geometrie in die Probe ein, während gleichzeitig die Kraft-Eindringkurve aufgezeichnet wird (s. Abbildung 9-7). Prüfkörpergröße und Eindringtiefe sind aber deutlich geringer als bei der klassischen Härtemessung, so dass eine laterale Auflösung im Submikrometerbereich erreicht werden kann. Solange das Material als linear elastisch angenommen werden darf, können daraus der elastische Modul und die Härte abgeleitet werden. Insbesondere bei Proben mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften wie Kompositen oder Gradientenwerkstoffen ist die Nanoindentation die Methode der Wahl zur ortsaufgelösten mechanischen Charakterisierung, während konventionelle mechanische Tests und Härtemessung nur integrale Ergebnisse liefern.

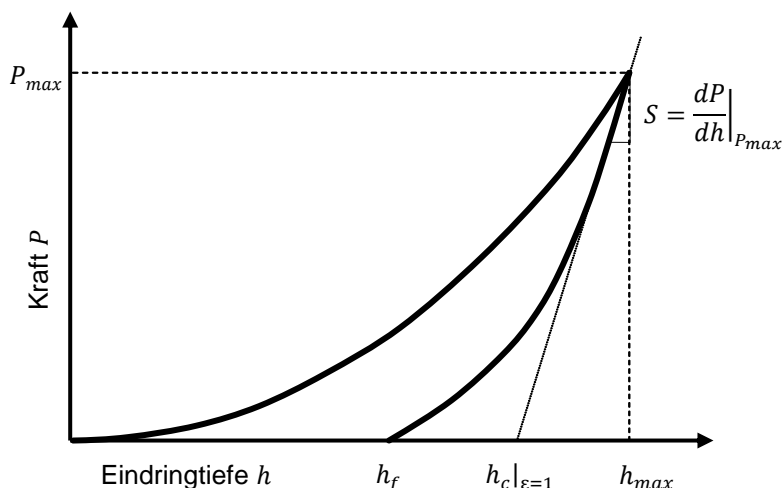


Abbildung 9-7. Nanoindentation: schematische Darstellung der Kraft-Eindring-Kurve während Belastung und Entlastung

In quasi-statischen Indentationstests dringt der Prüfkörper mit einer konstanten Geschwindigkeit in die Probe ein, bis eine vorgegebene Eindringtiefe  $h$  oder Kraft  $P$  erreicht ist, um nach einer definierten Haltezeit mit der gleichen Geschwindigkeit zu entlasten. Aus der plastischen Deformation der Probe während der Belastung resultiert ein bleibender Indent (s. Abbildung 9-8).

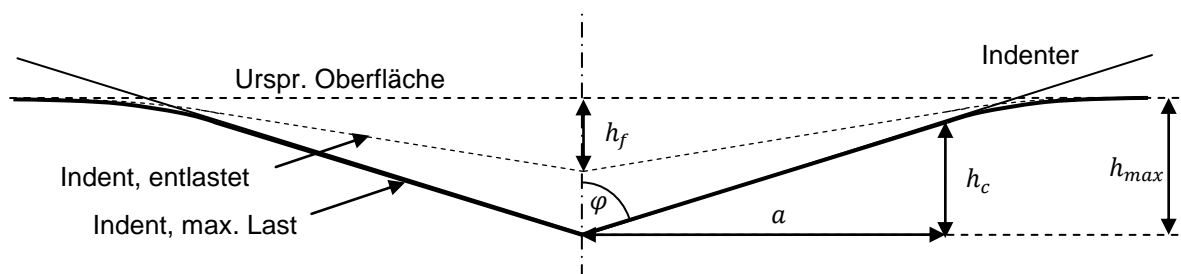


Abbildung 9-8. Nanoindentation: schematische Darstellung des Indents nach Belastung und Entlastung

Mechanische Eigenschaften werden aus quasi-statischen Indentationsmessungen häufig nach der Oliver-Pharr-Methode bestimmt [314, 315]. Dazu wird zunächst die Entlastungskurve mit einem Potenzgesetz angefüttet:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \tag{9-9}$$

$\alpha$  und  $m$  sind die Fitparameter,  $h_f$  die finale Tiefe des Indents nach vollständiger Entlastung. Zu Beginn der Entlastung ergibt sich daraus die Kontaktsteifheit  $S$ :

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{P_{max}} \quad (9-10)$$

Mit  $S$  lässt sich die Kontakttiefe  $h_c$  berechnen:

$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (9-11)$$

$\varepsilon$  ist ein Korrekturfaktor, der von der Indentergeometrie abhängt und die Abweichung vom zylindrischen Indenter (*flat punch*) beschreibt, für den  $\varepsilon = 1$  gilt. Für den gängigen Berkovich-Indenter ist  $\varepsilon = 0.72$ . Geometrisch gesehen ist er eine dreiseitige Pyramide mit derselben Abhängigkeit der Kontaktfläche  $A$  von der Kontakttiefe  $h_c$  wie die Vickers-Pyramide. Mit einer solchen kalibrierten Kontaktflächenfunktion  $A(h_c)$  wird aus  $h_c$  die Kontaktfläche  $A$  errechnet:

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (9-12)$$

Mit ihr kann schließlich der reduzierte elastische Modul  $E_r$  bestimmt werden:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (9-13)$$

$\beta$  ist ein geometrischer Korrekturfaktor, der bei elastisch-plastischer Deformation der Probe im Bereich  $1,0226 \leq \beta \leq 1,085$  liegt. In  $E_r$  gehen der elastische Modul  $E$  sowie die Querkontraktionszahl  $\nu$  von Probe und Indenter ein:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{Probe}}{E_{Probe}} + \frac{1 - \nu_{Indenter}}{E_{Indenter}} \quad (9-14)$$

Bei hinreichend weichen Proben ist  $E_r$  eine gute Näherung für  $E_{Probe}$ . Für qualitativ vergleichende Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften einer Probe mit demselben Indenter reicht  $E_r$  aus.

Neben dem mechanischen Modul lässt sich die Indentationshärte  $H_{Indent}$  bestimmen. Sie ist ein Maß für den Widerstand gegen plastische Verformung und wird mit der Kontaktfläche  $A(h_c)$  unmittelbar vor der Entlastung, also nach einer möglichen Haltezeit berechnet:

$$H_{Indent} = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (9-15)$$



Berechnet man die Kontaktfläche  $A$  mit der Eindringtiefe  $h_{max}$ , die im Moment des Erreichens der maximalen Last  $P_{max}$ , also vor der Haltezeit bestimmt wird, so ergibt sich die Martenshärte  $H_{Martens}$ , die als ein allgemeiner Widerstand gegen Penetration angesehen wird:

$$H_{Martens} = \frac{P_{max}}{A(h_{max})} \quad (9-16)$$

Auch für Polymere sind Indentationsmessungen interessant, um sie in dünnen Schichten oder Klebungen mechanisch zu charakterisieren. Dort sind zudem Interphasen im Kontakt zu den Substraten zu erwarten, die zu Gradienten in den mechanischen Eigenschaften führen können. Problematisch sind allerdings die geringe Steifigkeit von Polymeren, die die sichere Detektion der Oberfläche erschwert, sowie ihr oftmals viskoelastisches Verhalten, das in den gängigen kontaktmechanischen Modellen und den Auswerteverfahren der Kraft-Eindring-Kurve nicht berücksichtigt wird. Ein vielversprechender Ansatz ist daher die dynamische Prüfung, bei der die statische Indentation mit konstanter Eindringgeschwindigkeit von einer periodischen Schwingung des Indenters überlagert wird. Er wurde in [72] untersucht.

#### 9.1.4 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Im Raster-Transmissionselektronenmikroskop (engl. *Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM) wird ein Elektronenstrahl auf eine dünne Probe fokussiert und damit zeilenweise ein Bild abgerastert [316]. Es werden ähnliche Beschleunigungsspannungen wie im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) benutzt (100 – 300 kV). Das Bild wird aber nicht elektronenoptisch erzeugt. Vielmehr wird der Strahl durch zwei gekreuzte magnetische Dipolpaare über die Probe verschoben und die durch die Probe transmittierten Primärelektronen als Bildsignal genutzt, indem ihr Strom als Funktion der Position des Elektronenstrahles gemessen wird. Wie im TEM müssen die Proben daher durchstrahlbar, also dünn sein.

Die transmittierten Elektronen klassifiziert man nach dem Winkelbereich, in den sie von der Probe gestreut werden. In Anlehnung an die Lichtmikroskopie unterscheidet man Hellfeld- und Dunkelfeldelektronen (engl. *Bright Field*, BF, und *Dark Field*, DF). BF-Detektoren liegen auf der optischen Achse des Mikroskops und registrieren die nicht oder in sehr kleinem Winkel gestreuten Elektronen. Da DF-Detektoren meist konzentrisch um die optische Achse des Mikroskops angeordnet sind, spricht auch vom annularen Dunkelfeld (*Annular Dark Field*, ADF). Besonders häufig werden Detektoren im *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) eingesetzt, da die Streuung in diesen Winkelbereich annähernd mit dem Quadrat der Ordnungszahl skaliert. Das HAADF-Signal ermöglicht also die Unterscheidung von chemischen Elementen anhand der Signalintensität (Materialkontrast). Für genügend dünne Proben hängt die HAADF-Intensität außerdem etwa linear vom durchstrahlten Weg ab, so dass sich die Probendicke abschätzen lässt.

Zusätzlich zu den BF- und DF-Detektoren sind STEMs häufig für spektroskopische Mikroanalysen wie die Energiedispersive Röntgenanalyse (engl. *Energy Dispersive X-ray analysis*, EDX) oder Elektronen-Energieverlustspektroskopie (engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) ausgerüstet, mit denen die Verteilung und Konzentration chemischer Elemente lokal bestimmt werden kann. Beide beruhen auf der Anregung von Atomen durch Elektronen des Primärstrahls.

EDX misst die dabei freiwerdende charakteristische Röntgenstrahlung. Schlägt ein schnelles Elektron ein Elektron der inneren Schalen (K, L) aus einem Atom heraus (Ionisation), so wird der freiwerdende Quantenzustand durch ein Elektron eines höheren Orbitals besetzt. Die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus wird bei dem Elektronenübergang als Röntgenquant frei. Da Übergänge zwischen verschiedenen Niveaus möglich sind, wird ein Element durch verschiedene Röntgenlinien ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  usw.) im EDX-Spektrum charakterisiert. Die Intensität der Linien hängt von der Elementkonzentration ab und erlaubt eine Konzentrationsbestimmung.

Allerdings ist dieser Zusammenhang komplex, da sich zahlreiche Messbedingungen und Probeneigenschaften auf die Röntgenintensität auswirken. Grundsätzlich wird die Röntgenstrahlung in einem Probenvolumen erzeugt, das deutlich größer als der Strahldurchmesser ist und wegen seiner Form als Wechselwirkungsbirne bezeichnet wird. Dies reduziert die Ortsauflösung der EDX, da Streustrahlung aus der Wechselwirkungsbirne zum Signal beiträgt. Form und Größe der Wechselwirkungsbirne hängen stark von der Beschleunigungsspannung ab. Der größte Teil der Röntgenstrahlung wird durch inelastische Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomen ohne Anregung erzeugt (Bremsstrahlung), die zu einem kontinuierlichen Untergrund im EDX-Spektrum führt. Nur ein Teil der Kollisionen führt zur Ionisation und der resultierenden charakteristischen Strahlung in Form scharfer Linien. Er wird vom Wechselwirkungsquerschnitt des Atoms bestimmt. Bei der Auswertung muss also der Untergrund herausgerechnet werden. Ein großer Teil der entstandenen Röntgenstrahlung wird allerdings noch innerhalb der Probe absorbiert. Diese Selbstabsorption ist wiederum materialabhängig und wird durch elementspezifische Schwächungskoeffizienten berücksichtigt. Zudem wird sie von der Oberflächenrauheit beeinflusst. Wegen der komplexen Zusammenhänge werden die Auswerterroutinen meist in die Gerätesoftware integriert. Nach Vorgabe einer Elementbasis wird ein entsprechendes EDX-Spektrum auf Grundlage der Messparameter und der elementspezifischen Eigenschaften (Linienenergien, Wechselwirkungsquerschnitte, Schwächungskoeffizienten) rekonstruiert und an das gemessene EDX-Spektrum angefügt, um schließlich relative Atomprozent-Konzentrationen zu ermitteln.

EELS misst den Energieverlust der zunächst monoenergetischen Elektronen des Primärstrahls nach der Wechselwirkung mit der Probe. Durch die Analyse der transmittierten Elektronen hat die EELS gegenüber der EDX den Vorteil, dass nur vorwärts gestreute Elektronen detektiert werden, so dass eine höhere Ortsauflösung erreicht wird. Stoßen Primärelektronen auf

Festkörperelektronen, kann es durch inelastische Streuung zu merklichen Energieüberträgen kommen. Wird dabei ein Elektron einer inneren Schale aus einem Atom herausgeschlagen, muss mindestens die Ionisationsenergie übertragen werden. Im Energieverlustspektrum sind daher Ionisationskanten erkennbar, an denen der Energieverlust gerade der Ionisationsenergie entspricht. Sie ist charakteristisch für das ionisierte Element. Voraussetzung der EELS ist daher eine bekannte Energie der Primärelektronen, die idealerweise monoenergetisch (monochromatisch) sind. Die Breite der tatsächlichen Energieverteilung der Primärelektronen begrenzt daher die erreichbare spektrale Auflösung der EELS und muss zumindest klein gegenüber der Breite des gemessenen Spektrums sein.

Aus dem gesamten Spektrum kann unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  verschiedener Elemente ihr Konzentrationsverhältnis bestimmt werden. Dazu werden die Flächen unter den Ionisationsstufen  $I$  verschiedener Elemente (z.B.  $A$  und  $B$ ) ausgewertet und unter Berücksichtigung ihrer Ionisationsquerschnitte  $\sigma$  zueinander in Beziehung gesetzt, um eine relative Elementkonzentration zu erhalten:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\sigma_B I_A}{\sigma_A I_B} \quad (9-17)$$

Die quantitative Elementanalyse mit EELS ist also physikalisch einfach beschreibbar und damit prinzipiell weniger fehleranfällig als mit EDX. Allerdings muss ebenfalls die Hintergrundbremsstrahlung herausgerechnet werden. Dazu wird das EELS-Signal vor jeder Ionisationskante mit einer Exponentialfunktion angefitet, die dann vom Messsignal subtrahiert wird (Hintergrundkorrektur). Zudem müssen geeignete Integrationsgrenzen für die Flächenbestimmung der Ionisationsstufen gewählt werden. Daher werden auch EELS-Analyseroutinen in der Gerätesoftware implementiert.

### 9.1.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie nutzt elektromagnetische Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren Lichts (Vis). In diesem Wellenlängenbereich werden Valenzelektronen angeregt, so dass die UV/Vis-Spektroskopie Aussagen über den chemischen Bindungszustand der untersuchten Substanz erlaubt wie beispielsweise den Nachweis von Doppelbindungen in organischen Verbindungen oder die Charakterisierung von Komplexen.

In den gängigen Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometern durchläuft das Licht zunächst einen Monochromator und wird danach vom Sektorspiegel abwechselnd durch die Küvetten mit der Probe und mit einer Referenz gelenkt (s. Abbildung 9-9). Die Intensitäten der beiden Lichtstrahlen werden im Detektor registriert. Ihr Verhältnis liefert die Absorption bei der gewählten Wellenlänge. Durch Variation der Wellenlänge erhält man das Absorptionsspektrum der Probe.

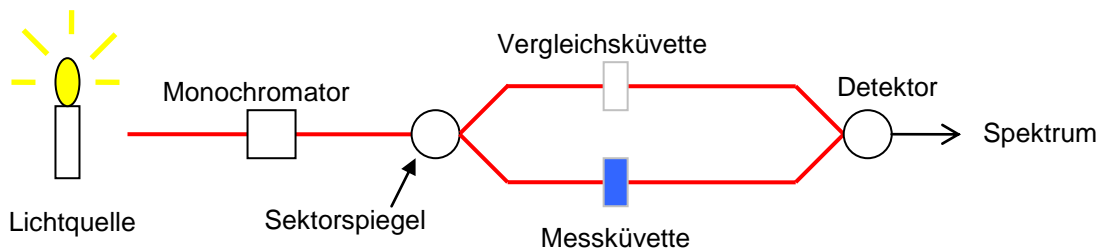


Abbildung 9-9. Messprinzip der UV-Vis-Spektroskopie

### 9.1.6 Weißlichtinterferometrie

Die Weißlichtinterferometrie (WLI) ist ein Verfahren zur berührungslosen Topographiebestimmung mit Hilfe der Interferenz von breitbandigem, weißen Licht (s. Abbildung 9-10). Dazu ist ein optisches Auflichtmikroskop mit einem Mirau-Objektiv ausgestattet, das nach dem Prinzip des Michelson-Interferometers arbeitet. In ihm wird ein weißer Lichtstrahl in zwei Strahlen aufgeteilt, die auf die Probe bzw. einen festen Referenzspiegel geworfen und dort reflektiert werden. In der Mikroskopieabbildung entstehen nur dort Interferenzmuster (*Fringes*), wo die Weglängenunterschiede im Referenz- und Objektstrahl im Bereich der geringen Kohärenzlänge weißen Lichts liegen, so dass eine vertikale Auflösung von 0,3 nm erreicht werden kann. Wird die Probenhöhe mit einem Piezoaktuator variiert, kann mit Hilfe der Frequenz-Domänenanalyse ein dreidimensionales Abbild der Proben topographie rekonstruiert werden.

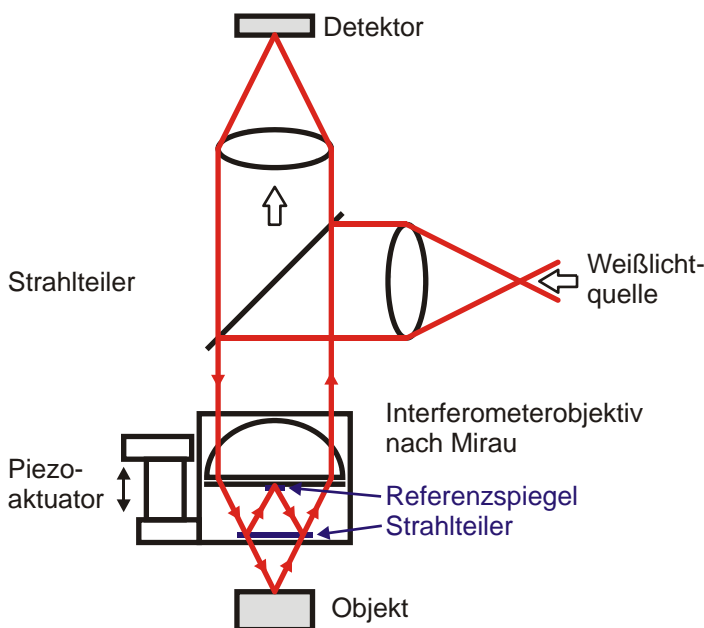


Abbildung 9-10. Schematischer Aufbau eines Weißlichtinterferometers

### 9.1.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) ist ein Verfahren zur Messung der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge einer Probe bei isothermer Arbeitsweise, Aufheizung oder Abkühlung. Damit erlaubt sie die Bestimmung der Wärmekapazität, die Verfolgung von chemischen Reaktionen oder die Detektion von thermischen Ereignissen wie Phasenänderungen, Phasentrennungen oder Glasübergängen. Wegen der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und dem guten messtechnischen Zugang ist die DSC eine Standardmethode zur Polymercharakterisierung.

Ein gängiges DSC-Verfahren ist die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie ohne Leistungskompensation (*Heat flux* DSC). Hier wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer geeigneten Referenz gemessen, während beide einem kontrollierten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Aus der Temperaturdifferenz wird durch Kalibrierung die Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmt. Finden in der Probe endotherme oder exotherme Prozesse statt, die eine Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe zur Folge haben, oder ändert sich die Wärmekapazität der Probe, so ist dies an einem charakteristischen Verlauf des Wärmestroms als Funktion der Temperatur zu erkennen. Der Glasübergang eines Polymers ist beispielsweise durch eine charakteristische Stufe beim Aufheizen der Probe zu erkennen.

## 9.2 $\mu$ -ATR-Spektren des gealterten EP-Bulks

Dieser Anhang gibt eine Übersicht über die  $\mu$ -ATR-Spektren des EP-Bulks

- zu ausgewählten Zeiten (200 d (TL120) bzw. 300 d (TL60, FL60))
- in ausgewählten Tiefen  $z$
- in allen Systemen (EP10 – EP18)
- unter allen untersuchten Alterungsbedingungen (TL120, TL60, FL60).

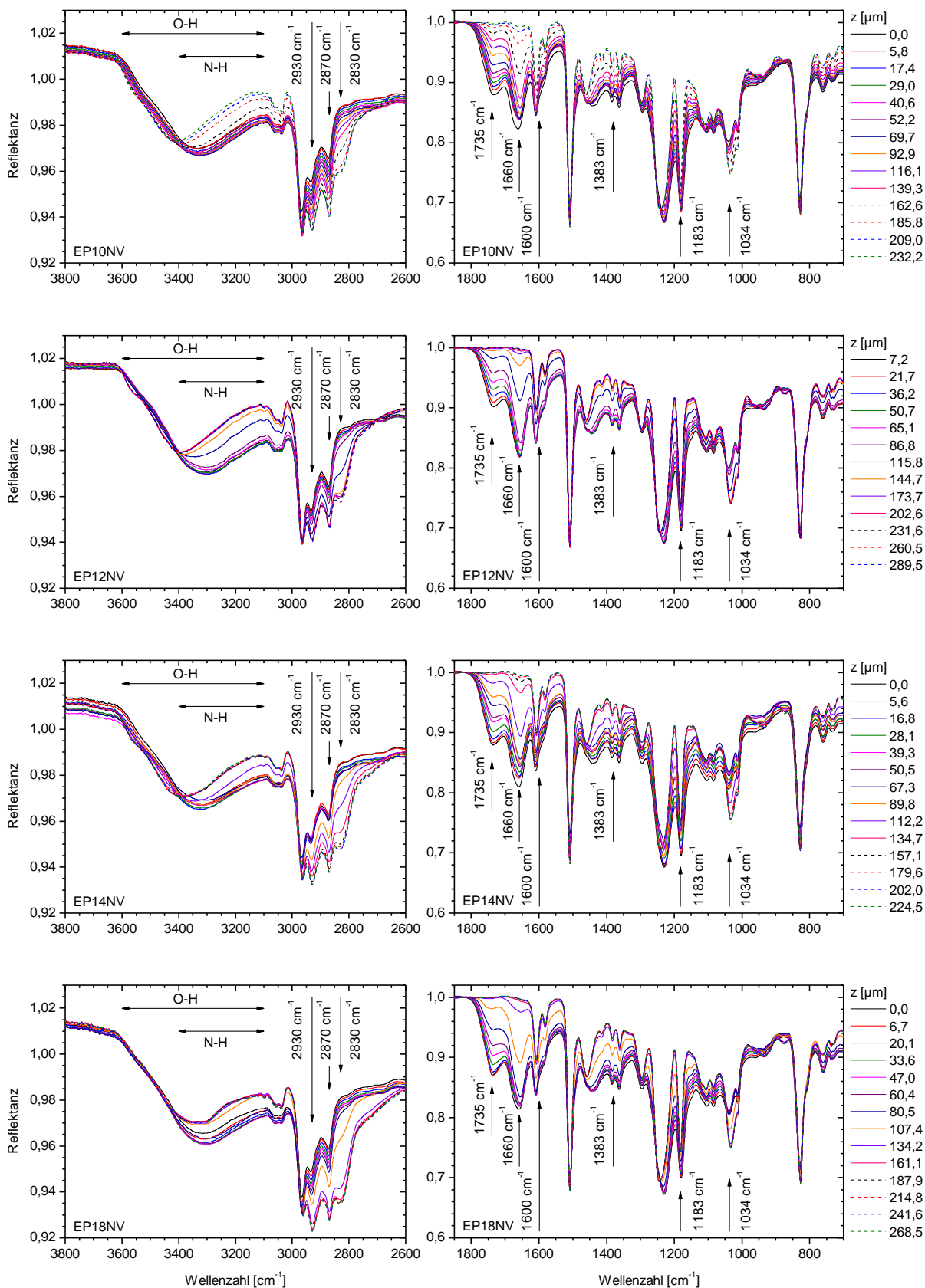


Abbildung 9-11.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

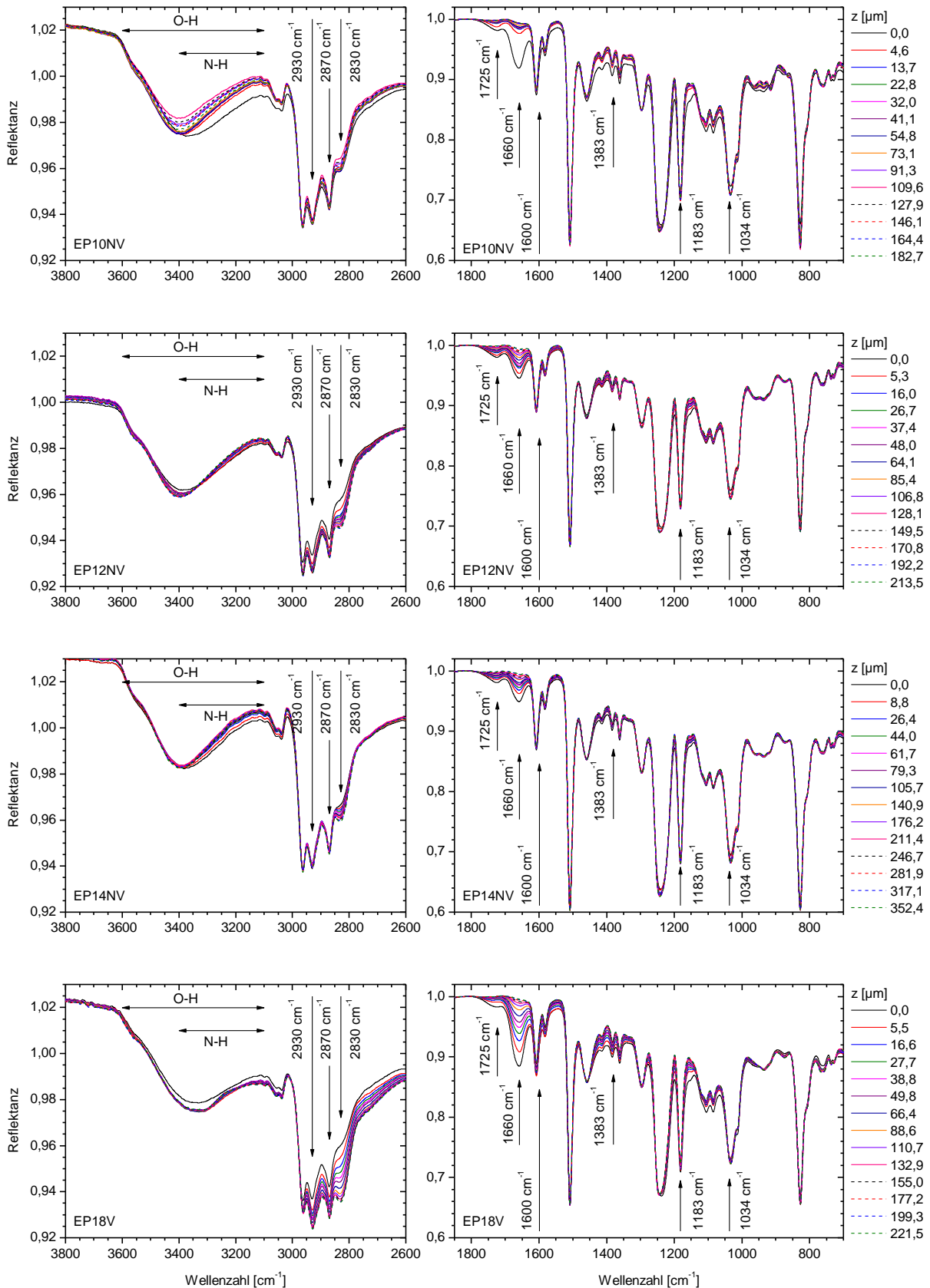


Abbildung 9-12.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$



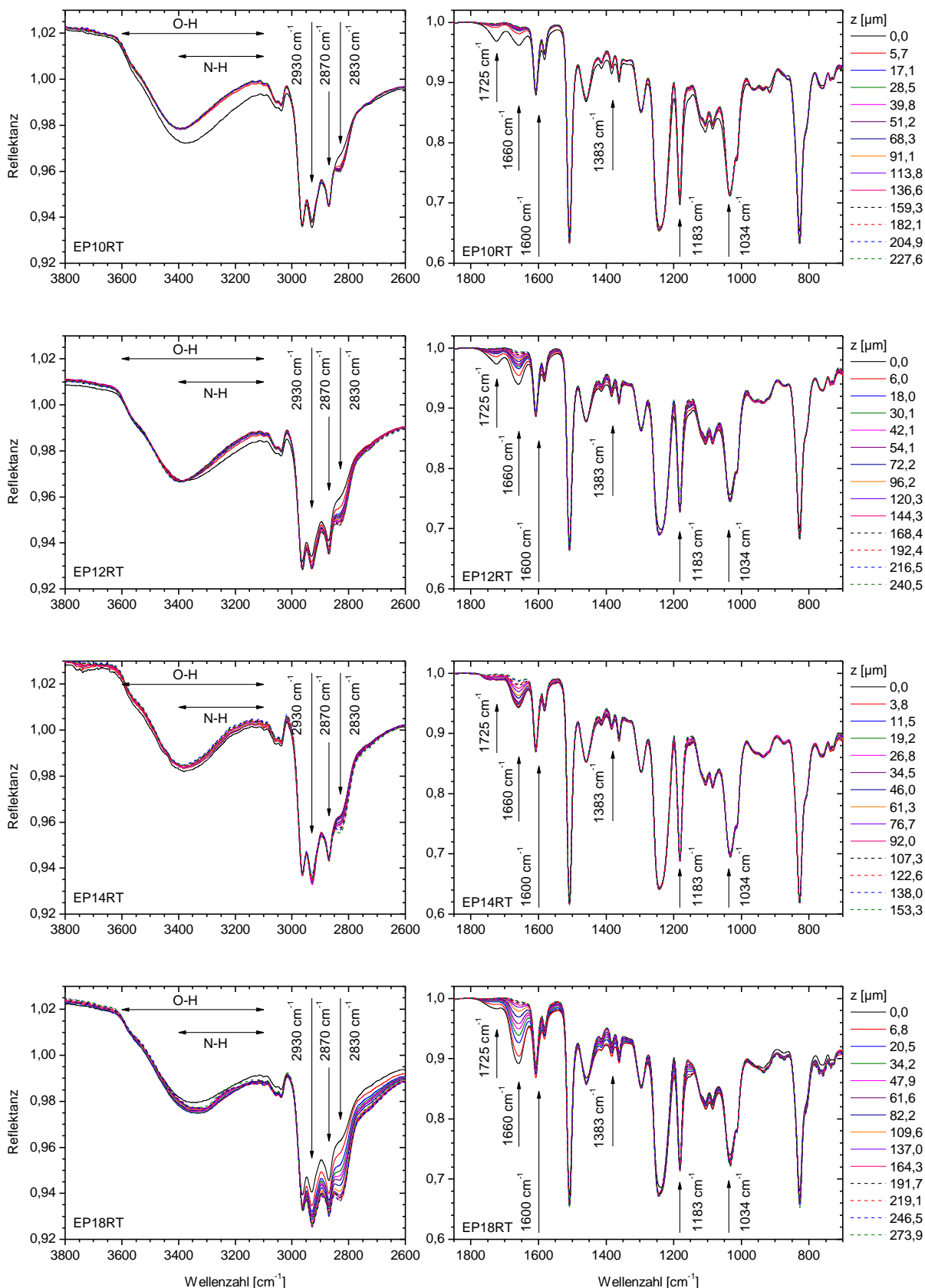


Abbildung 9-13.  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

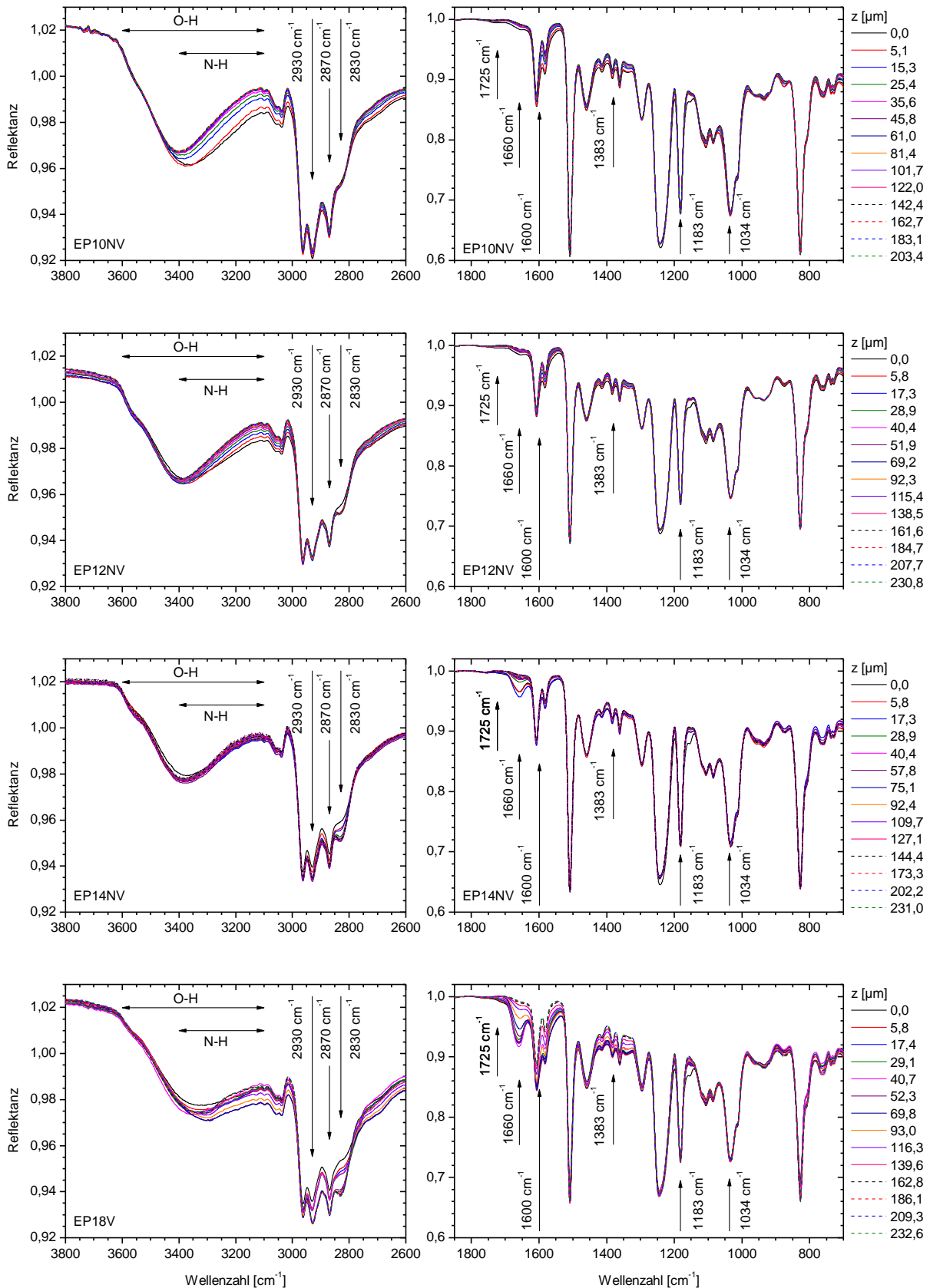


Abbildung 9-14.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

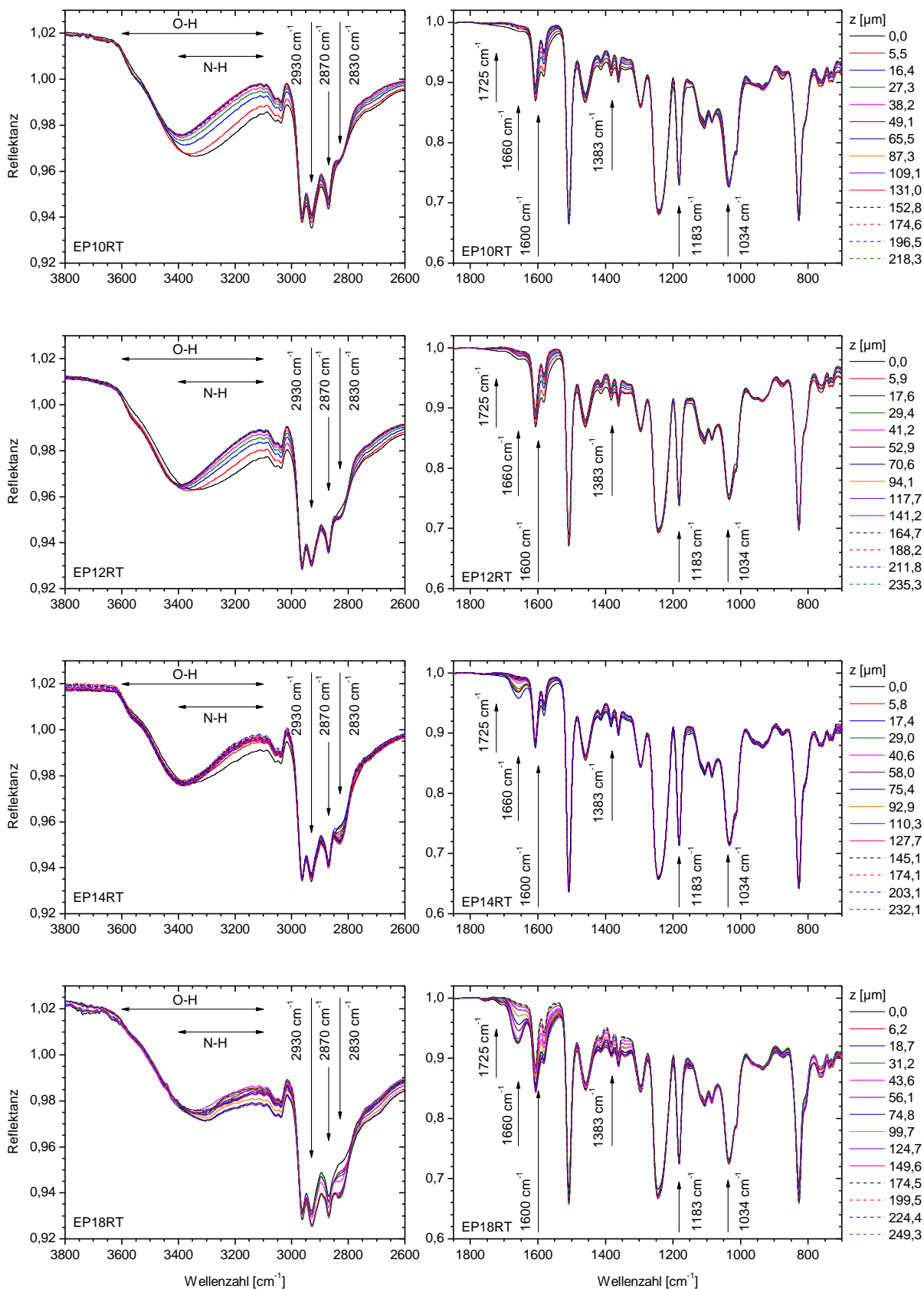


Abbildung 9-15.  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetztem Bulk mit verschiedenen DETA-Gehalten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

### 9.3 $\mu$ -ATR-Tiefenprofile im gealterten EP-Bulk

Dieser Anhang gibt eine Übersicht über die Tiefenprofile aller ausgewerteten Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren des EP-Bulks im Kontakt zur Atmosphäre

- zu ausgewählten Zeiten (0 d – 300 d)
- in allen Systemen (EP10 – EP18)
- unter allen untersuchten Alterungsbedingungen (TL120, TL60, FL60).

Die Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  (s. Abbildung 9-16) wird zur Normierung aller anderen Bandenintensitäten verwendet. Sie nimmt generell an der Oberfläche leicht ab. Ihre maximale Abnahme von 4,5 % in TL120 bestimmt den Fehler der Normierung.

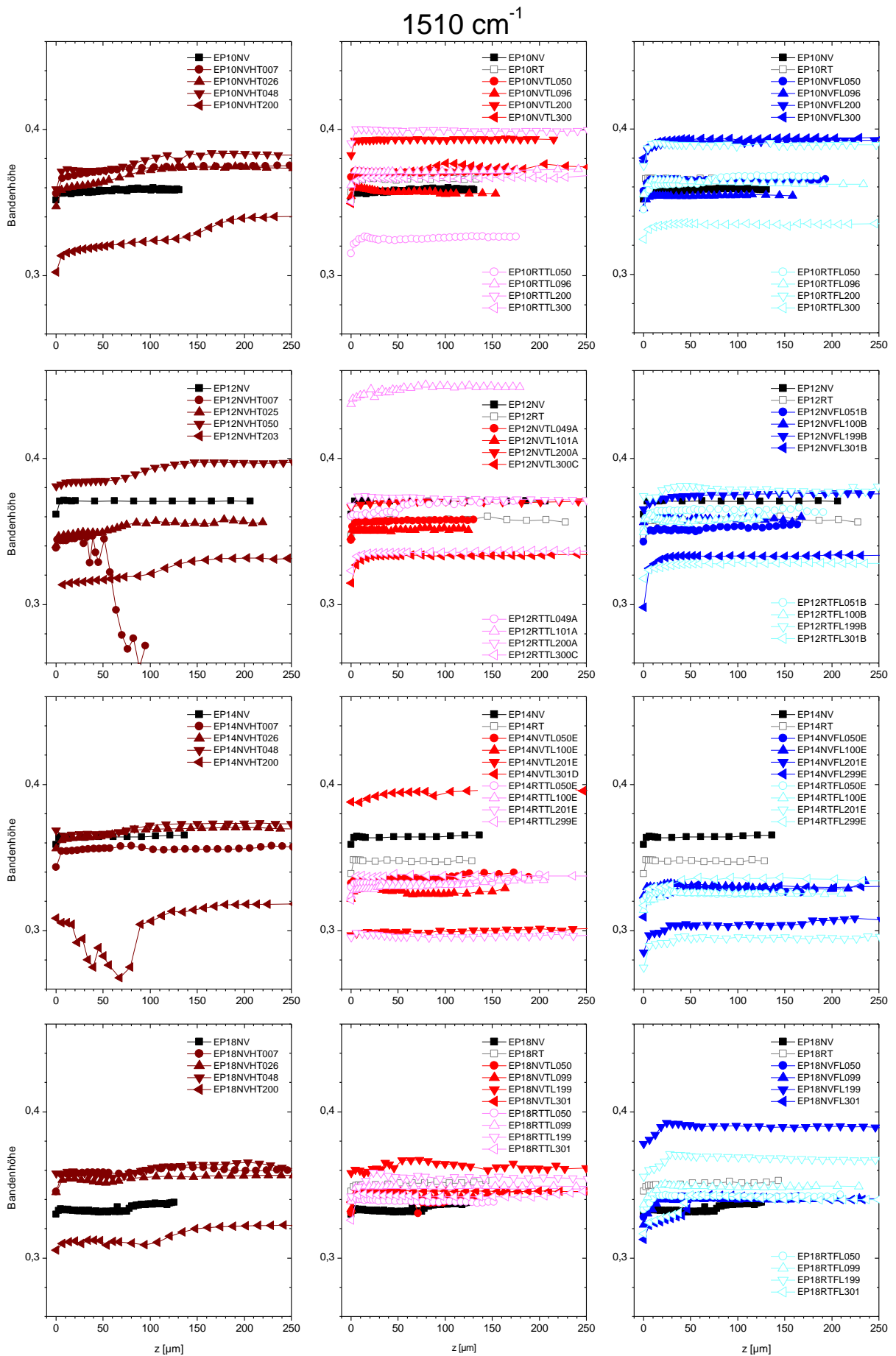


Abbildung 9-16.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1510}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

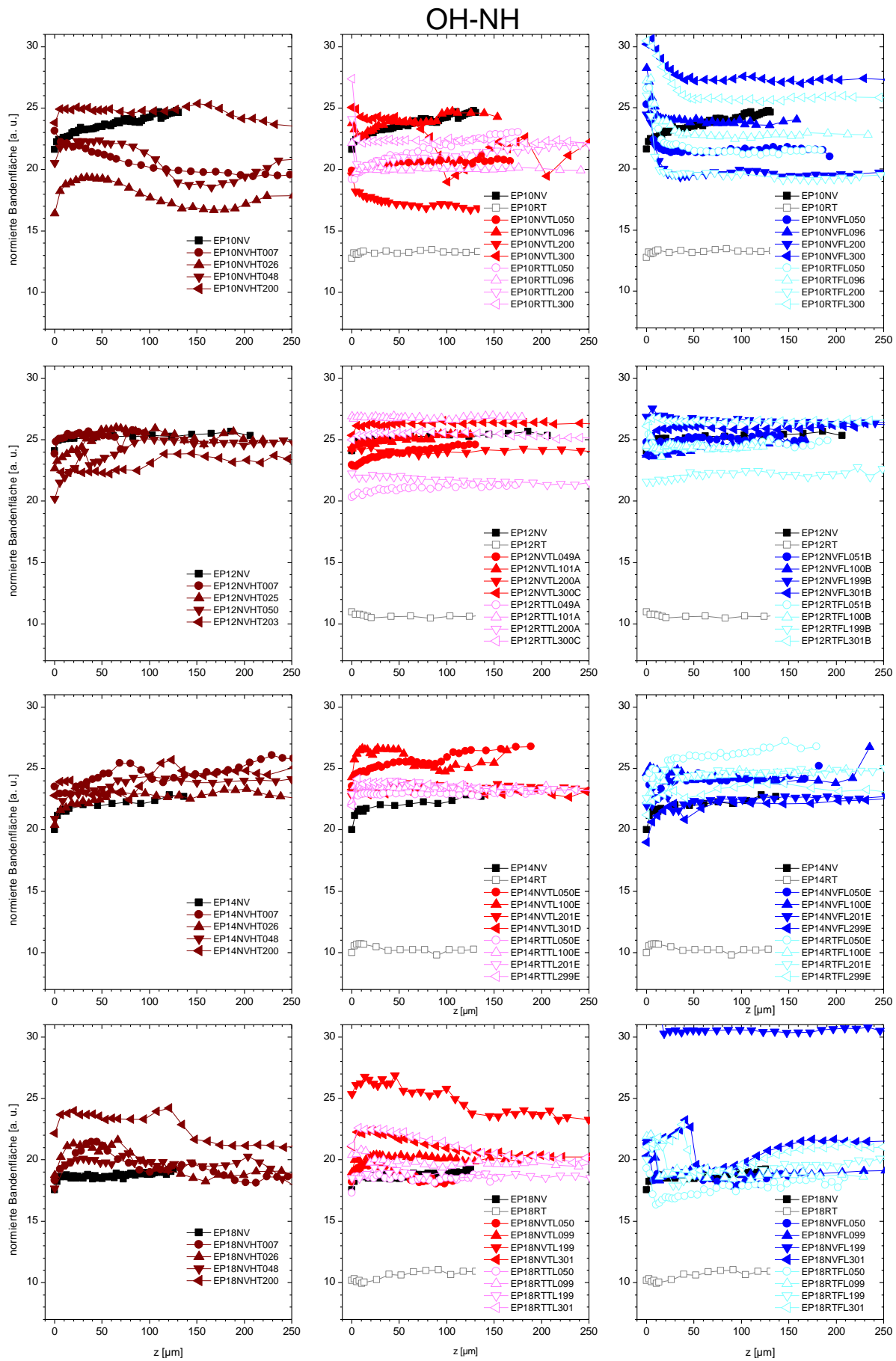


Abbildung 9-17.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{OH+NH}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

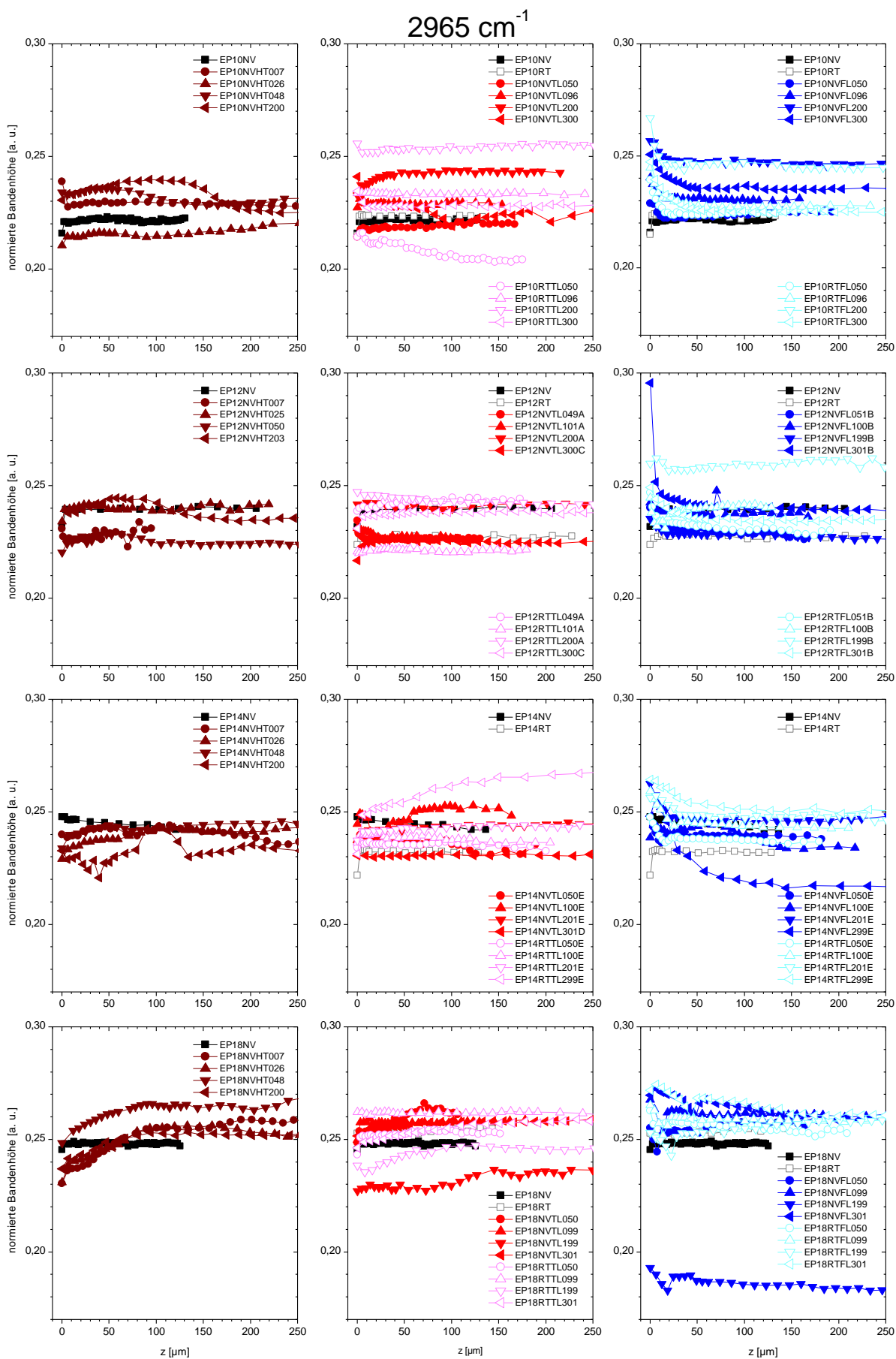


Abbildung 9-18.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2965}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

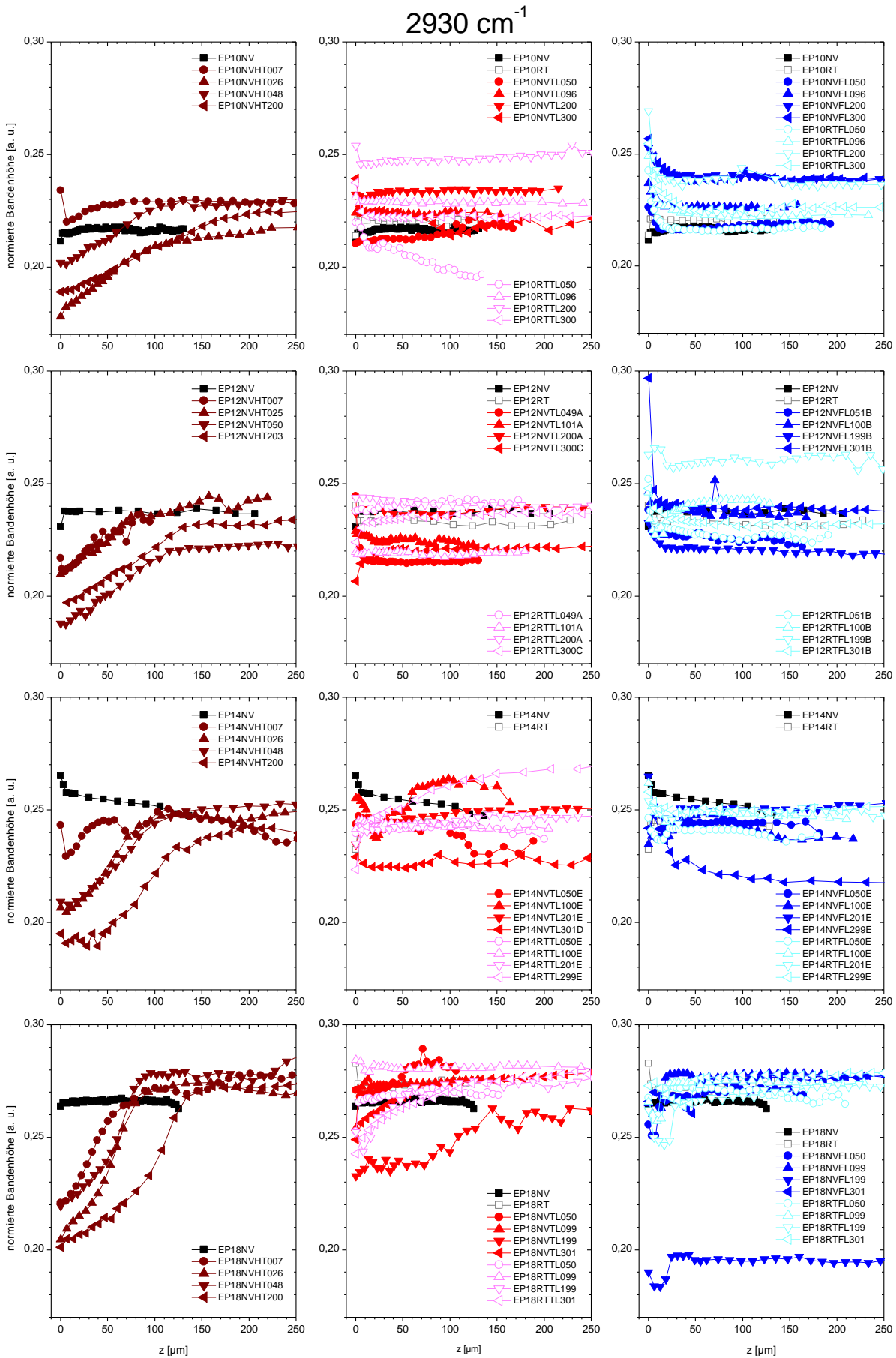


Abbildung 9-19.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2930}^{norm}(z, t_{age})$  wahrend der EP-Bulk-Alterung



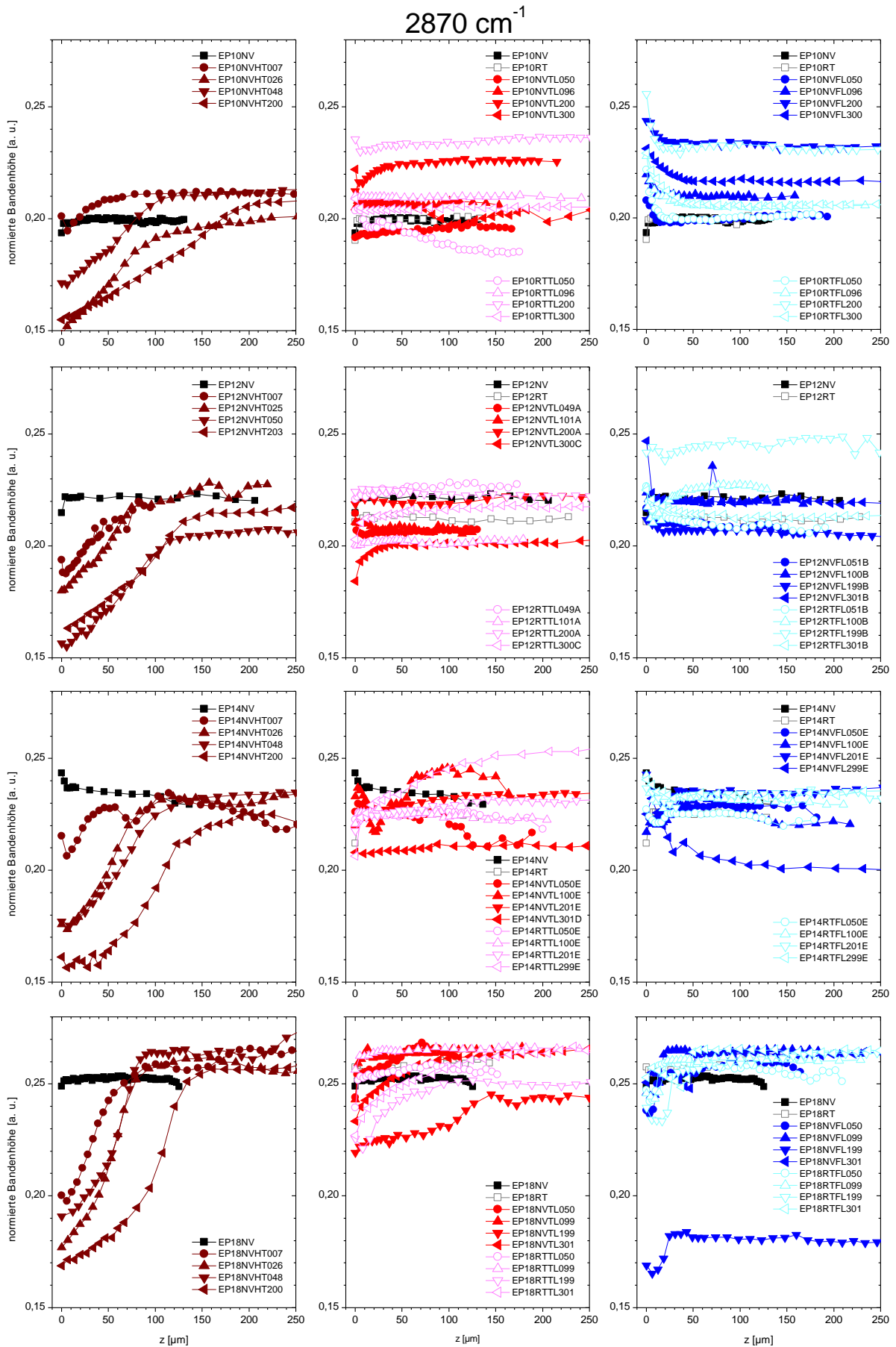


Abbildung 9-20.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2870}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

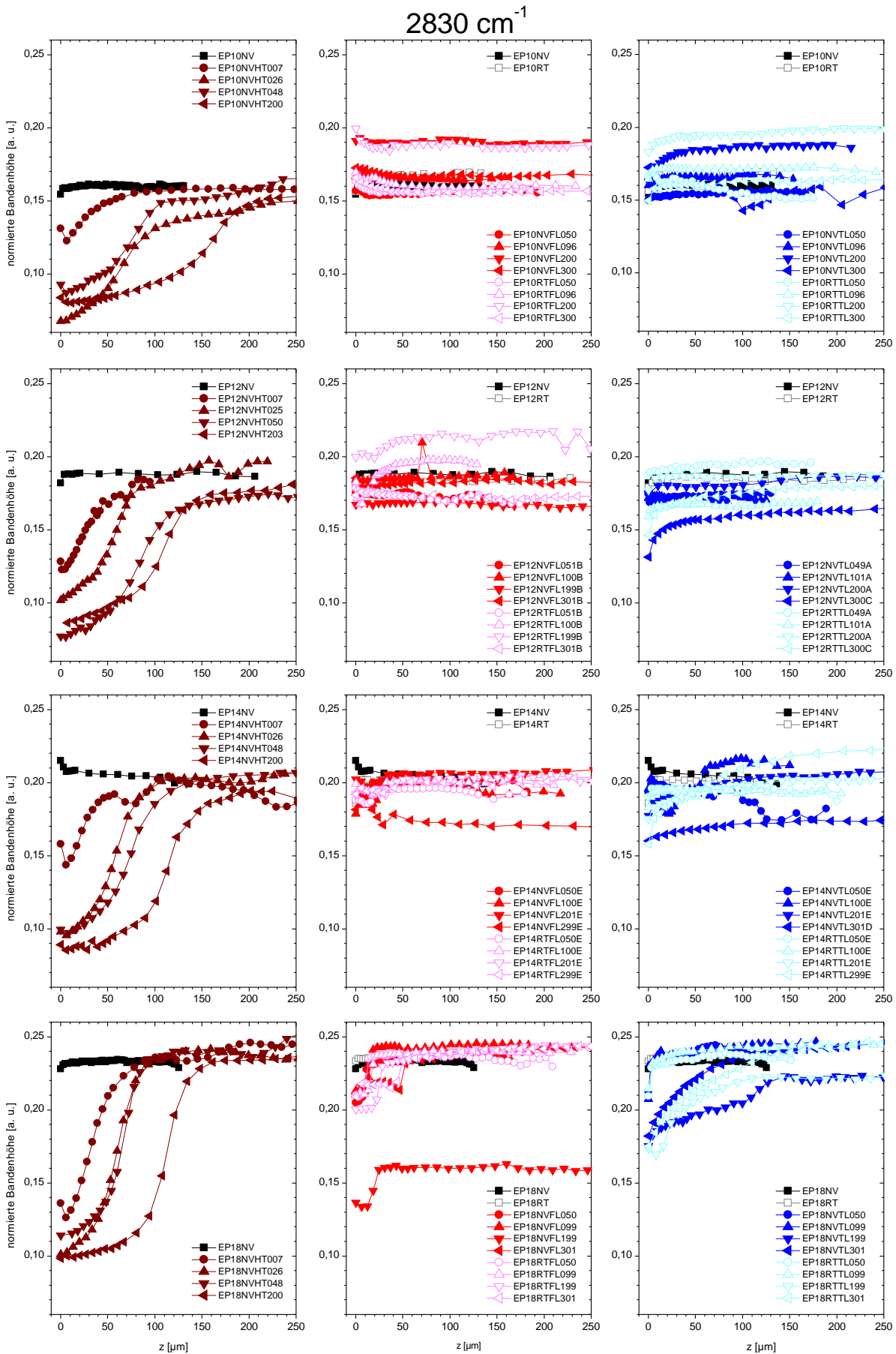


Abbildung 9-21.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2830}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

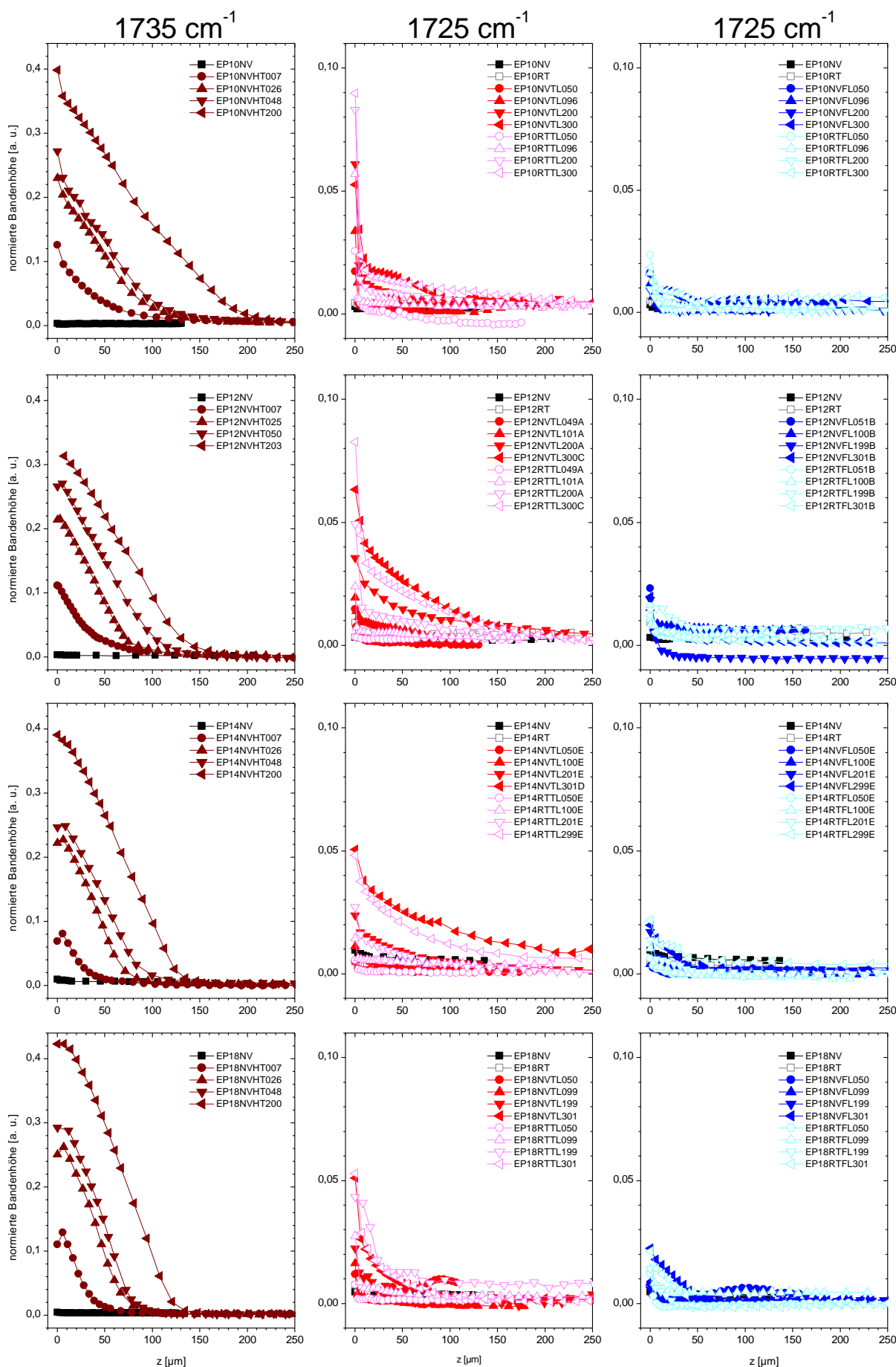


Abbildung 9-22.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1735}^{norm}(z, t_{age})$  und  $I_{1725}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

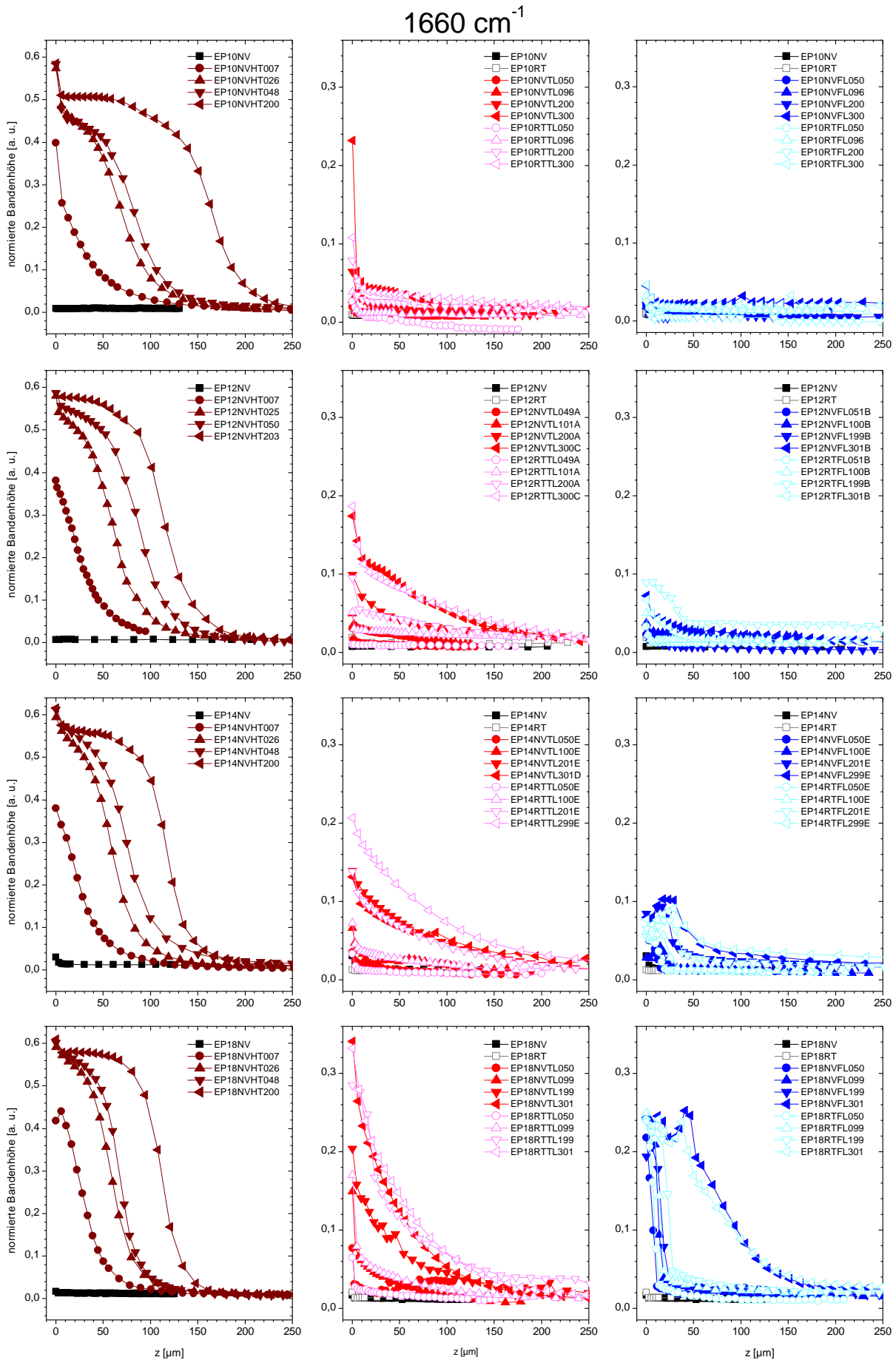


Abbildung 9-23.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1660}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

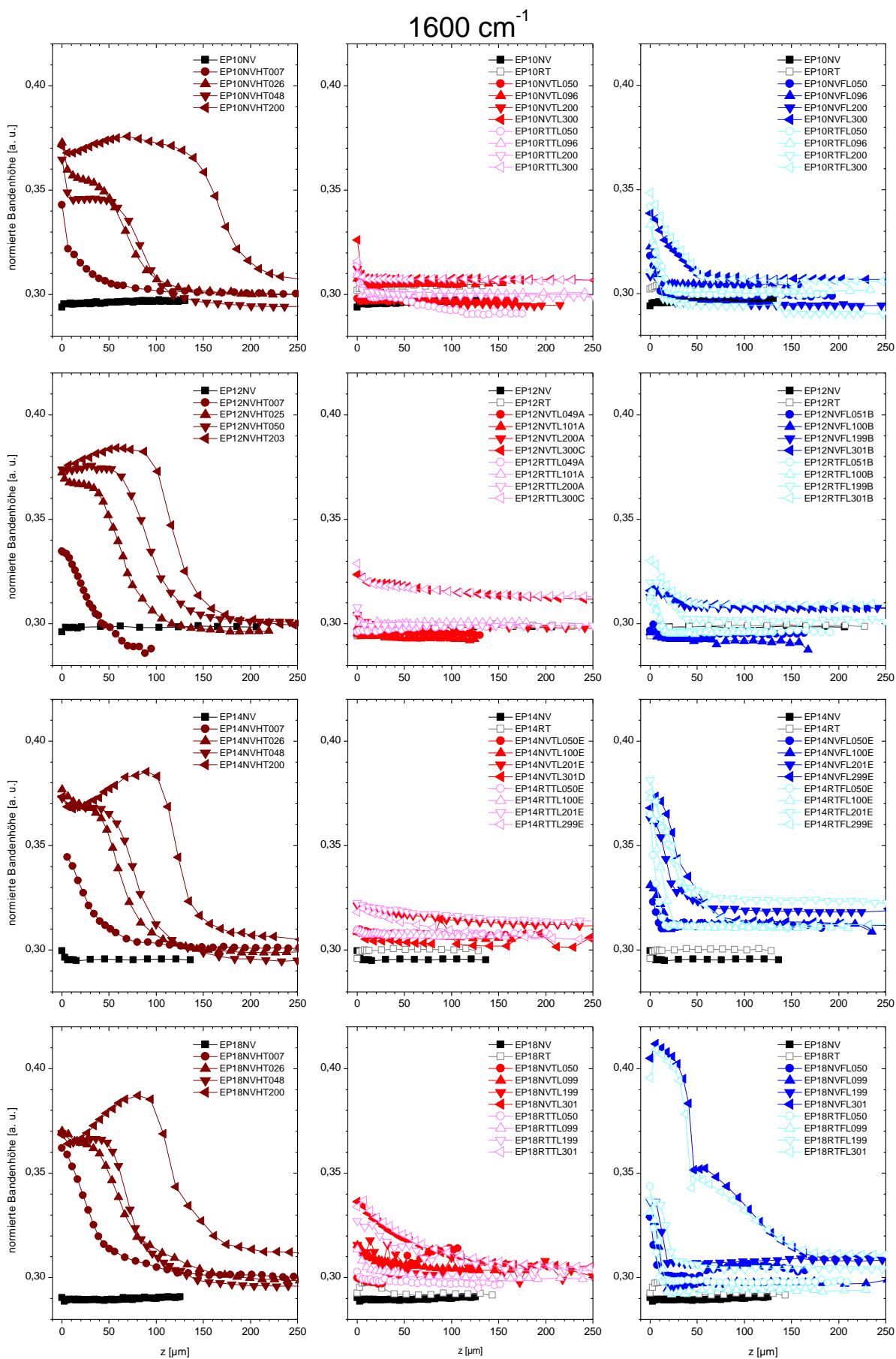


Abbildung 9-24.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1600}^{norm}(z, t_{age})$  wahrend der EP-Bulk-Alterung

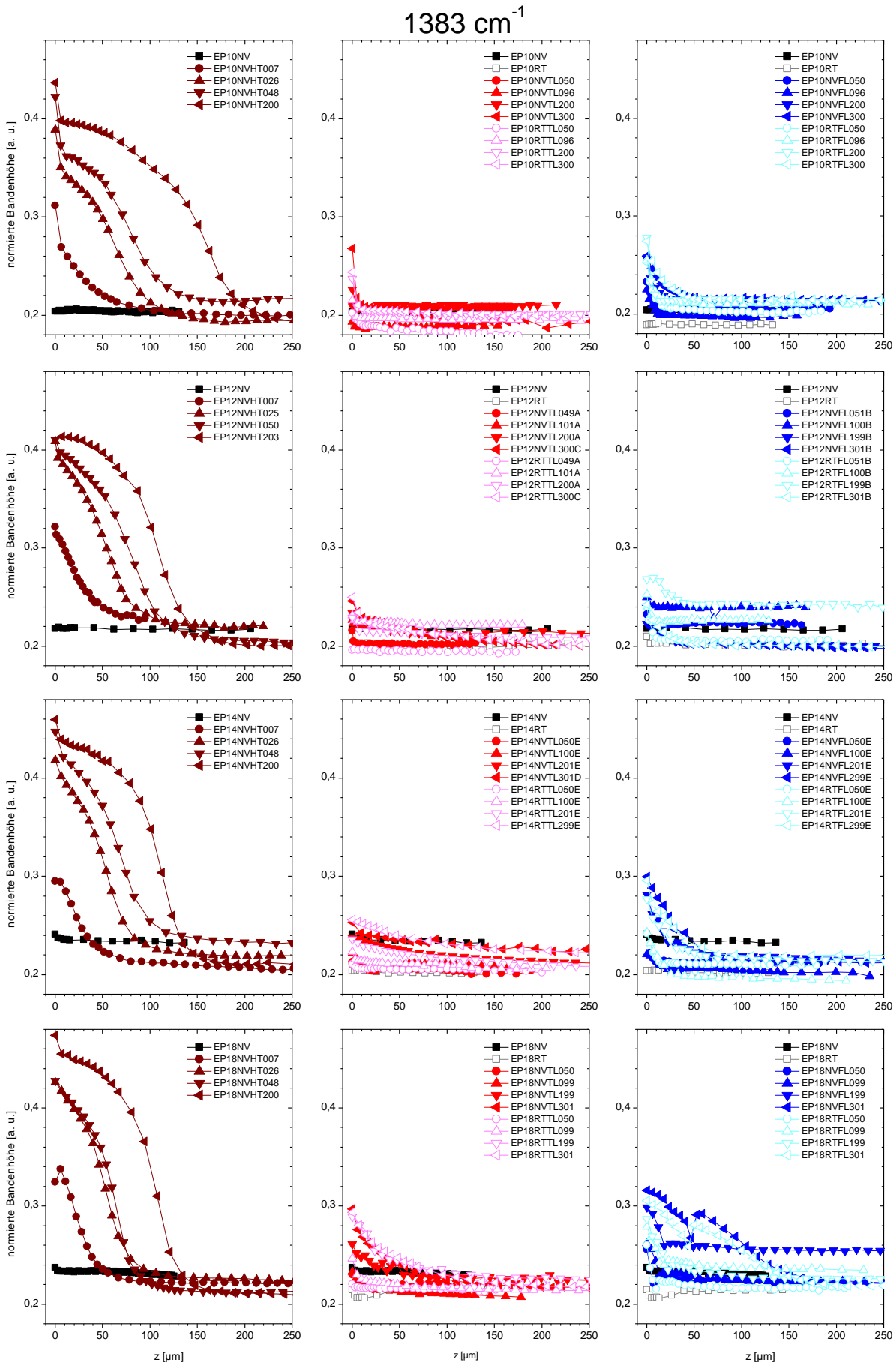


Abbildung 9-25.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1383}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

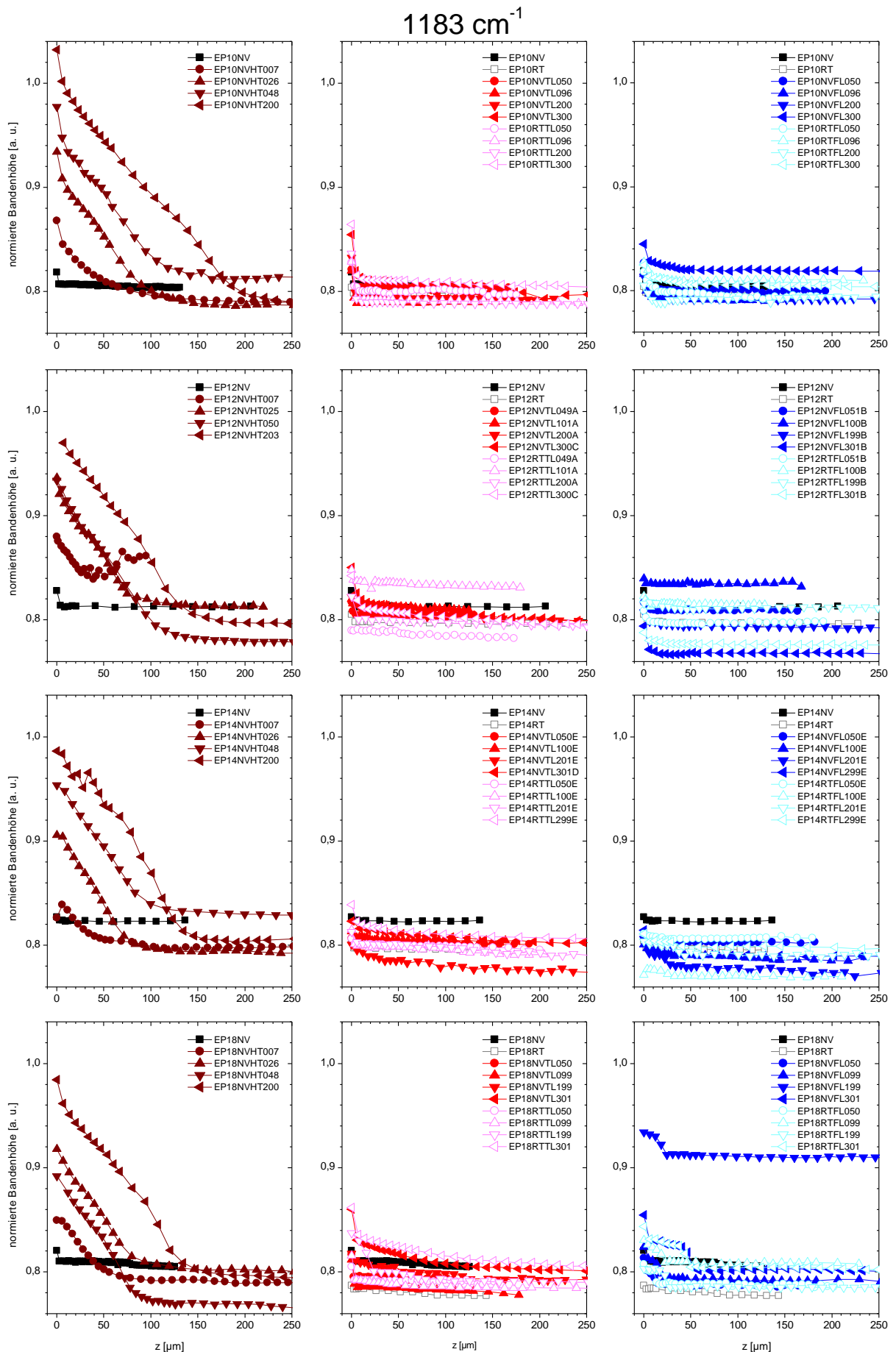


Abbildung 9-26.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1183}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung

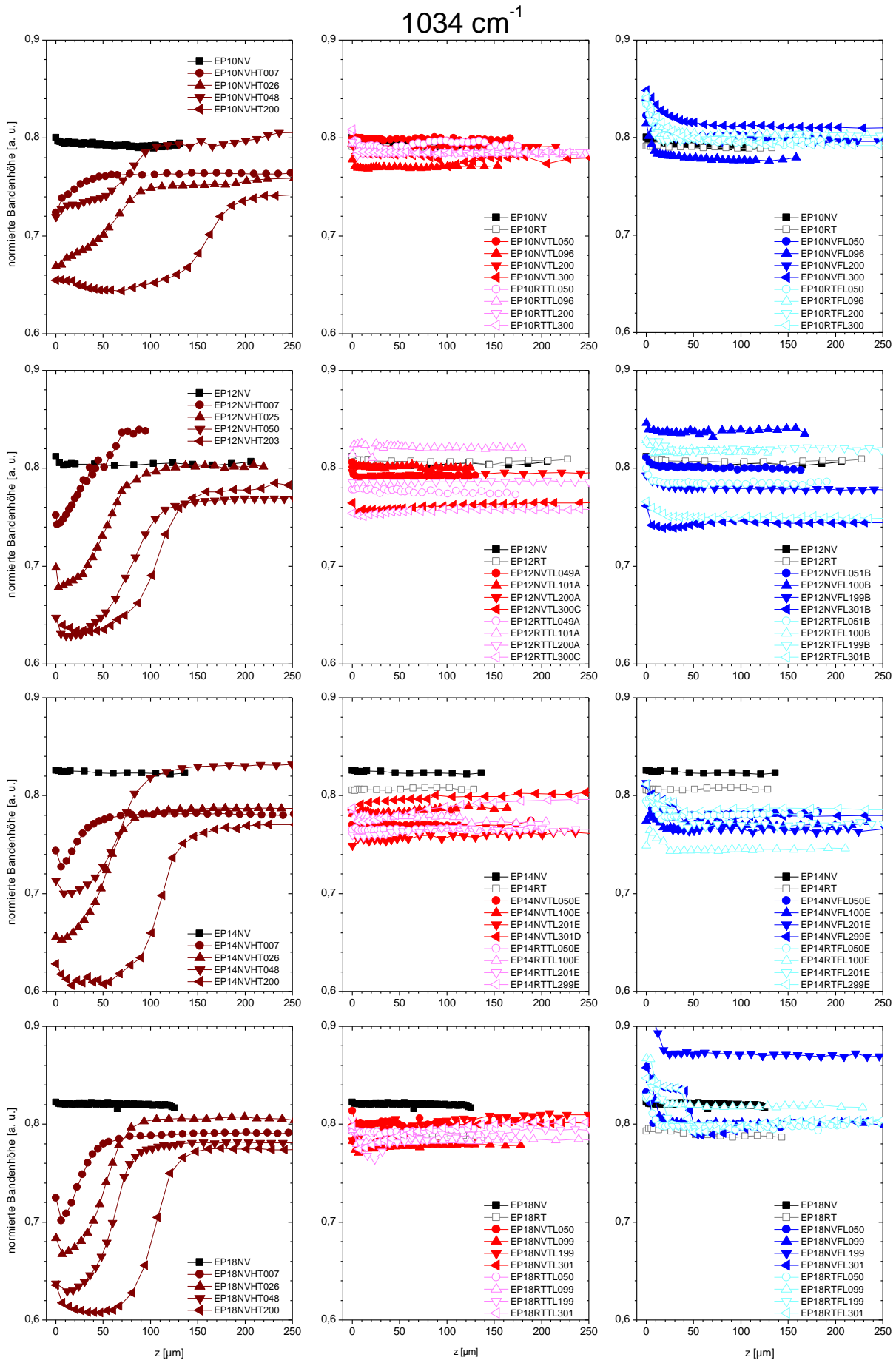


Abbildung 9-27.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1034}^{norm}(z, t_{age})$  während der EP-Bulk-Alterung



## 9.4 $\mu$ -ATR-Spektren gealterter EP-Metall-Kontakte

Dieser Anhang gibt eine Übersicht über die  $\mu$ -ATR-Spektren von EP-Metall- Kontakten

- zu ausgewählten Zeiten (200 d (TL120) bzw. 300 d (TL60, FL60))
- in ausgewählten Tiefen  $z$
- in den Systemen EP12 und EP14
- im Kontakt mit Cu, Al oder Au
- unter allen untersuchten Alterungsbedingungen (TL120, TL60, FL60).

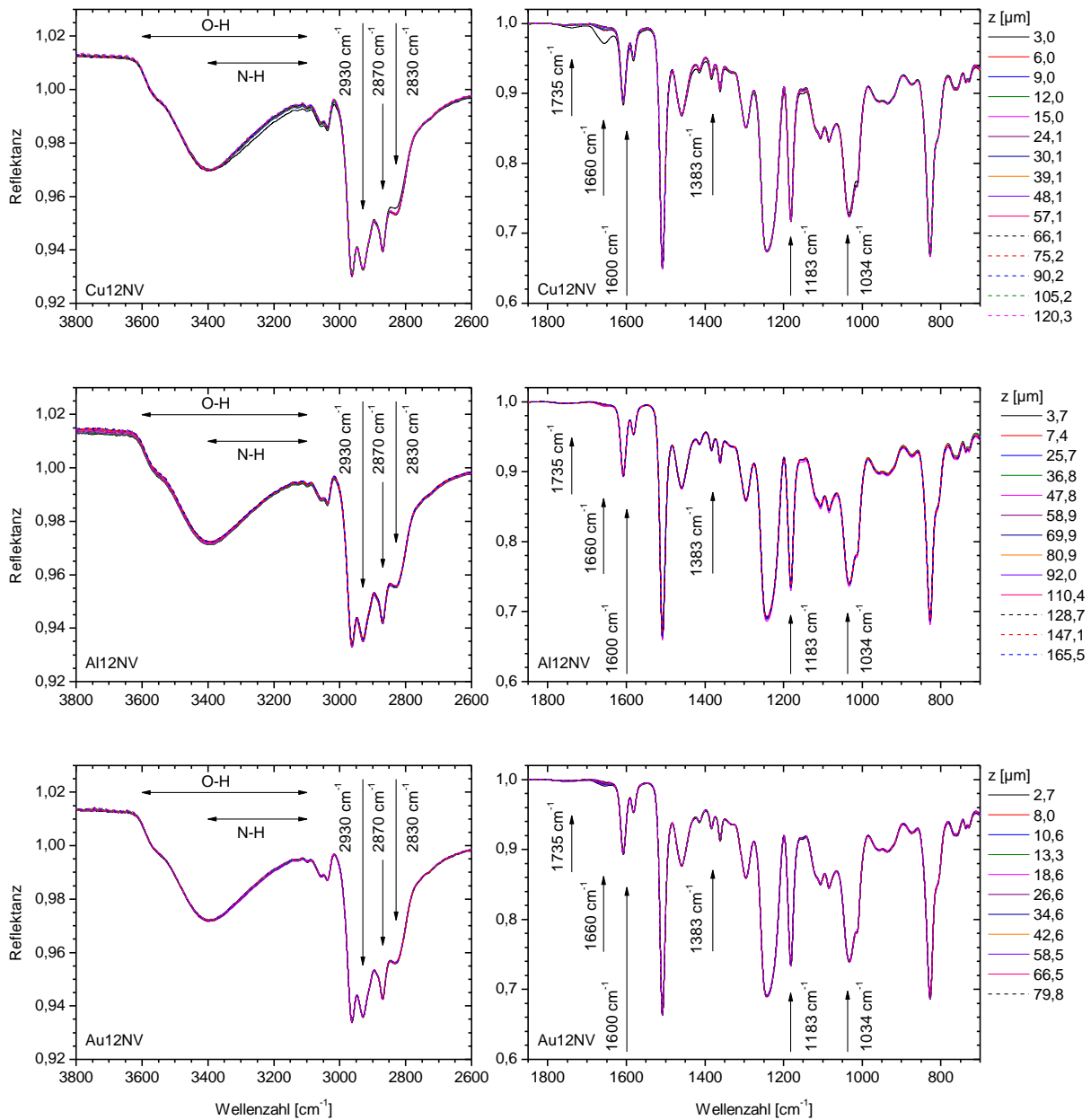


Abbildung 9-28.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) in Abhängigkeit von der Tiefe z

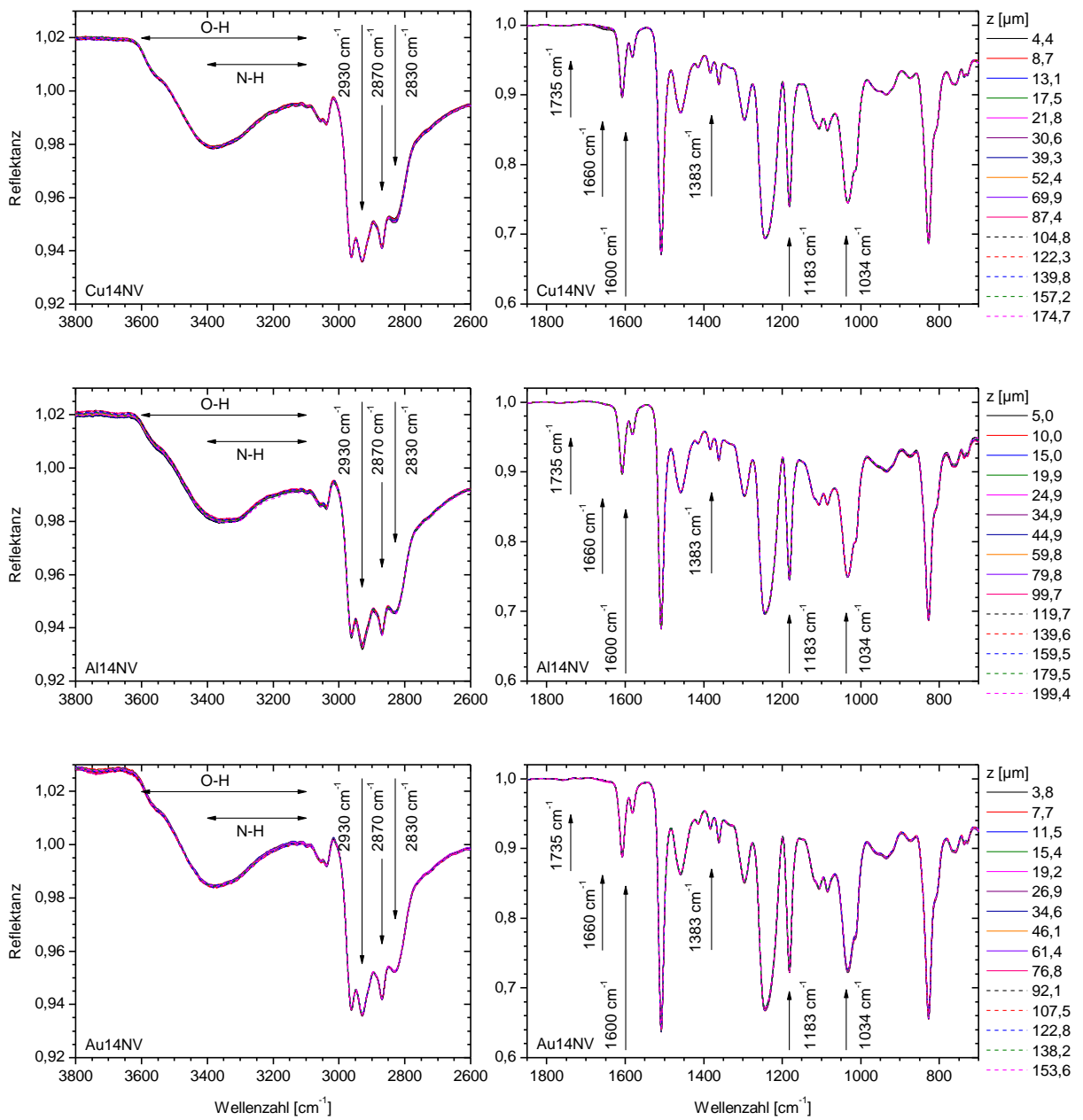


Abbildung 9-29.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP14-Me-Kontakten nach 200 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 120 °C (TL120) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

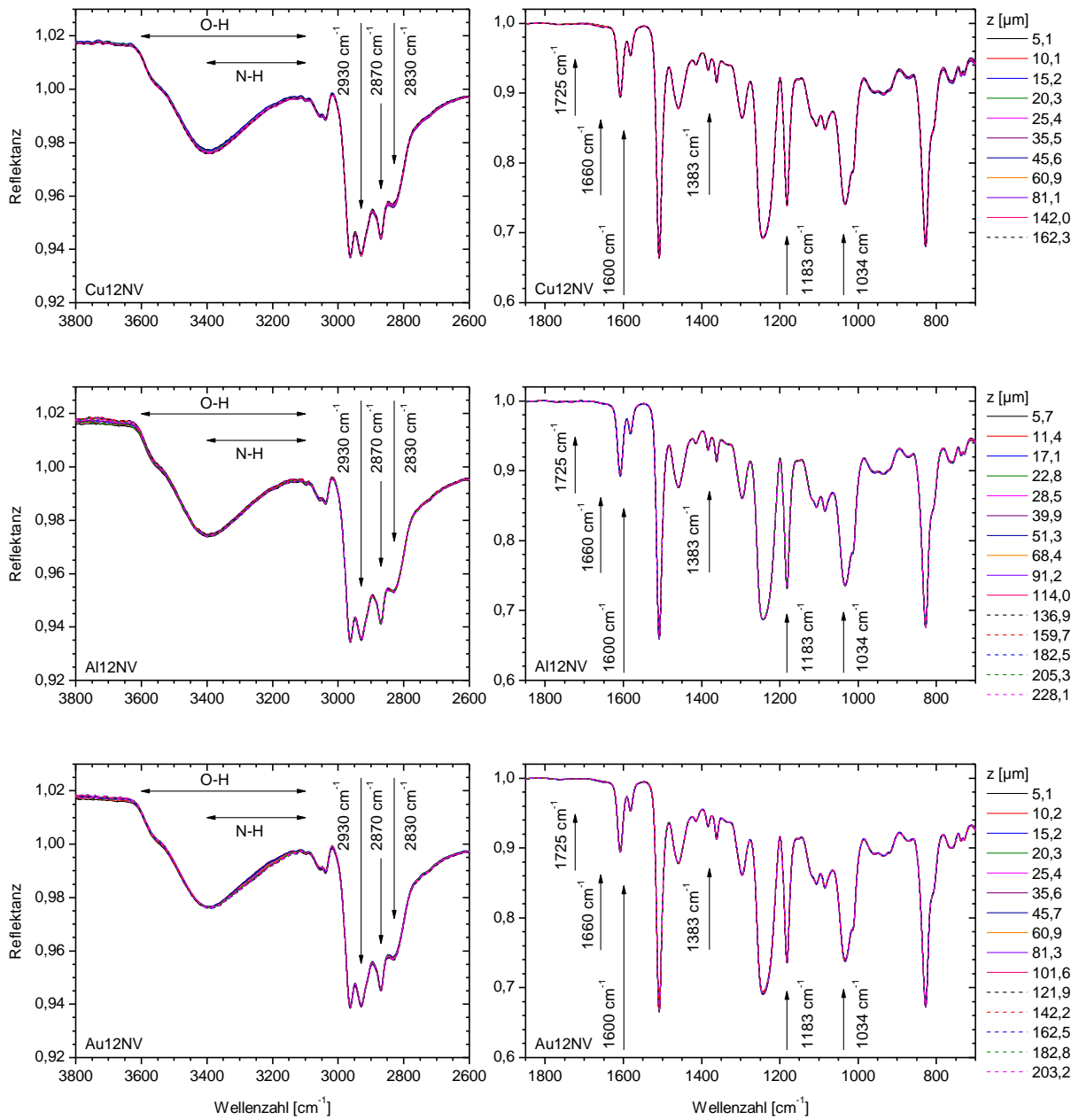


Abbildung 9-30.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

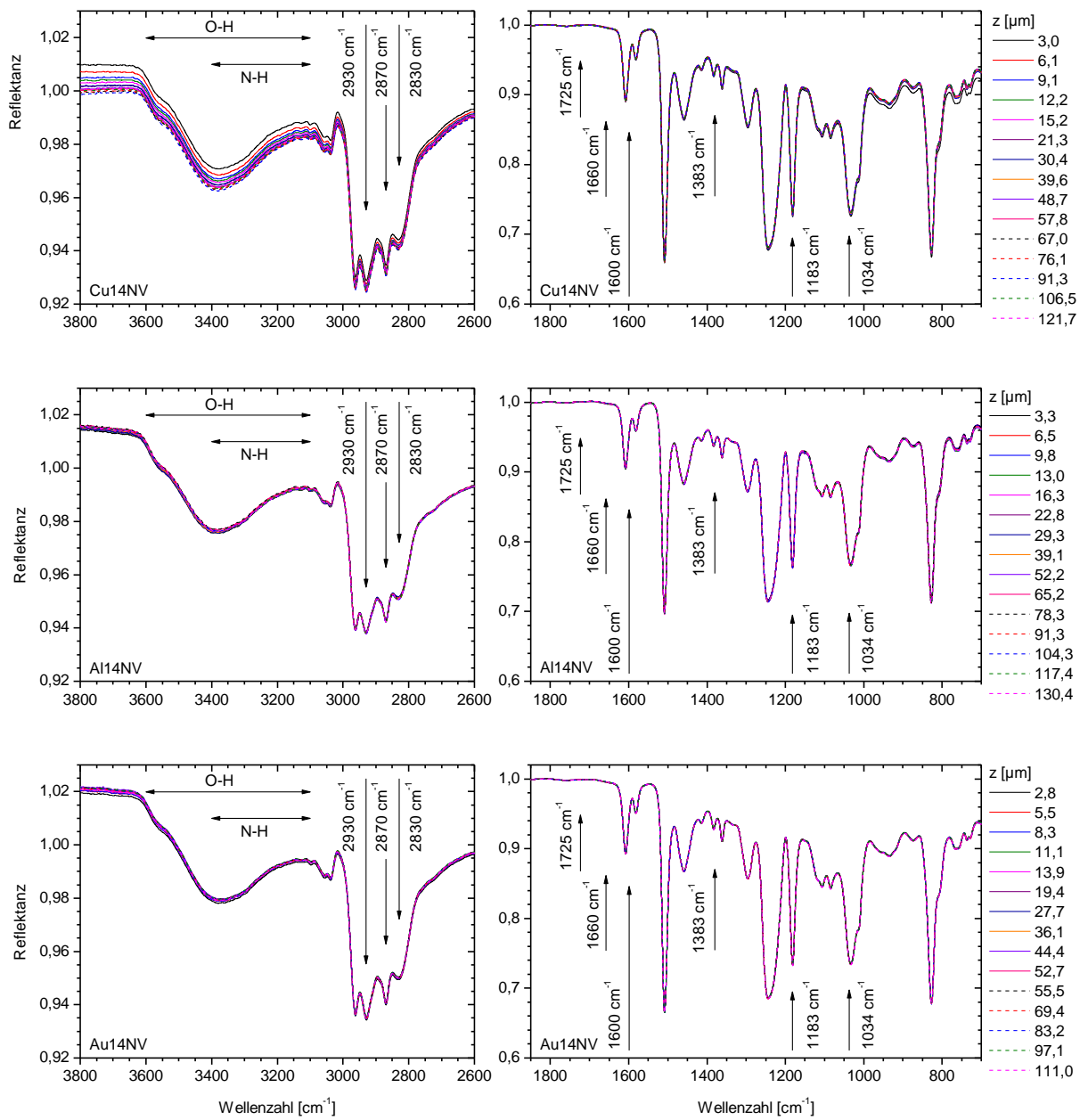


Abbildung 9-31.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP14-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

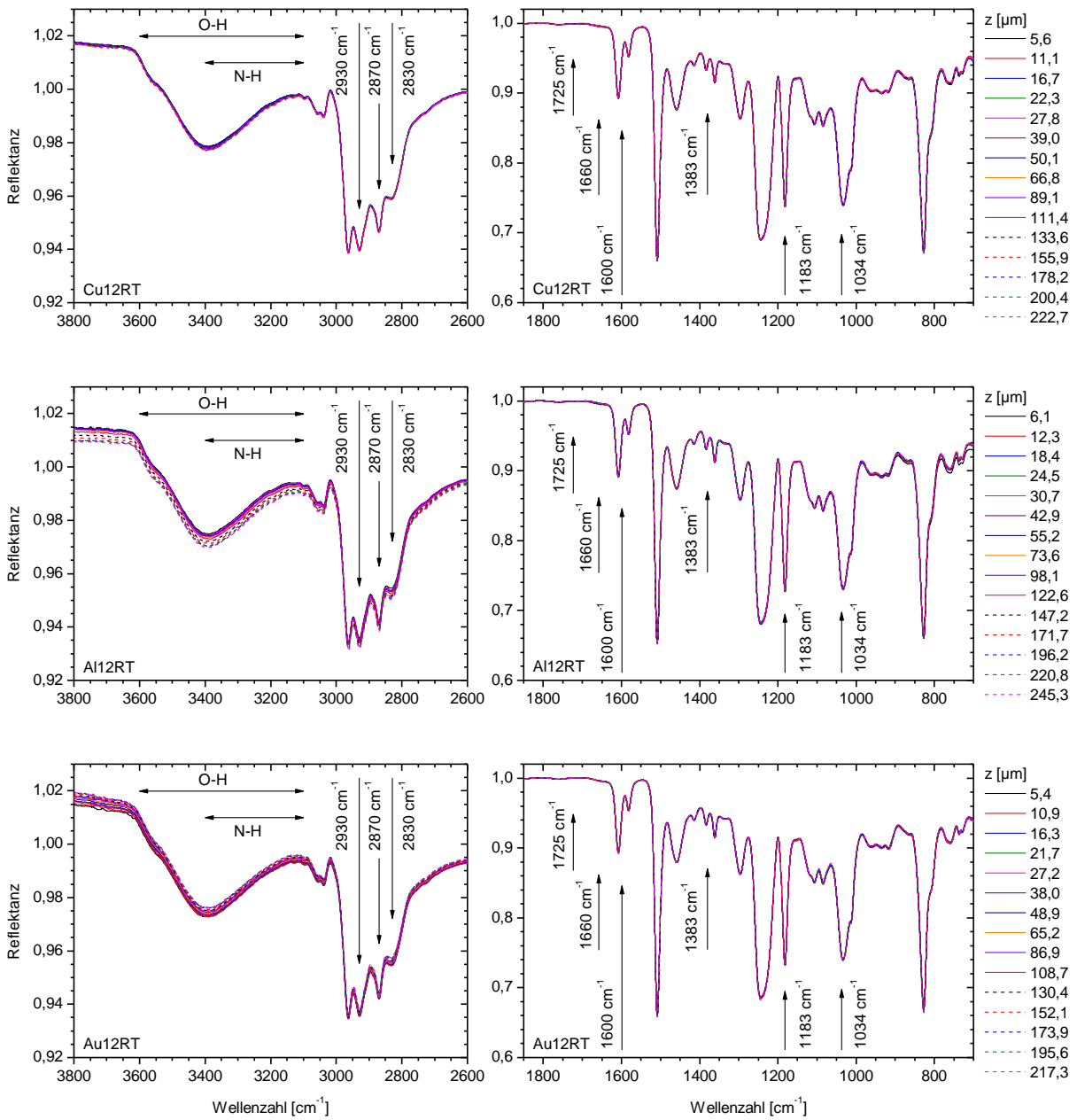


Abbildung 9-32.  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetzten EP12-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

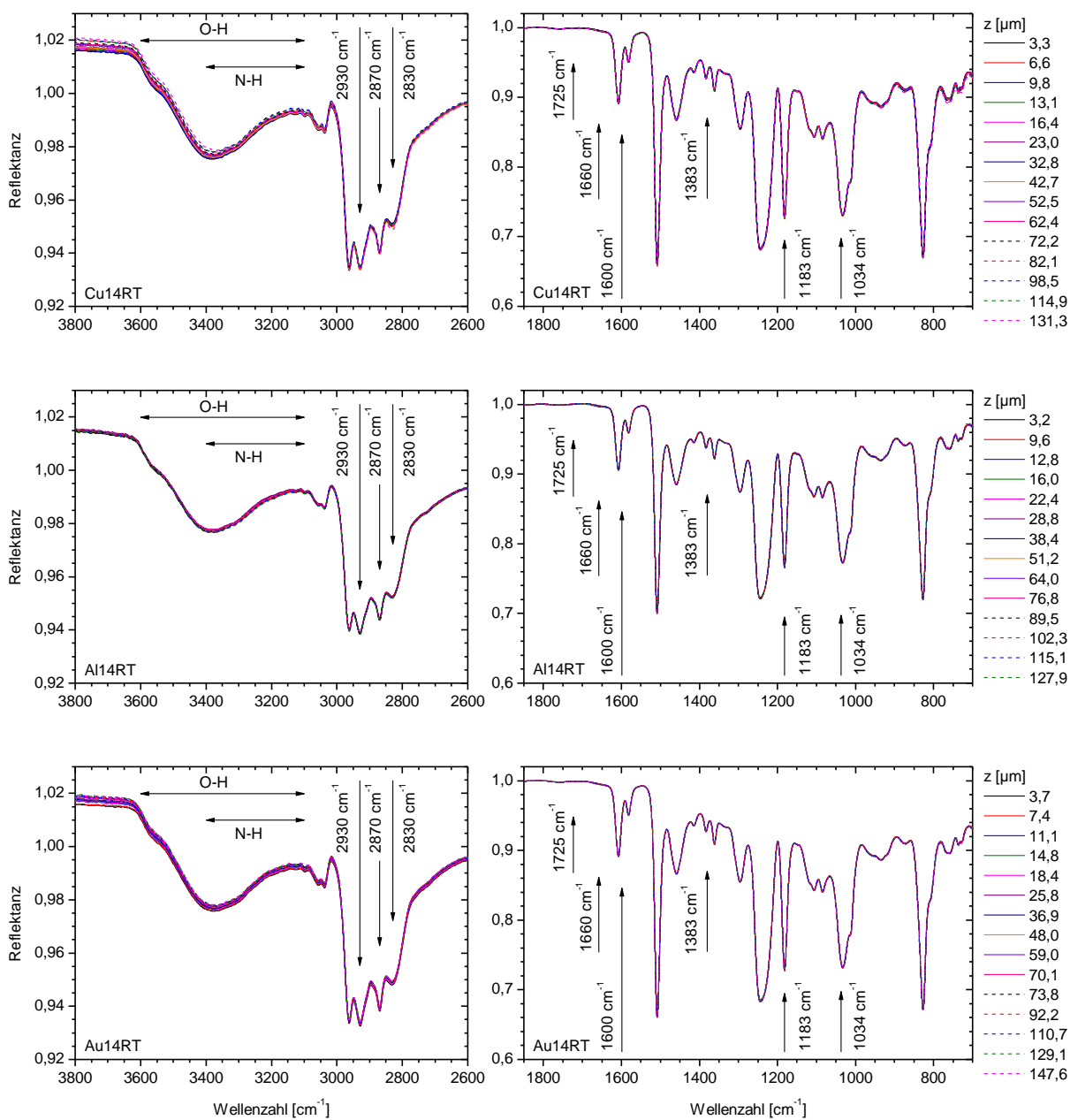


Abbildung 9-33.  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetzten EP14-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in getrockneter Luft bei 60 °C (TL60) in Abhängigkeit von der Tiefe z

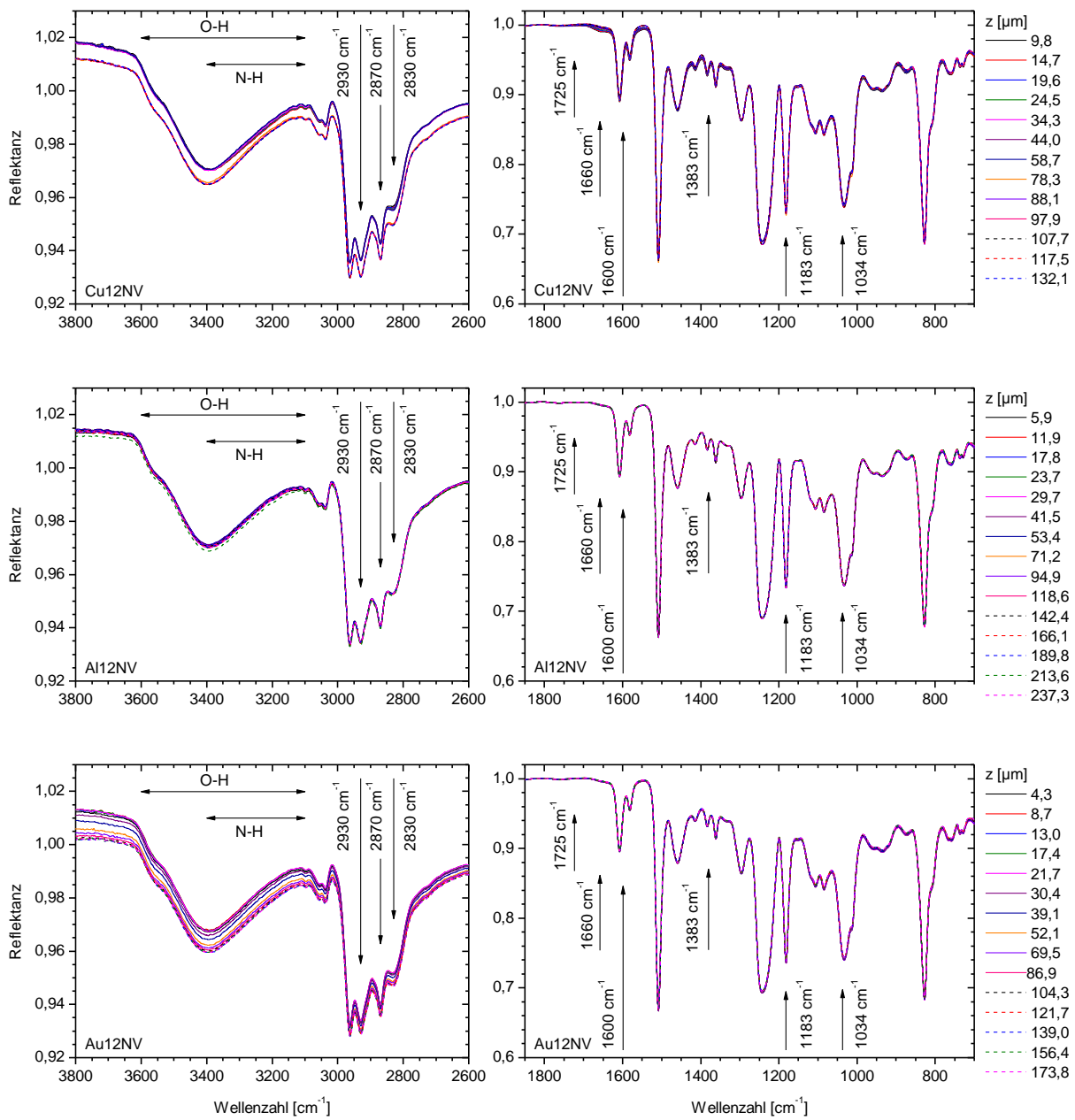


Abbildung 9-34.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP12-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$



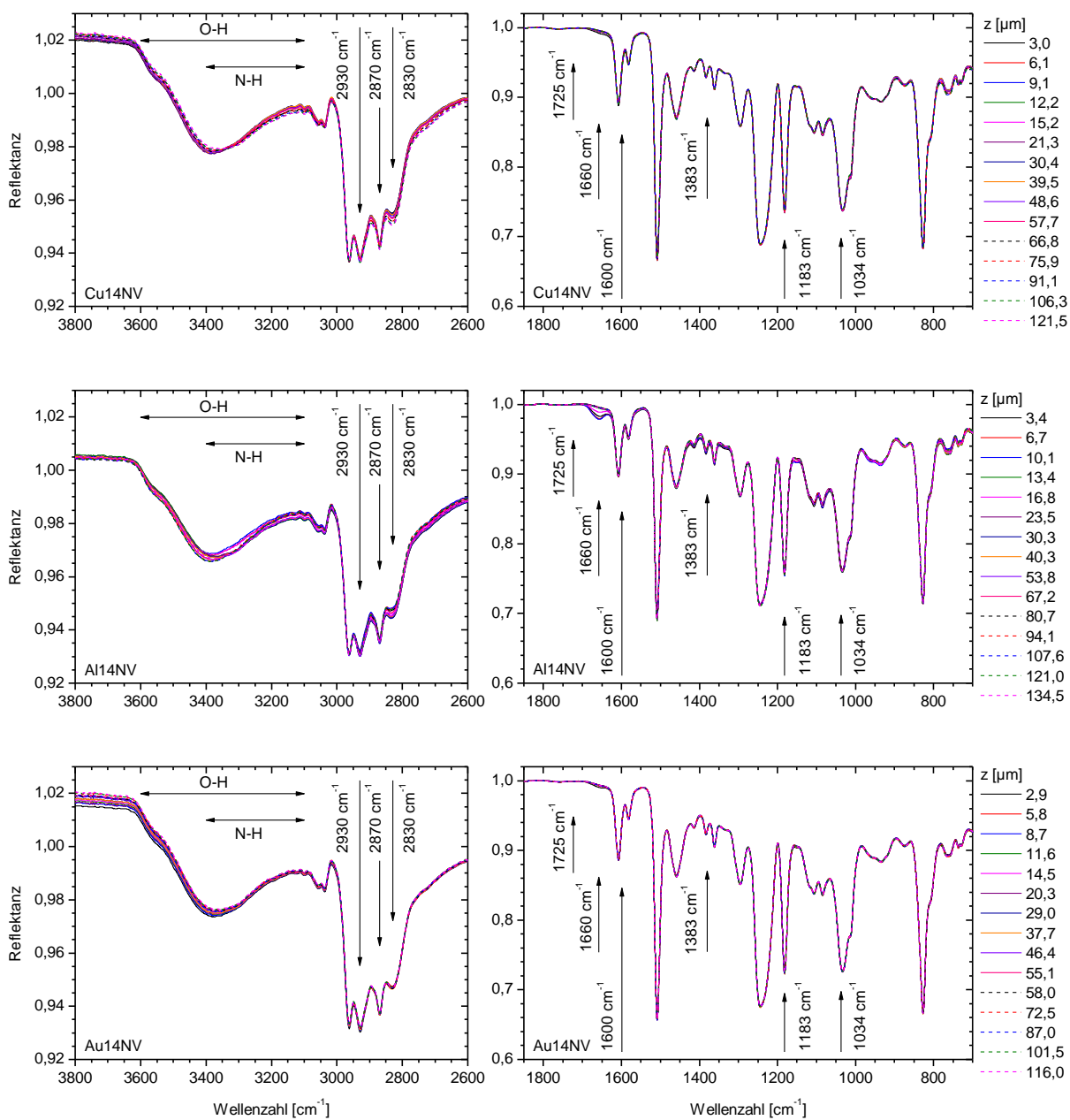


Abbildung 9-35.  $\mu$ -ATR-Spektren von nachvernetzten EP14-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe z

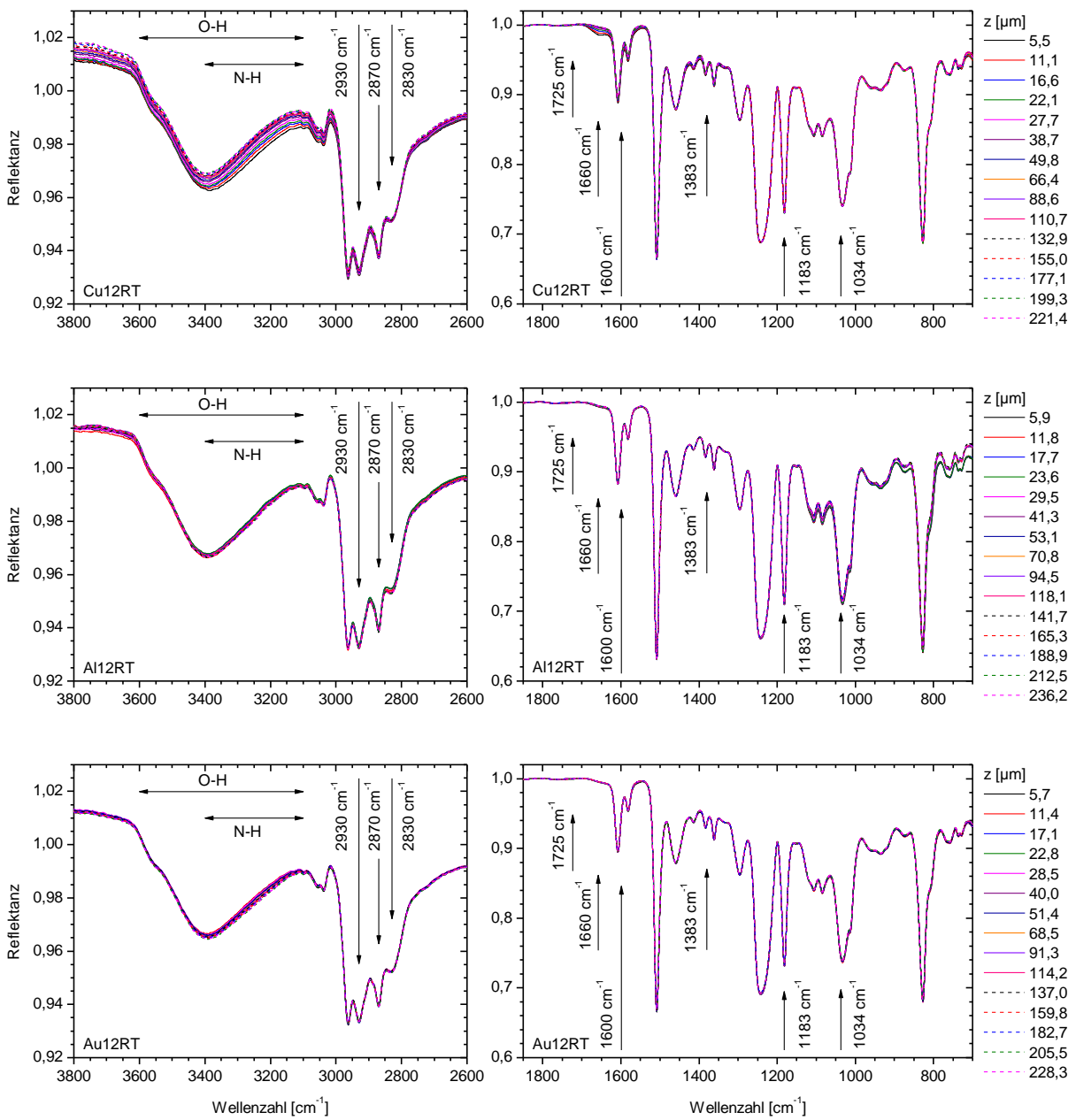


Abbildung 9-36.  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetzten EP12-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$

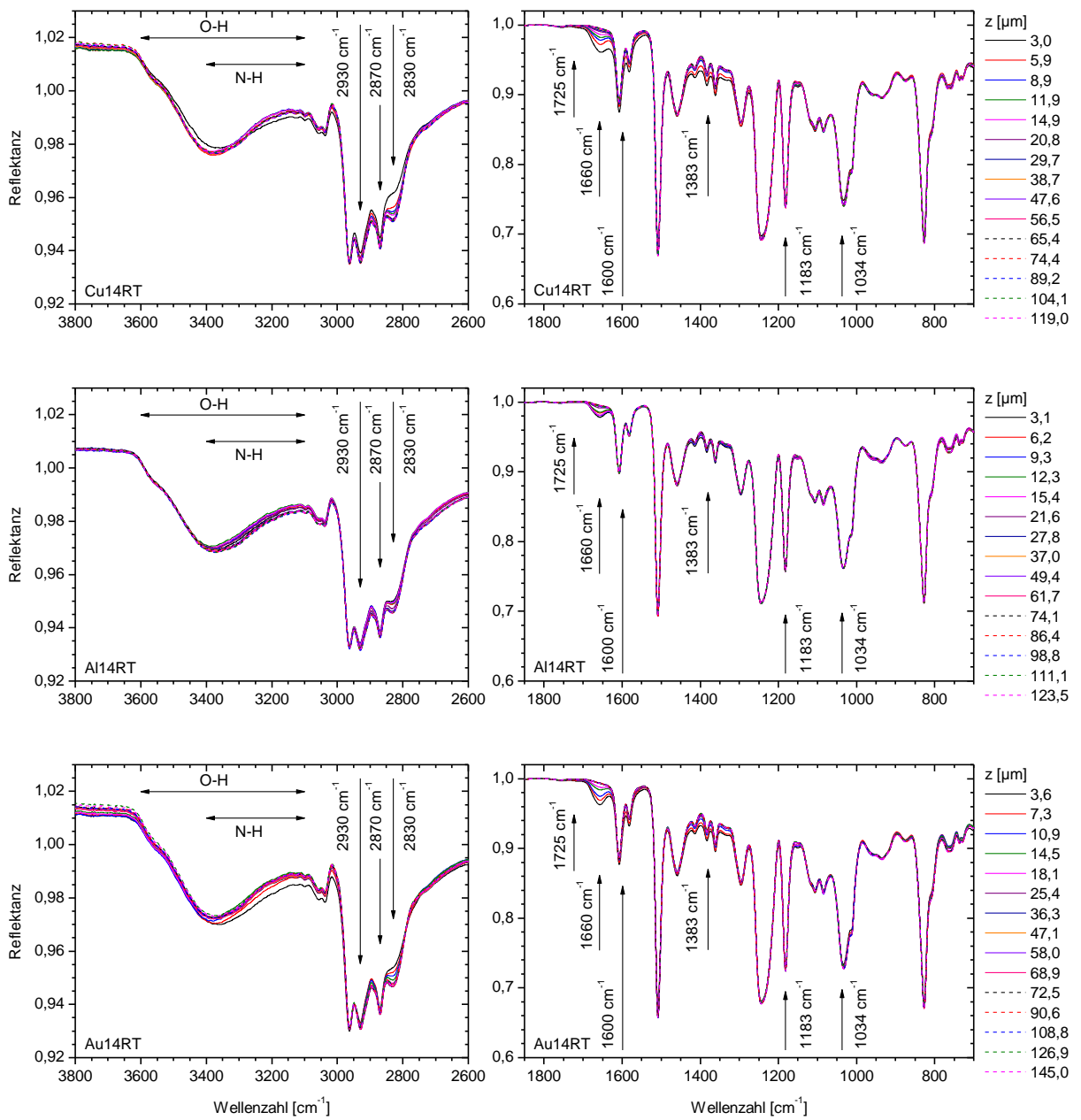


Abbildung 9-37.  $\mu$ -ATR-Spektren von RT-vernetzten EP14-Me-Kontakten nach 300 Tagen Alterung in feuchter Luft (90 % r.F.) bei 60 °C (FL60) in Abhängigkeit von der Tiefe z



## 9.5 $\mu$ -ATR-Tiefenprofile in gealterten EP-Metall-Kontakten

Dieser Anhang gibt eine Übersicht über die Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes und aller ausgewerteten Banden in  $\mu$ -ATR-Spektren von EP-Metall-Kontakten

- zu ausgewählten Zeiten (200 d (TL120) bzw. 300 d (TL60, FL60))
- in ausgewählten Tiefen  $z$
- in den Systemen EP12 und EP14
- im Kontakt mit Cu, Al oder Au
- unter allen untersuchten Alterungsbedingungen (TL120, TL60, FL60).

915U

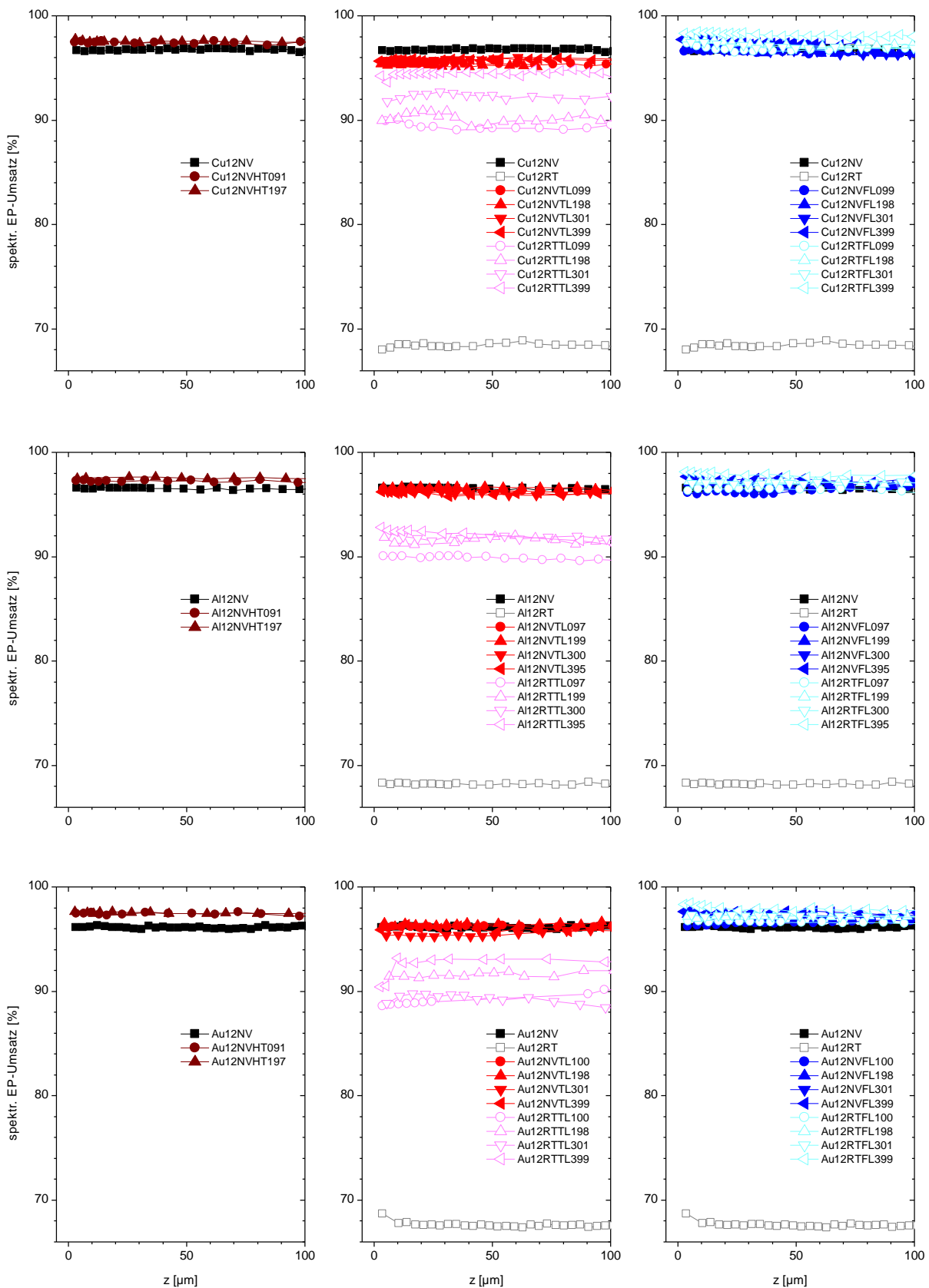


Abbildung 9-38.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes  $U_{EP}^{MIR}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

915U

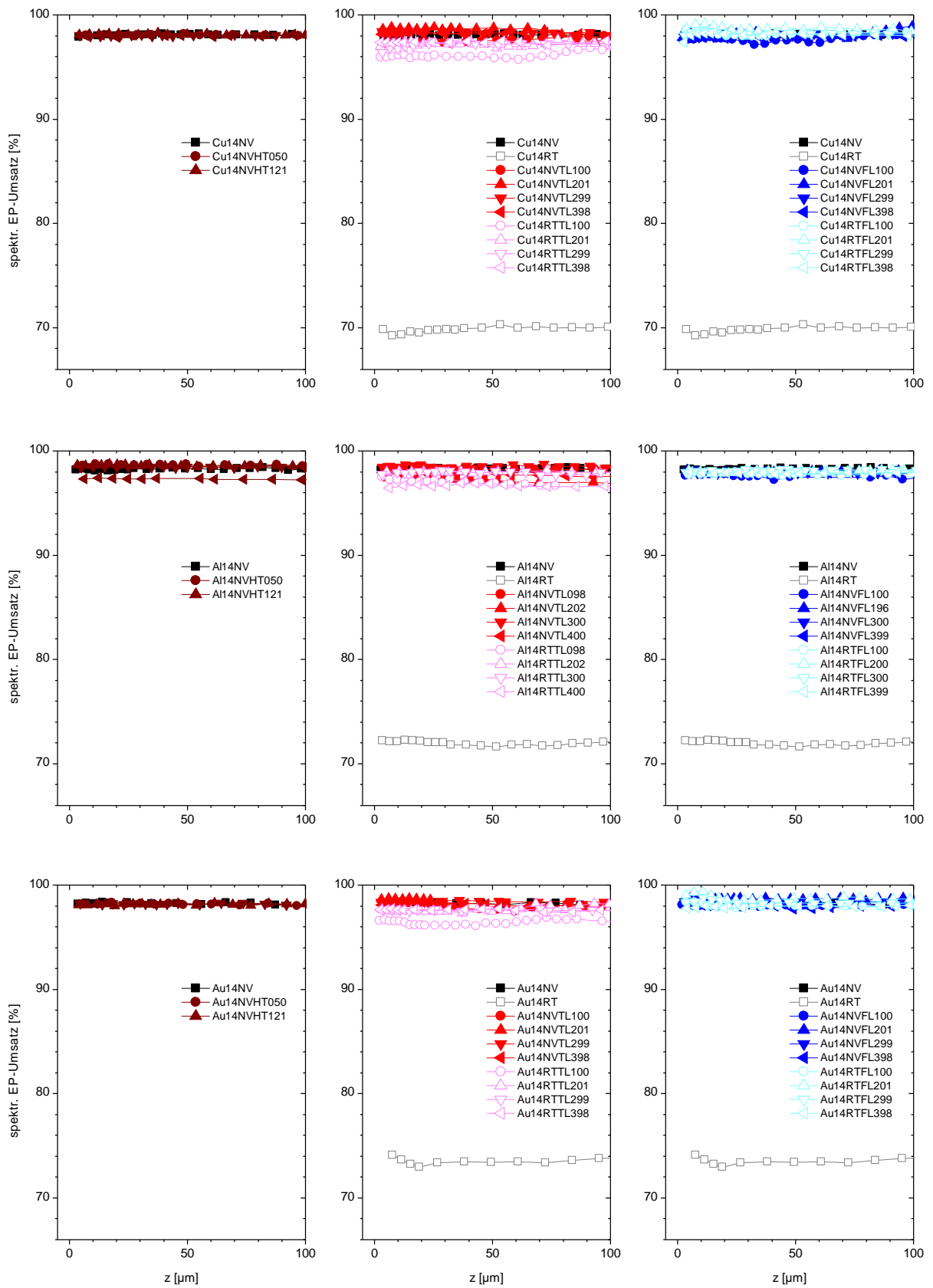


Abbildung 9-39.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile des spektroskopischen EP-Umsatzes  $U_{EP}^{MIR}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

### OH-NH

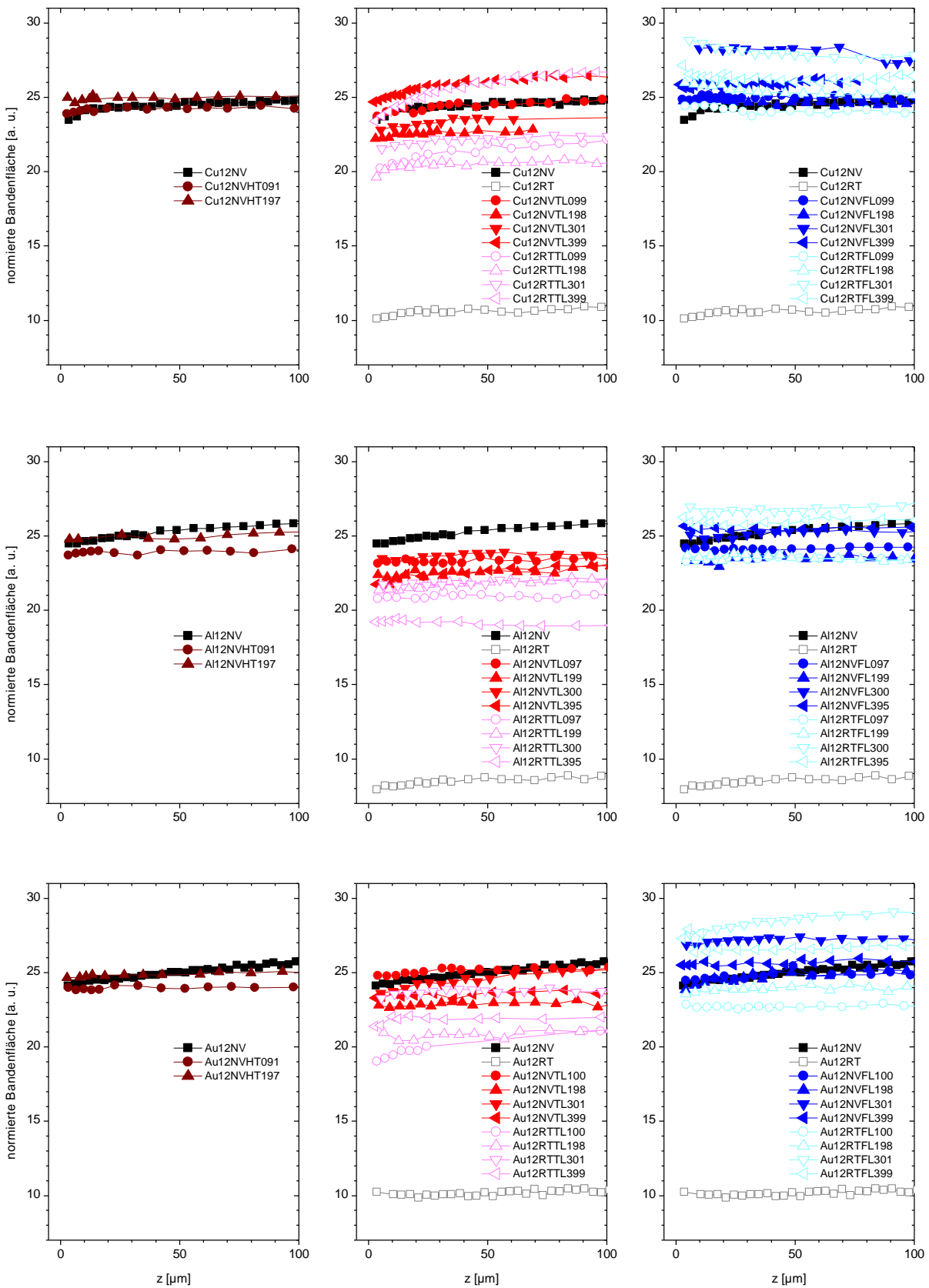


Abbildung 9-40.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{OH+NH}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten



### OH-NH

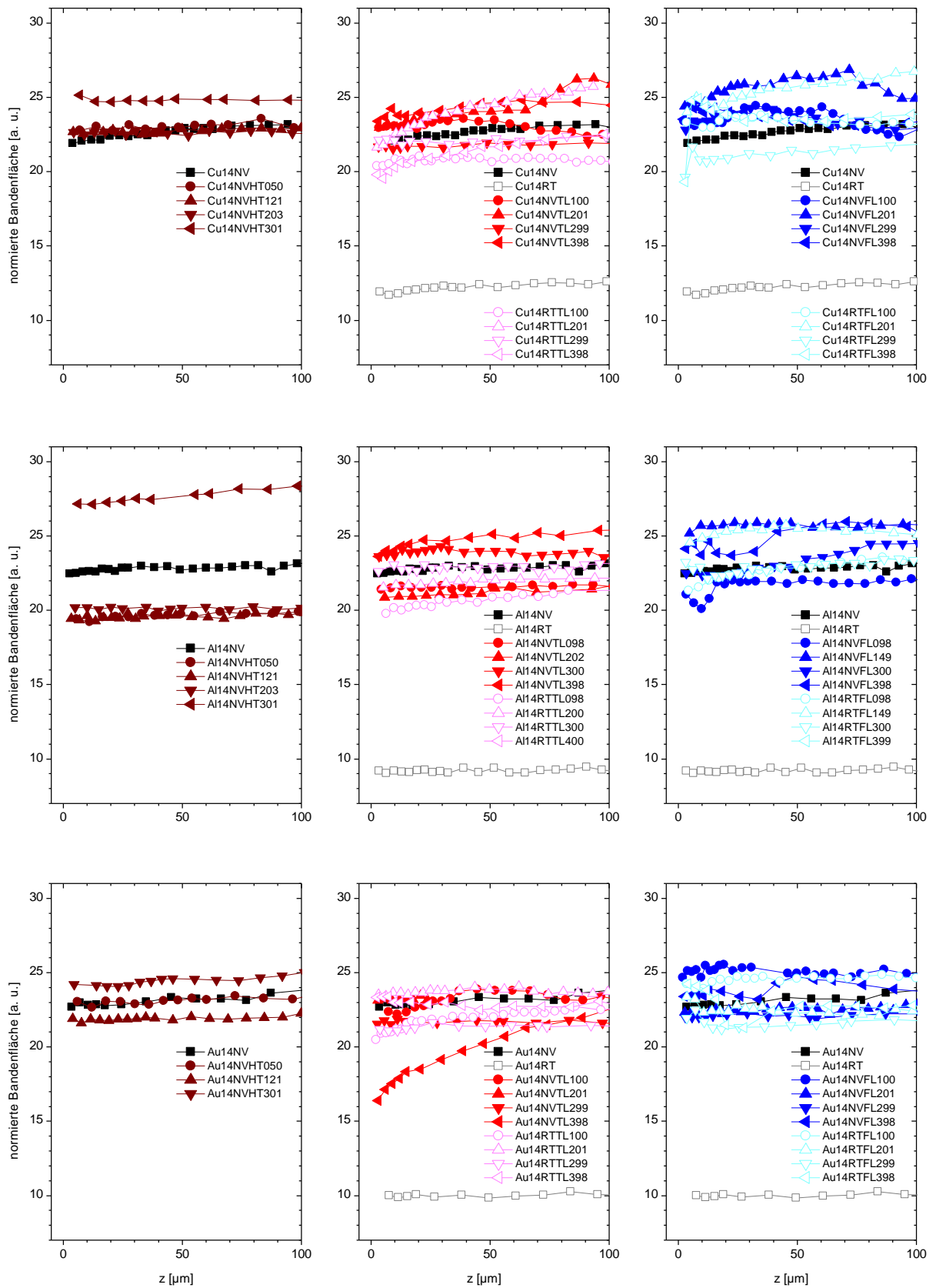


Abbildung 9-41.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{OH+NH}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

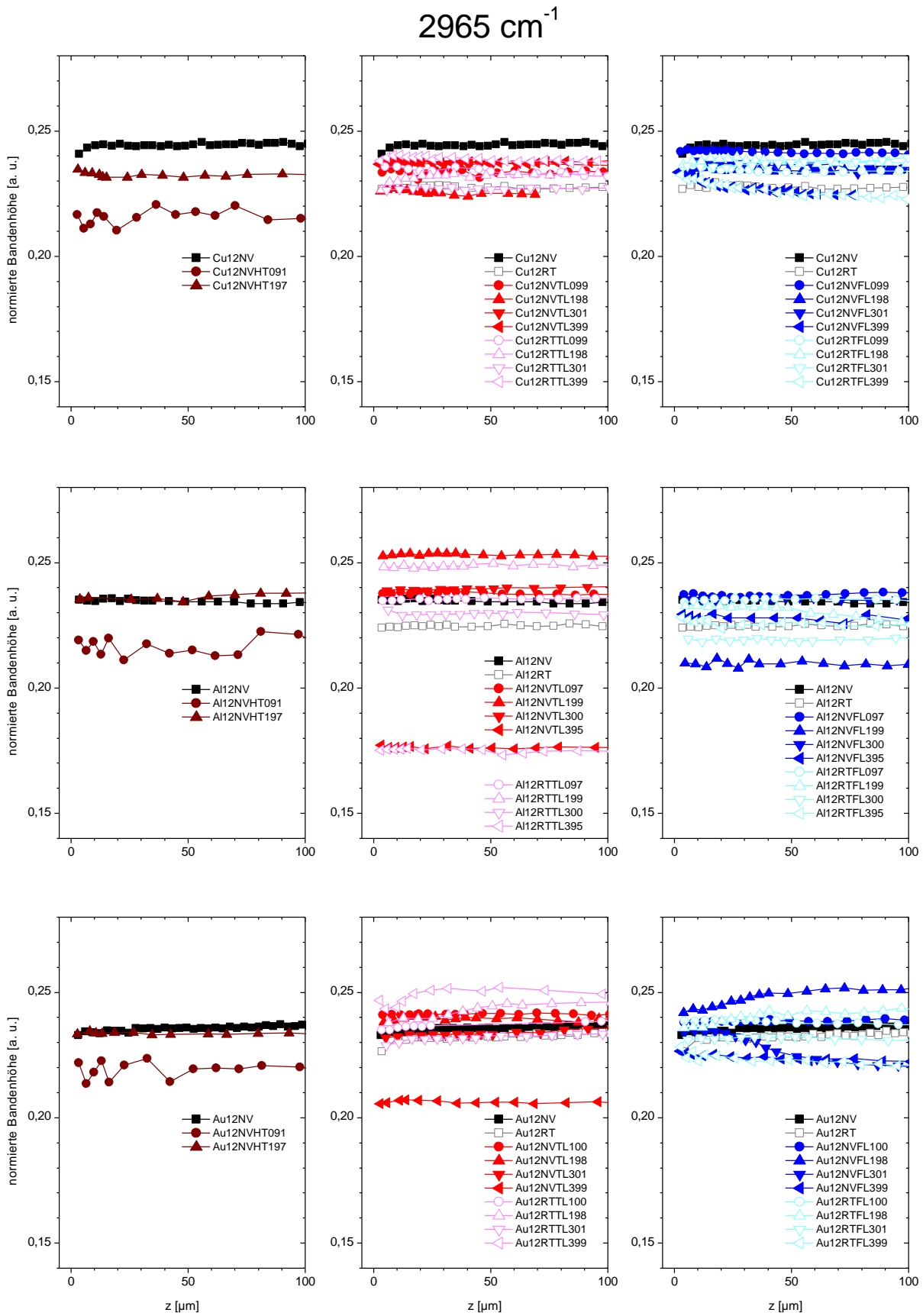


Abbildung 9-42.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2965}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

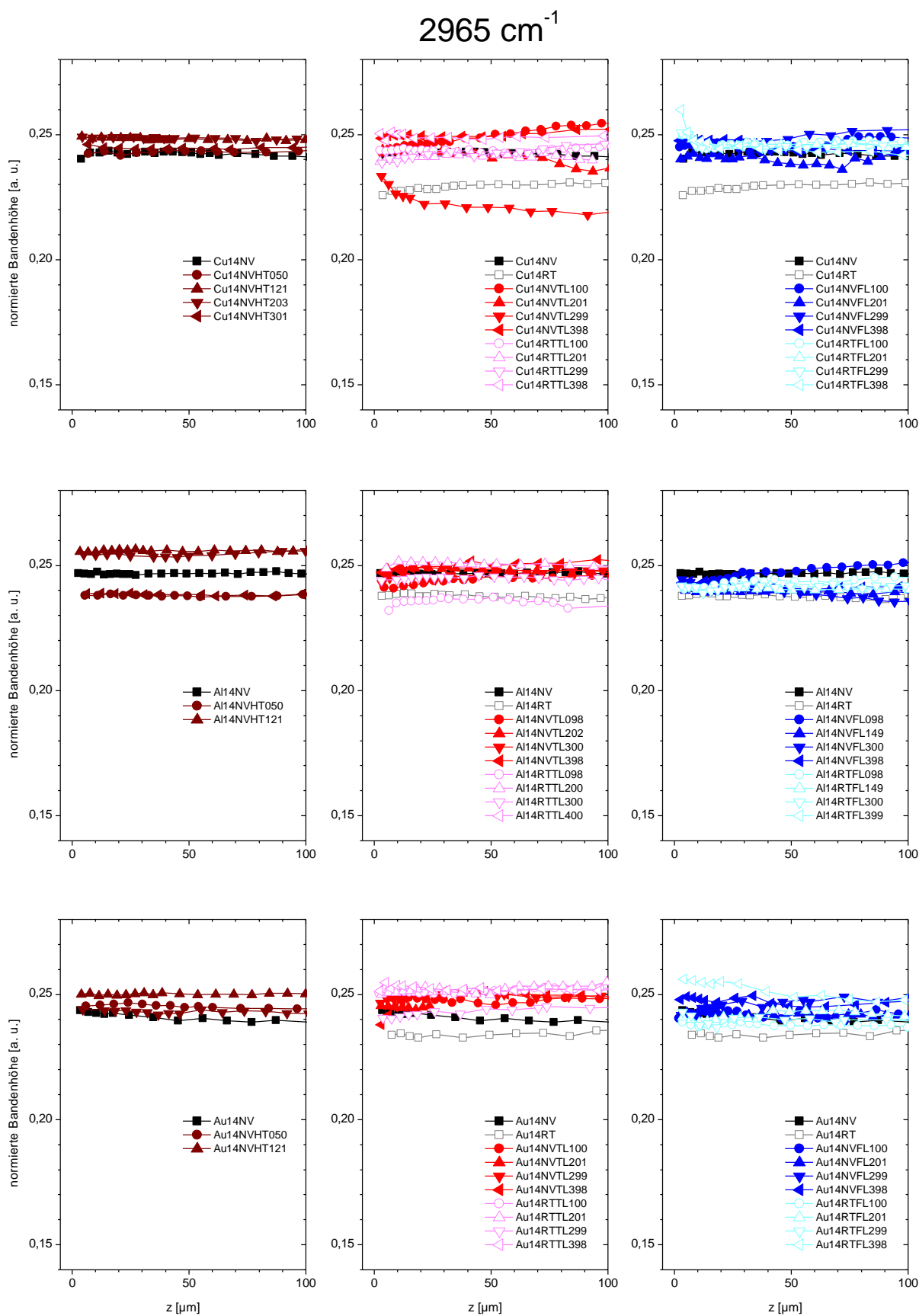


Abbildung 9-43.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2965}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

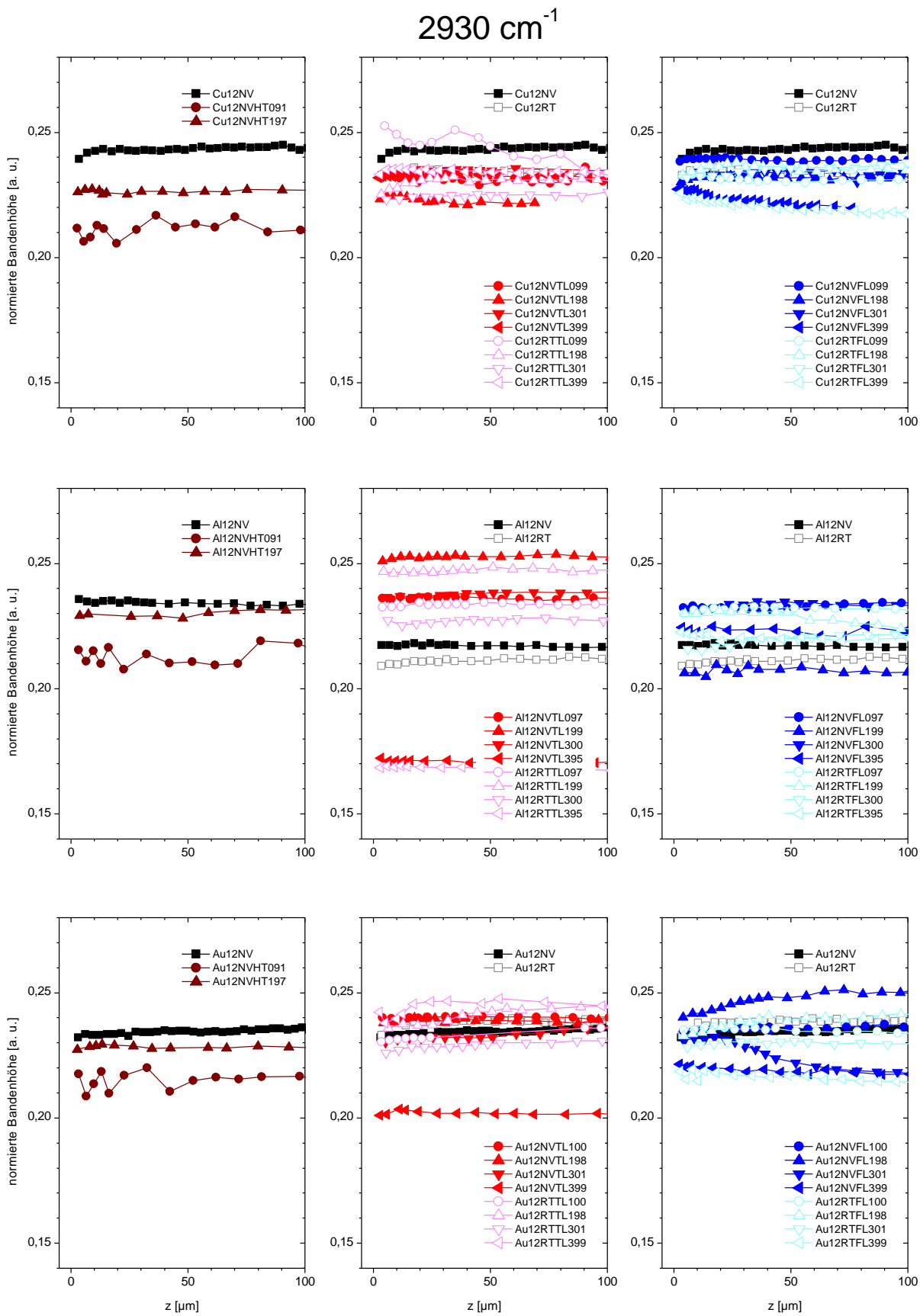


Abbildung 9-44.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2930}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

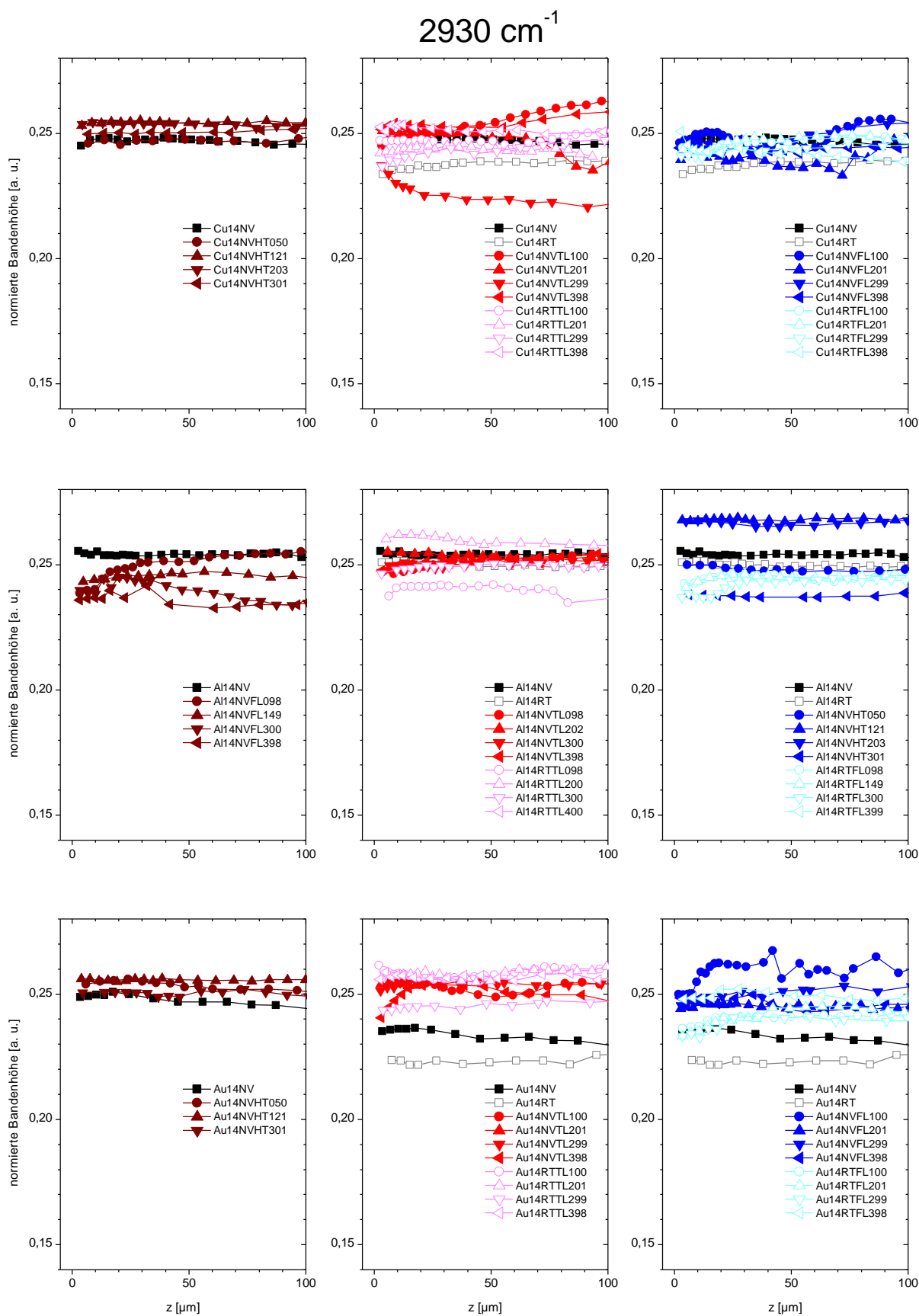


Abbildung 9-45.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2930}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

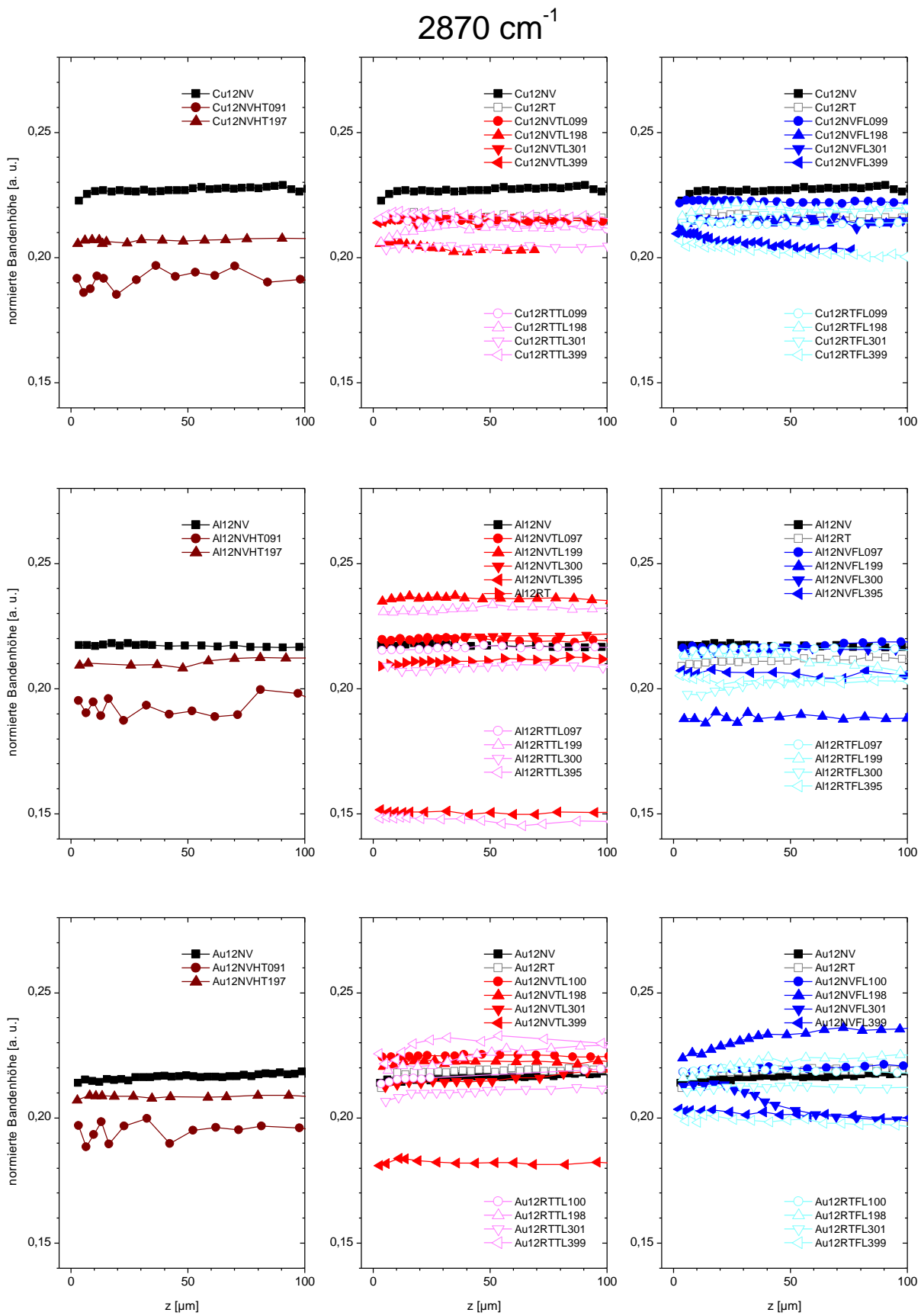


Abbildung 9-46.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2870}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

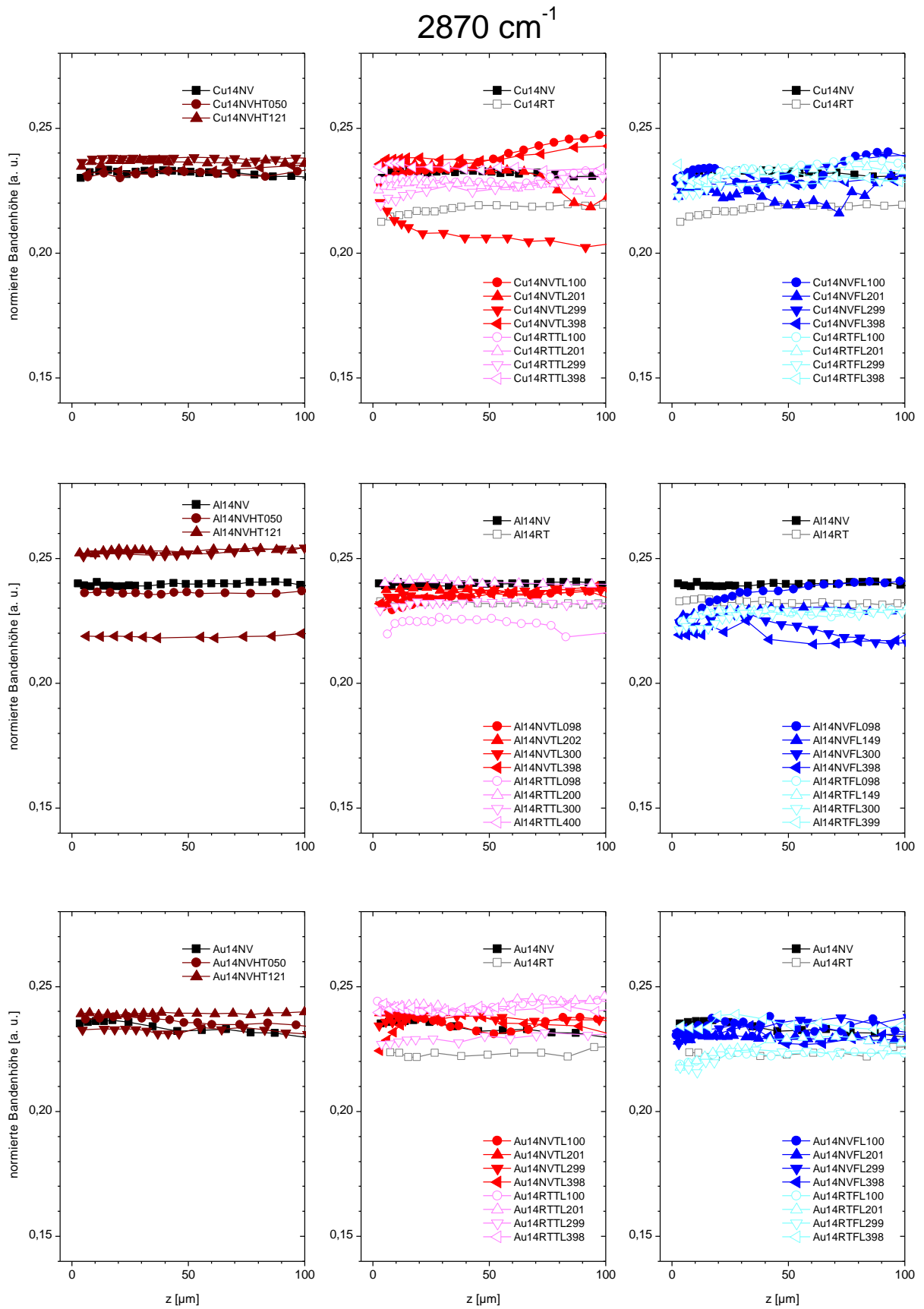


Abbildung 9-47.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2870}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

2830 cm<sup>-1</sup>

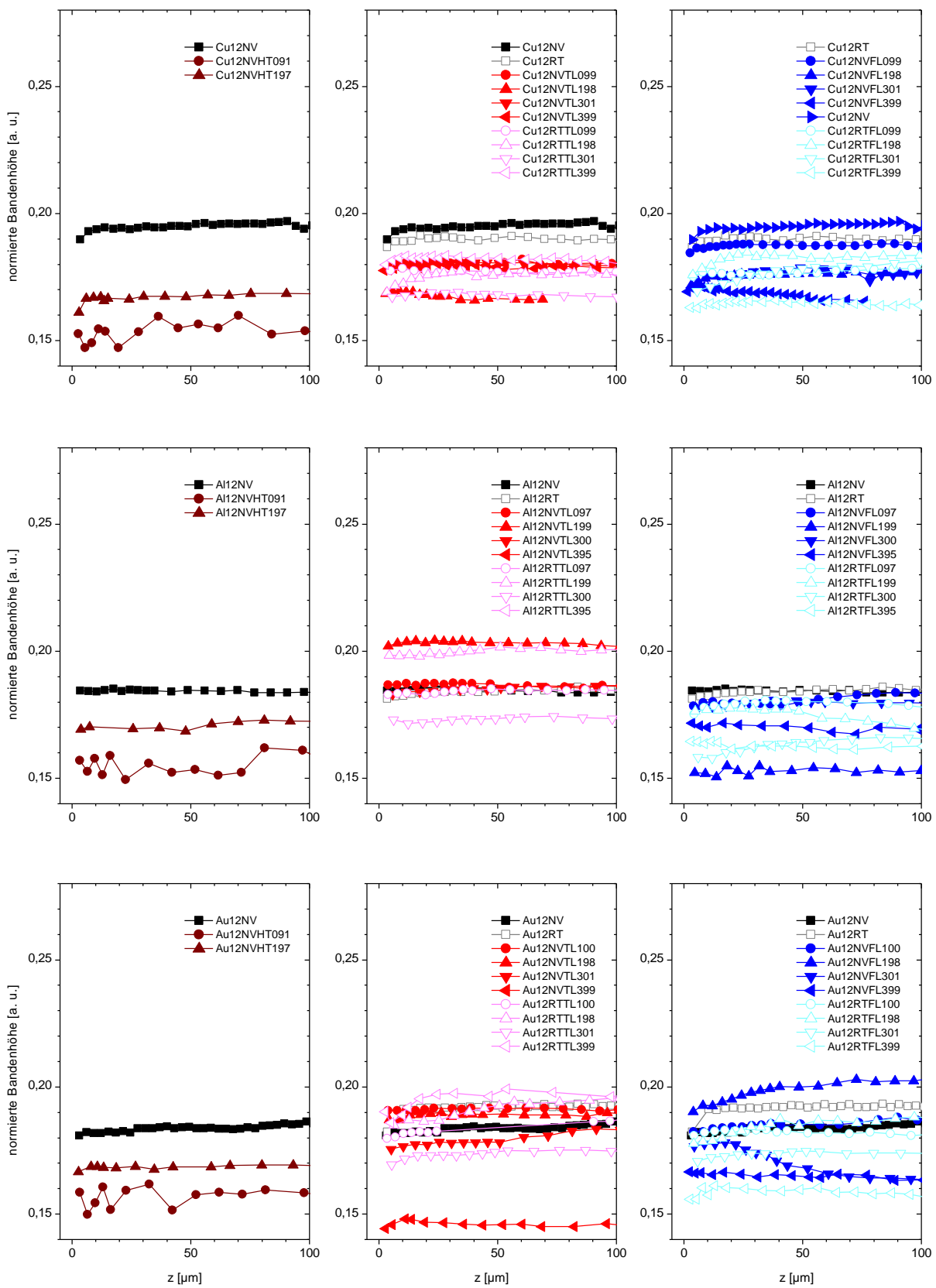


Abbildung 9-48.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2830}^{norm}(z, t_{age})$  wurhrend der Alterung von EP12-Me-Kontakten



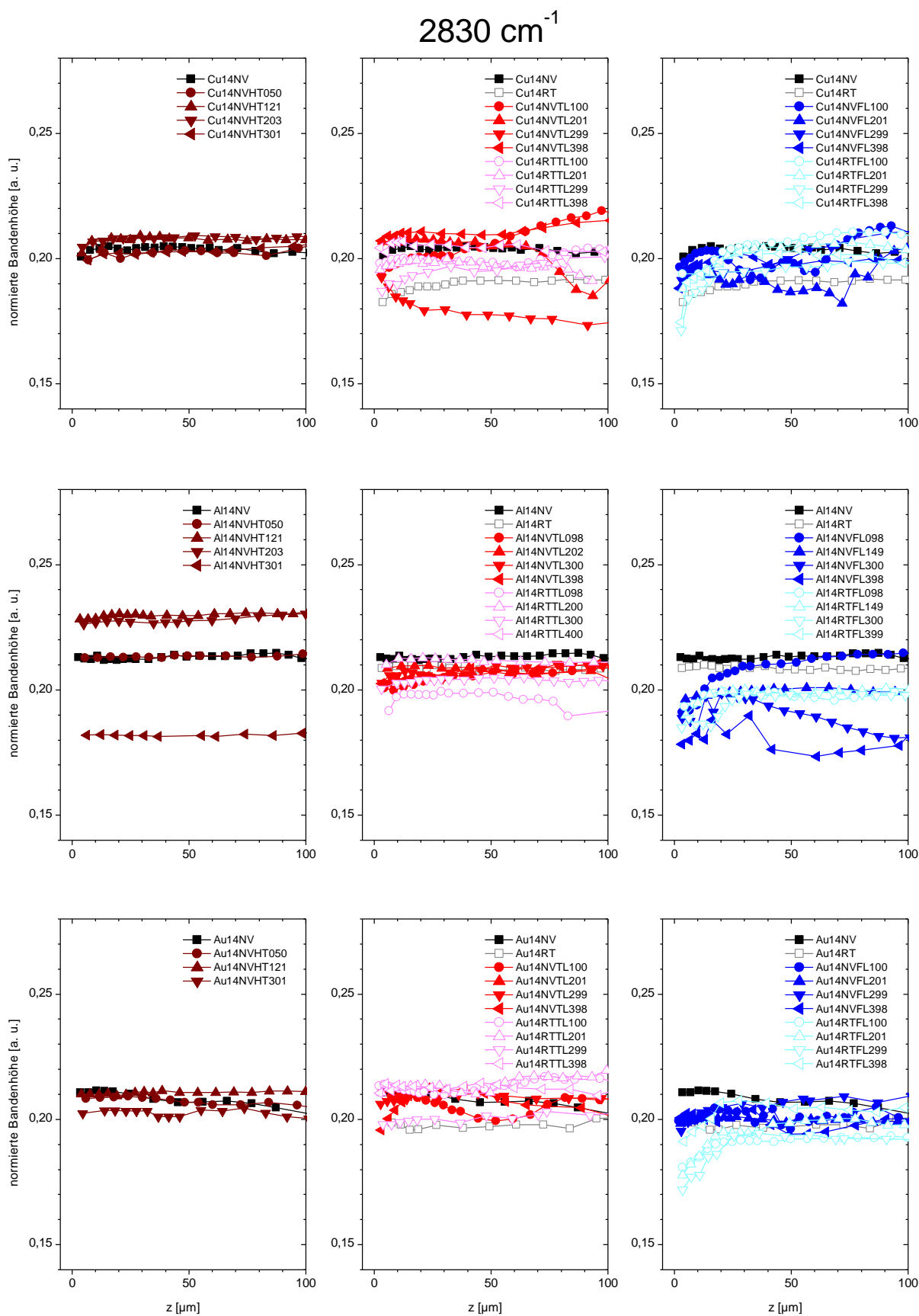


Abbildung 9-49.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{2830}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

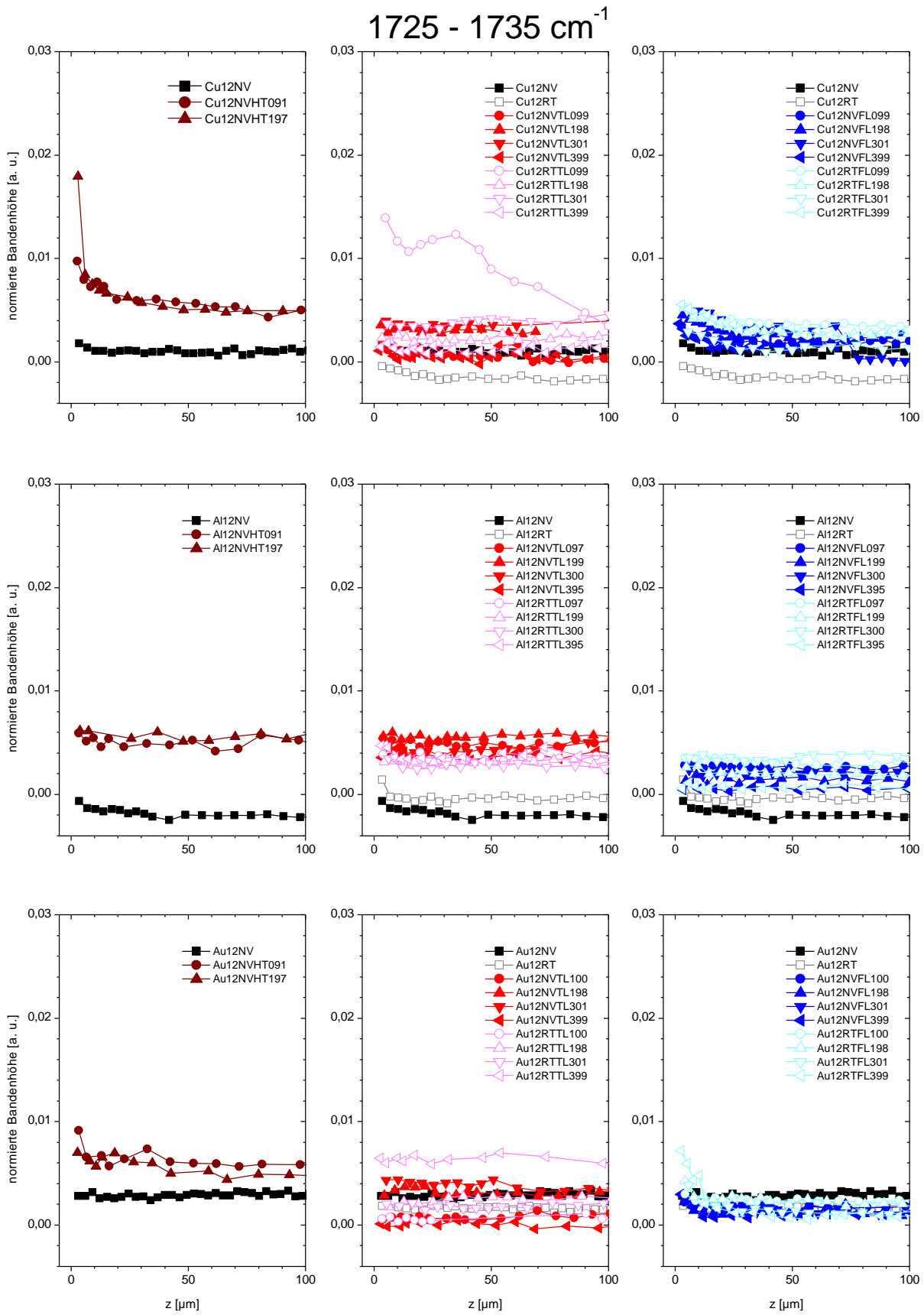


Abbildung 9-50.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1730}^{norm}(z, t_{age})$  wahrend der Alterung von EP12-Me-Kontakten

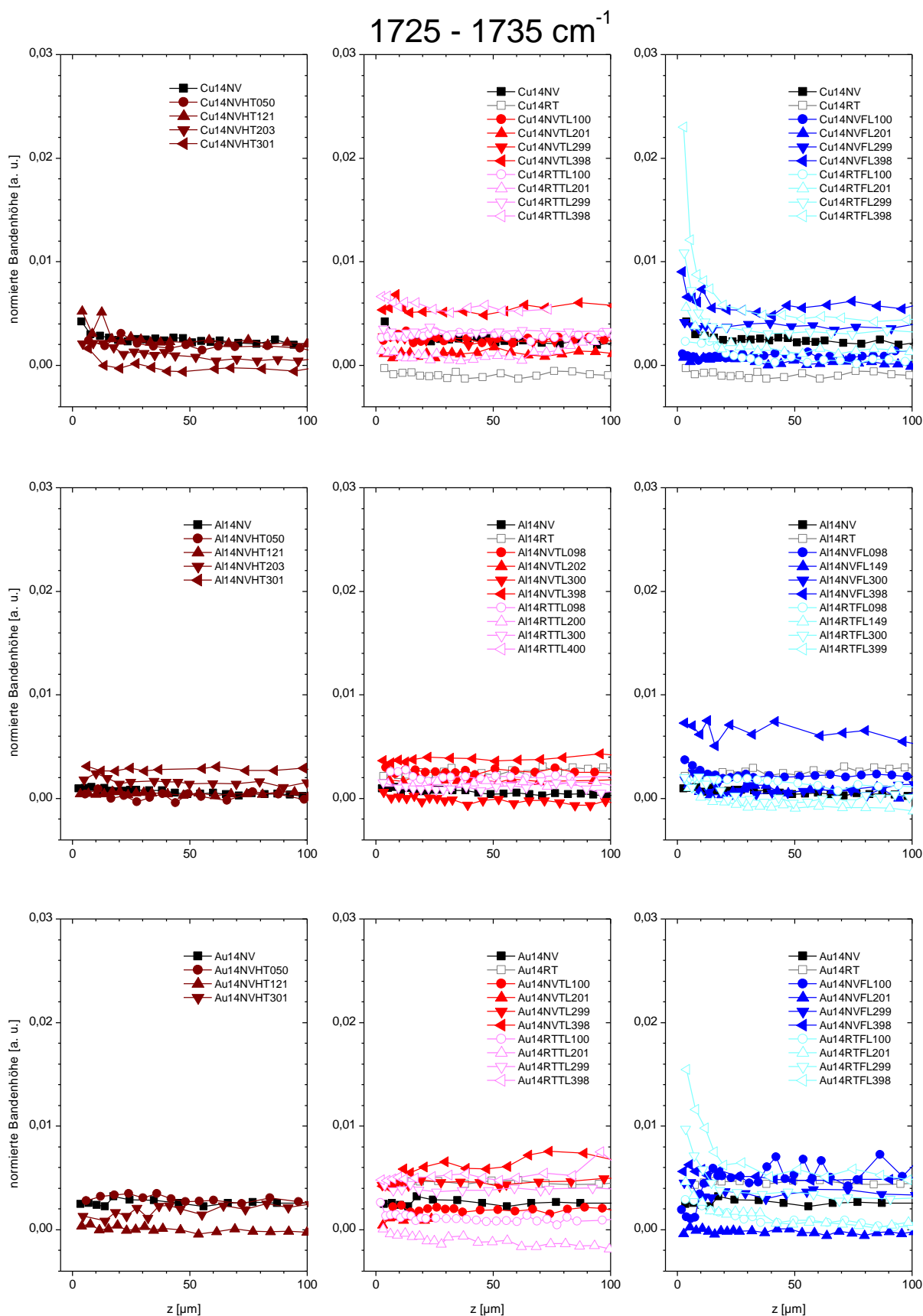


Abbildung 9-51.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1730}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

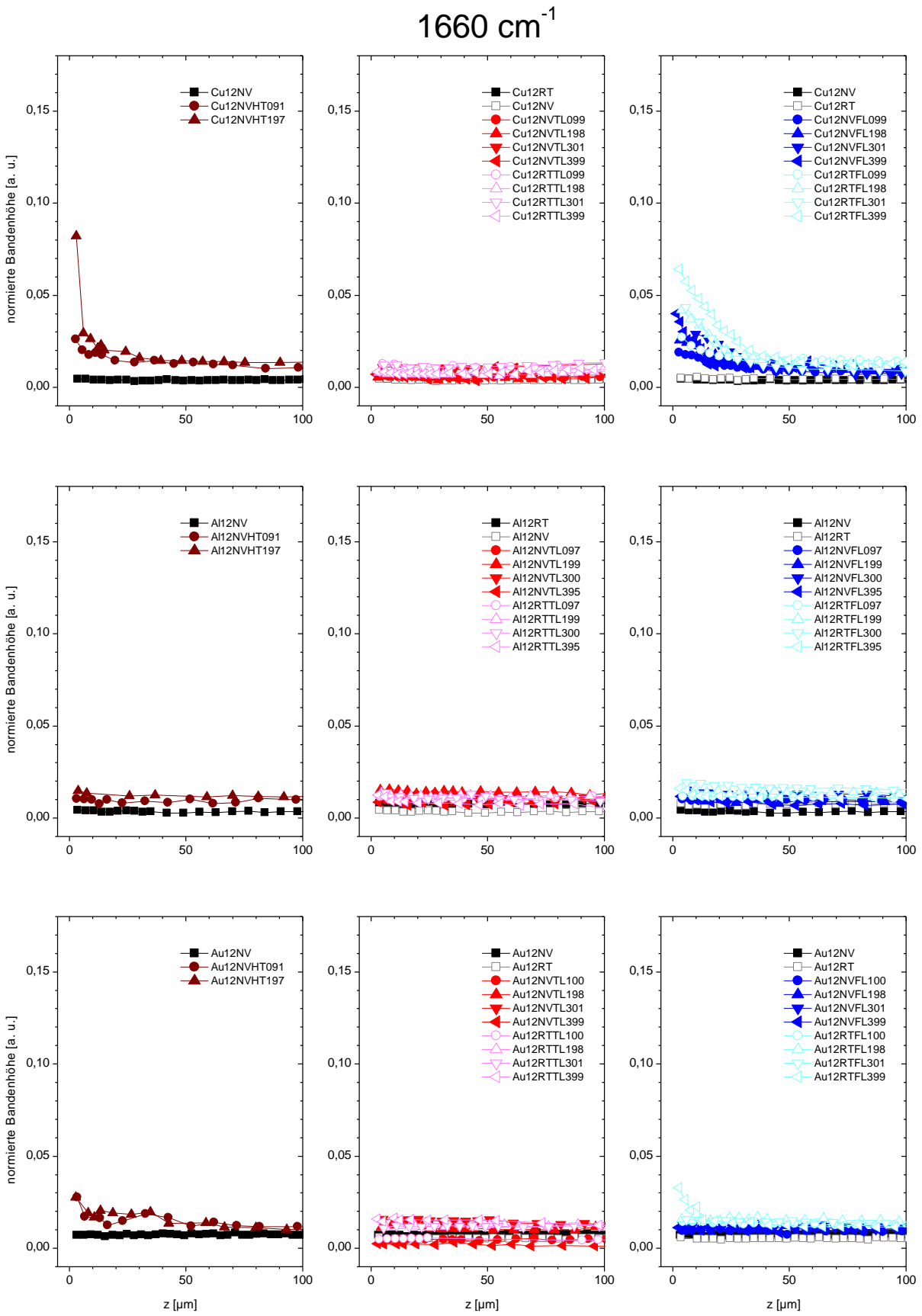


Abbildung 9-52.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1660}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

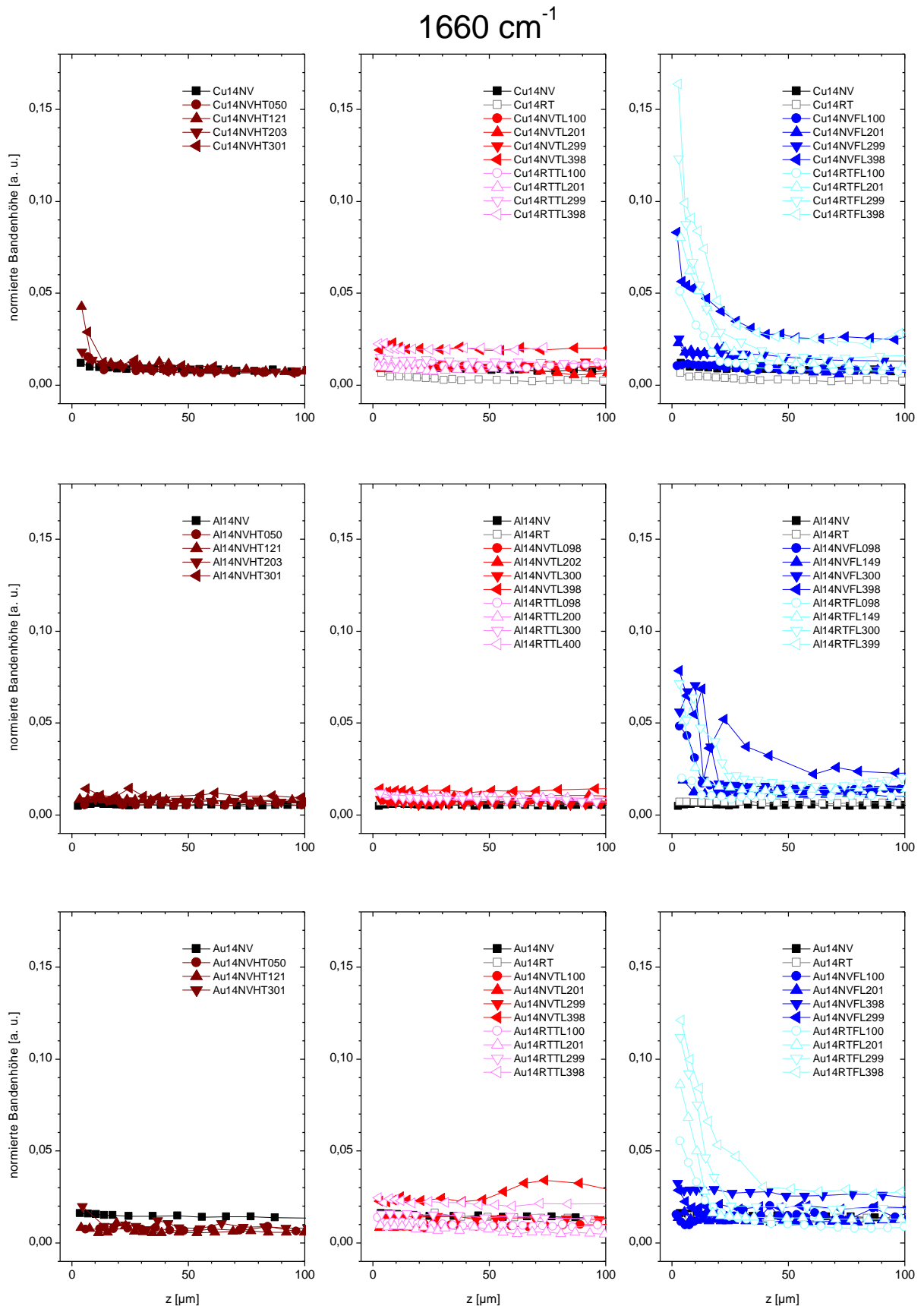


Abbildung 9-53.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1660}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

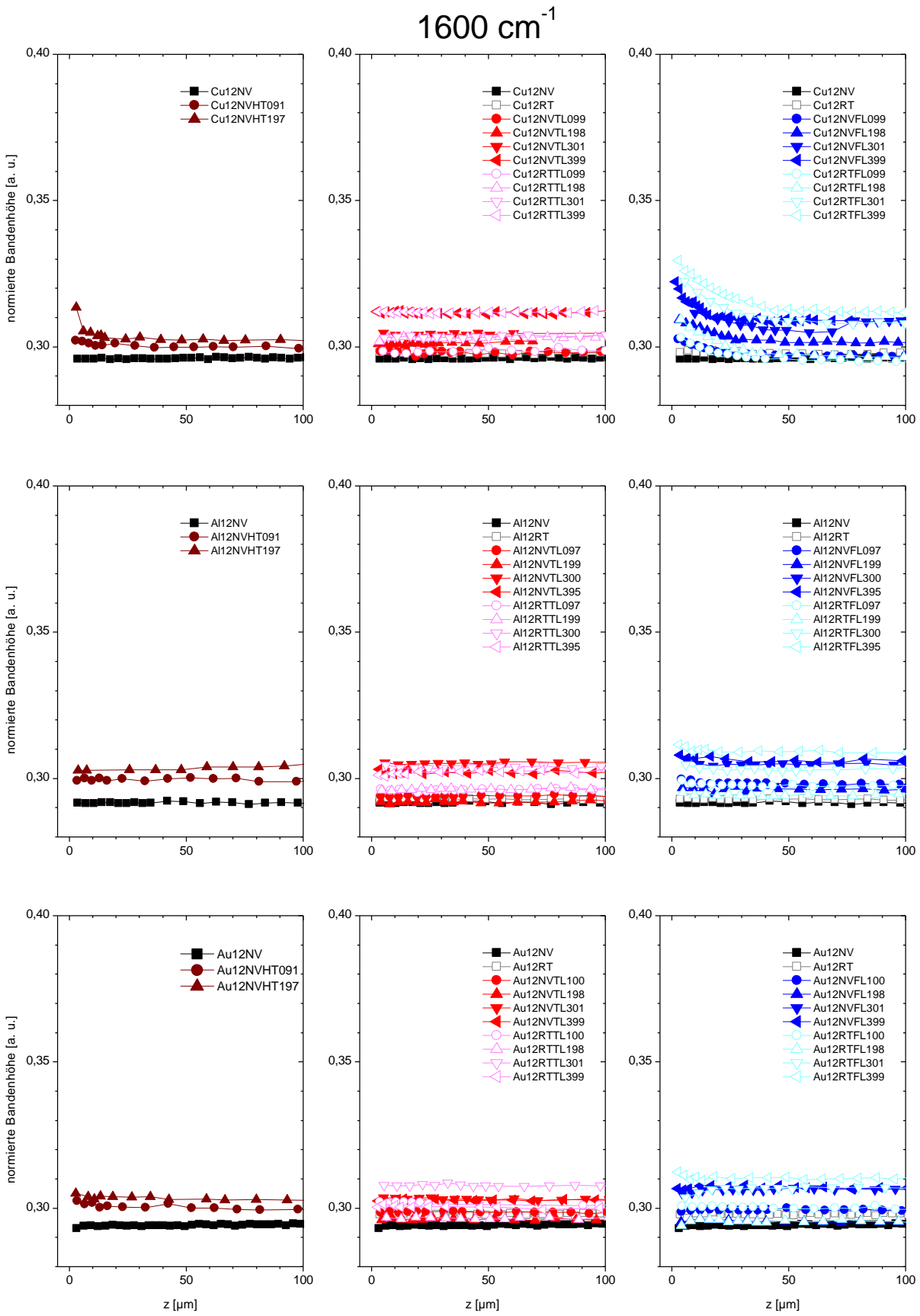


Abbildung 9-54.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1600}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

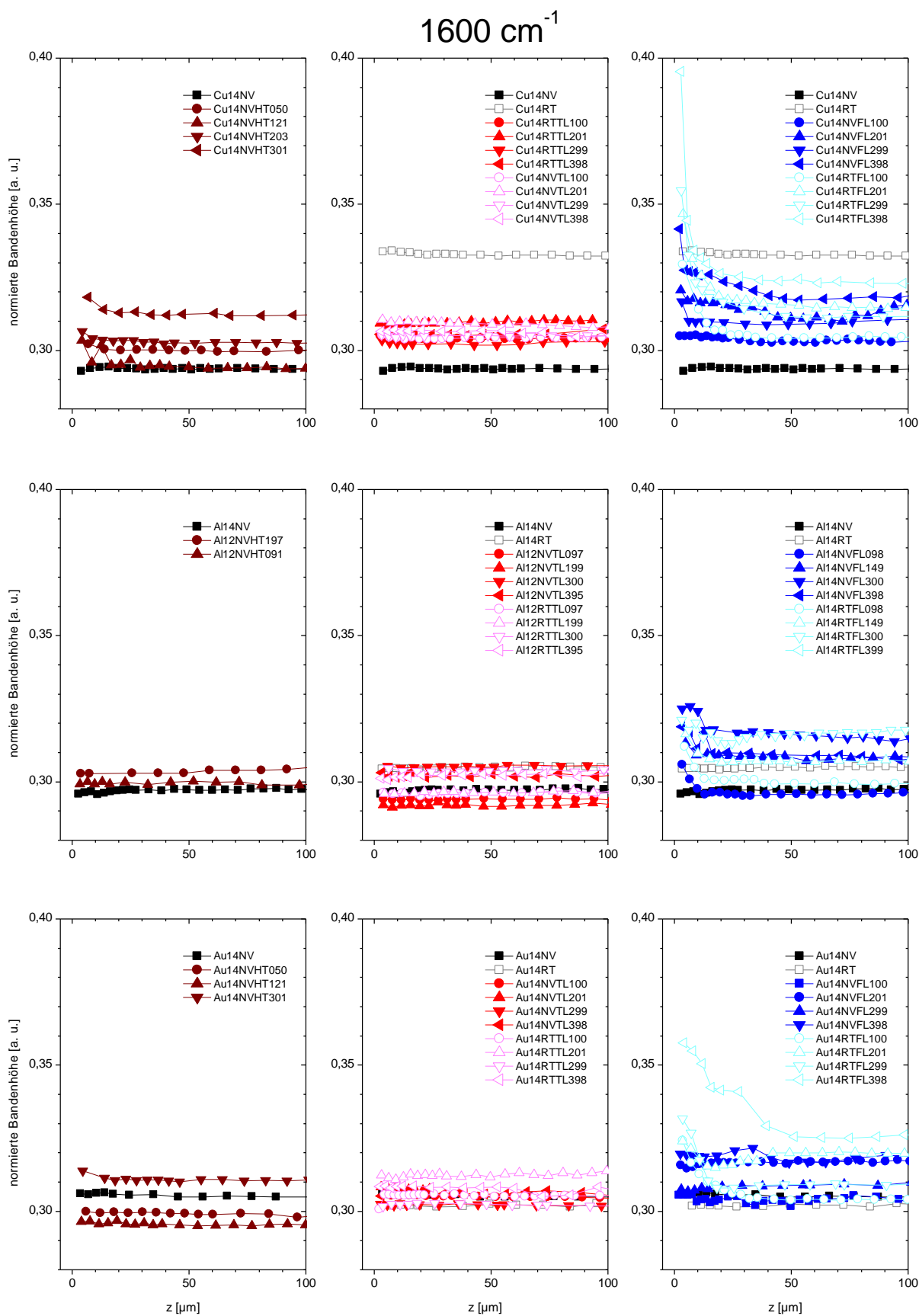


Abbildung 9-55.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1600}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

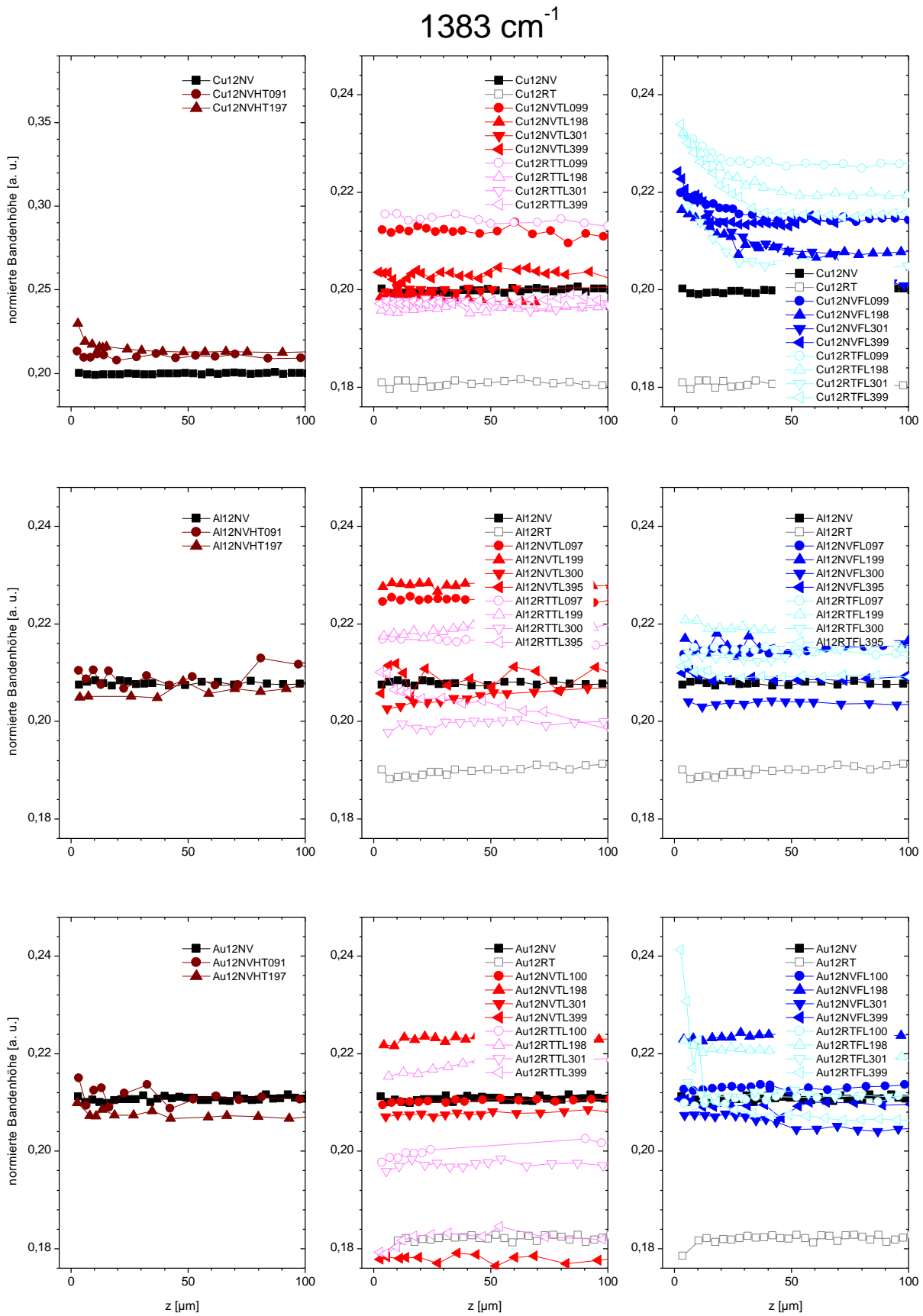


Abbildung 9-56.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1383}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten



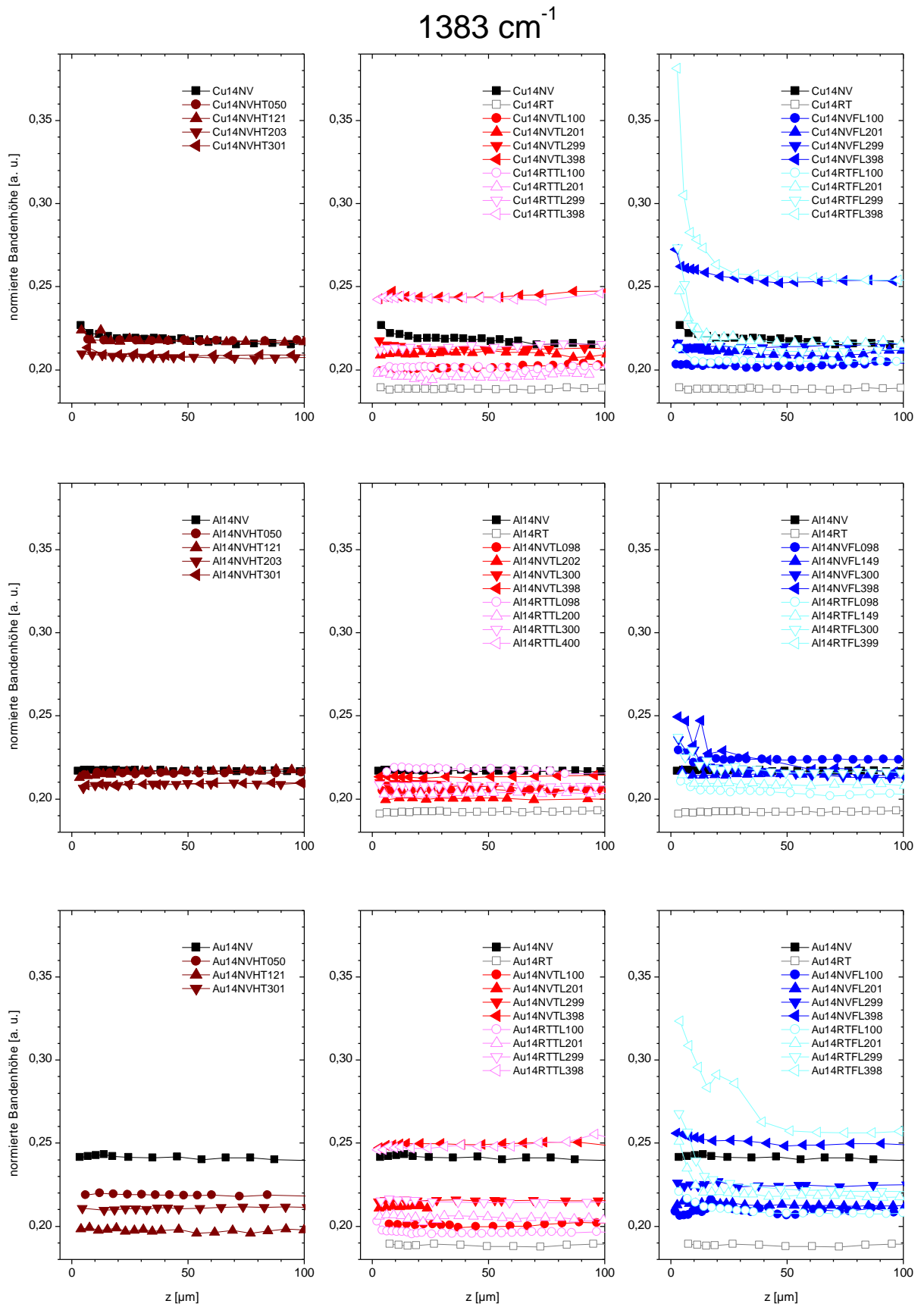


Abbildung 9-57.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1383}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

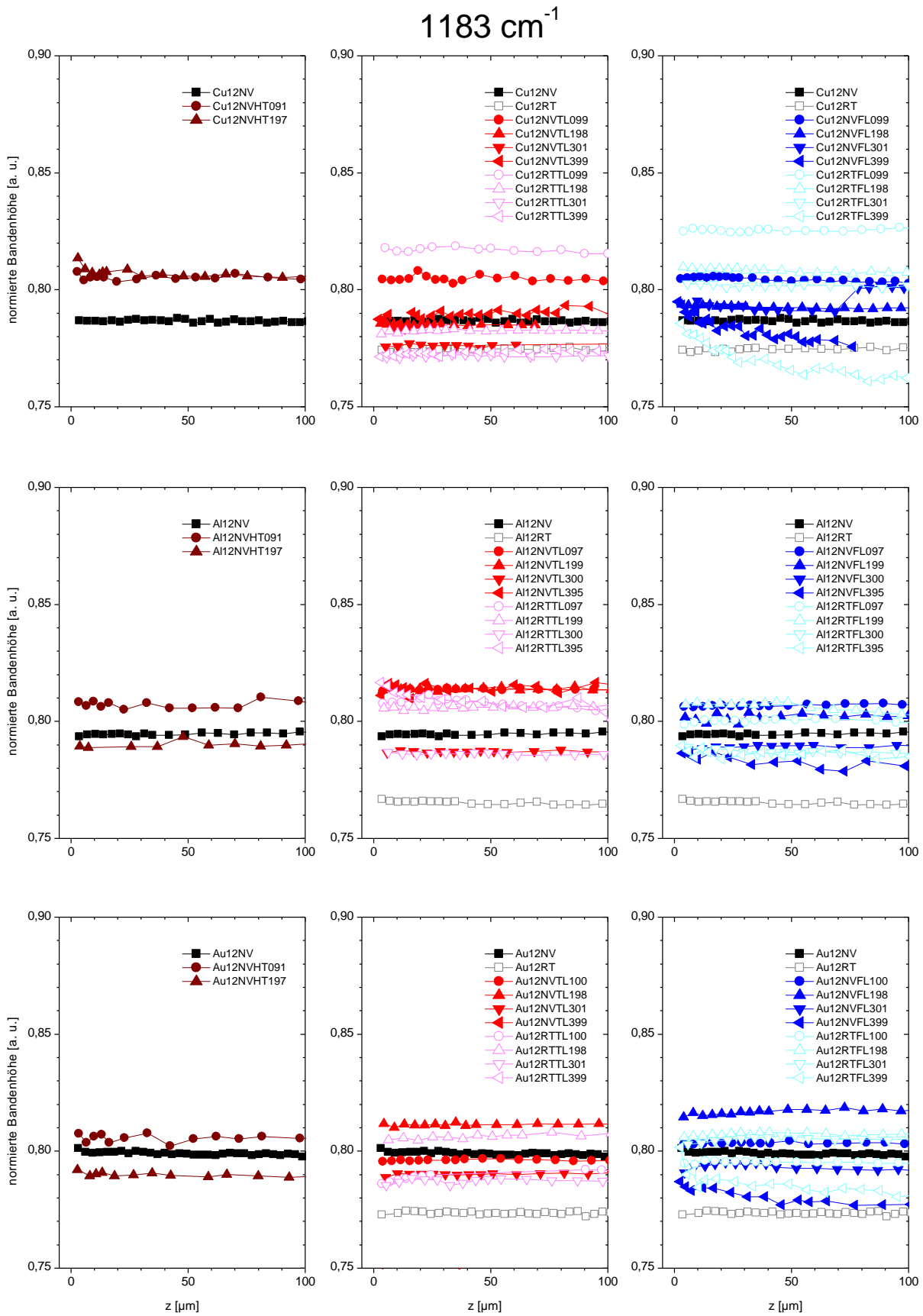


Abbildung 9-58.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1183}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

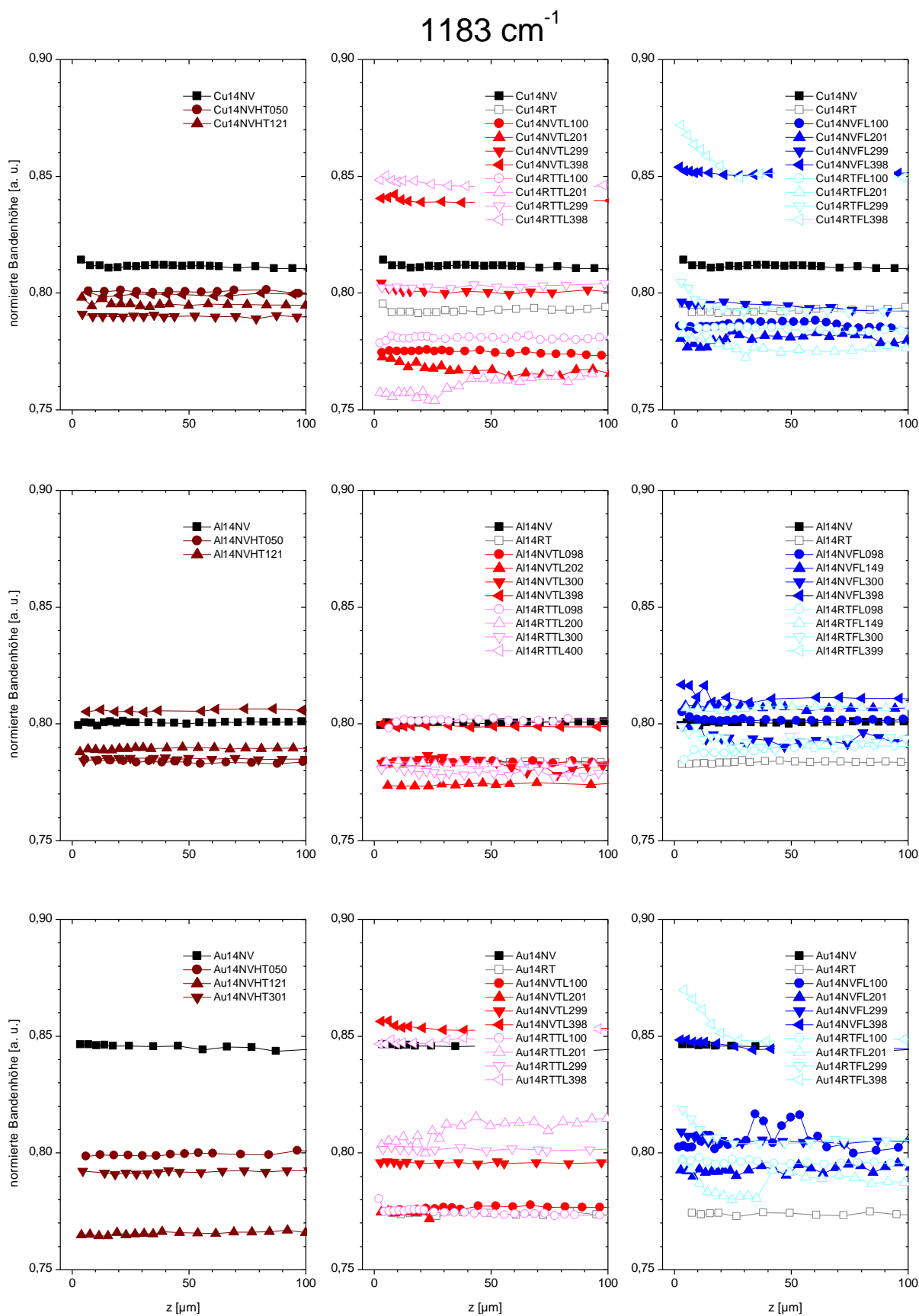


Abbildung 9-59.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1183}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

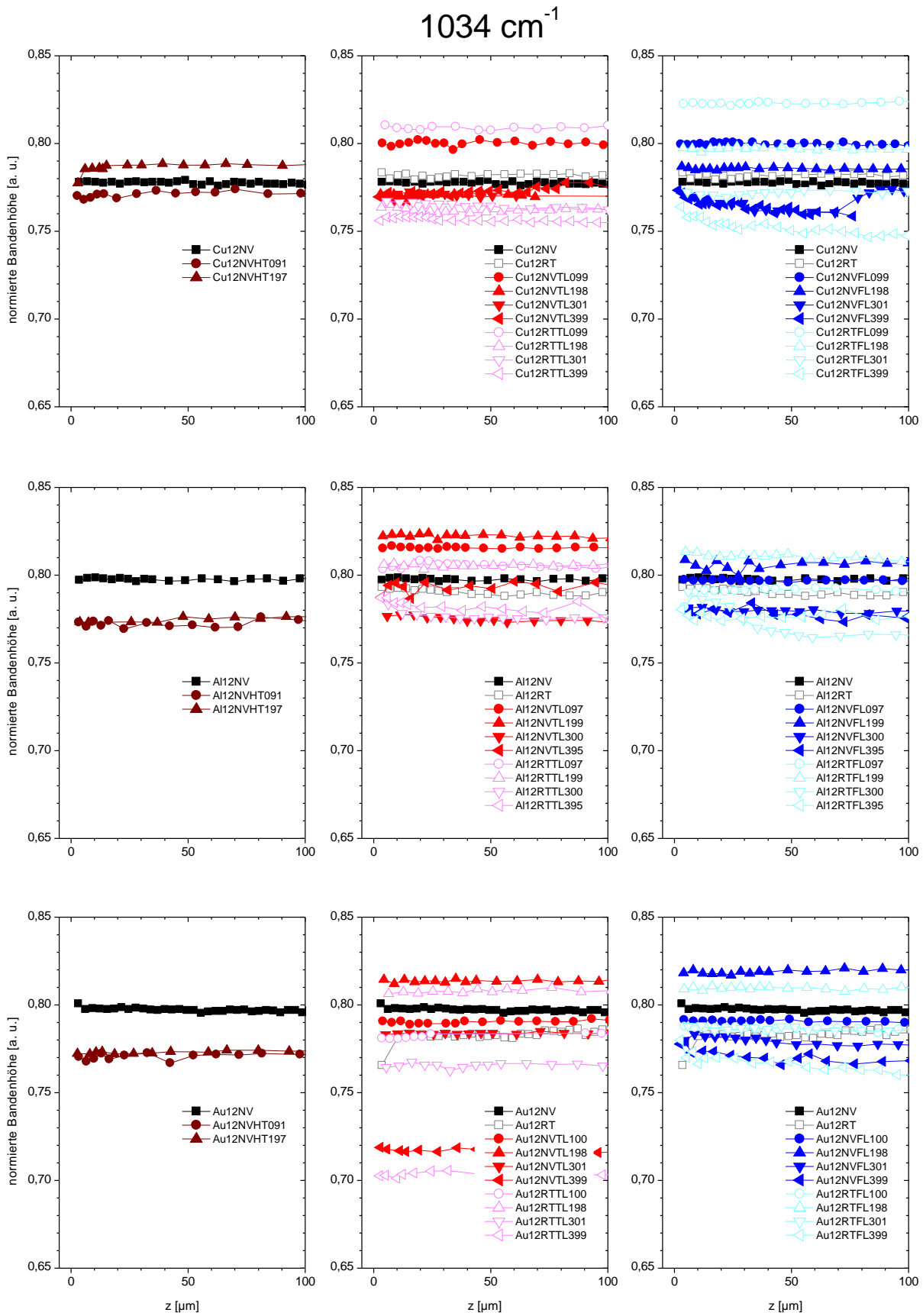


Abbildung 9-60.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1034}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP12-Me-Kontakten

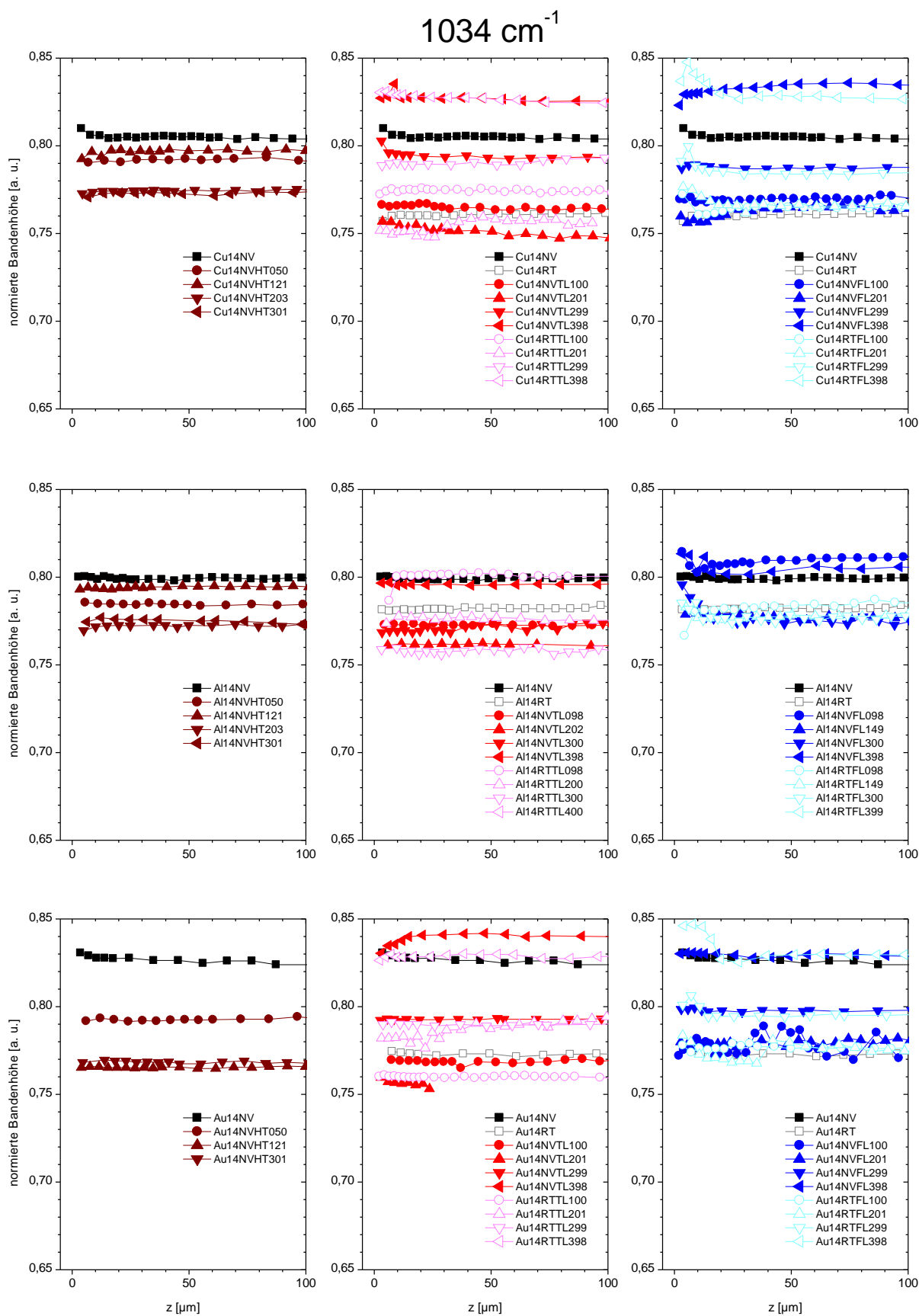


Abbildung 9-61.  $\mu$ -ATR-Tiefenprofile  $I_{1034}^{norm}(z, t_{age})$  während der Alterung von EP14-Me-Kontakten

## 9.6 Eigene und weitere Publikationen im Rahmen der Dissertation

### *Studien- und Diplomarbeit*

Meiser,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen (Al, Cu, Au),*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2003**.

A. Meiser,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2003**.

### *Artikel in Fachzeitschriften und Buchbeiträge*

A. Meiser, C. Wehlack, W. Possart,  
*Chemical Processes During Aging in Ultra-thin Epoxy Films on Metals,*  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications,*  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 28, p. 445-463.

J. Kanzow, F. Faupel, P. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,  
*Depth-Resolved Analysis of the Aging Behavior of Epoxy Thin Films by Positron Spectroscopy,*  
W. Possart (Ed.),  
*Adhesion - Current Research and Applications,*  
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, Chap. 29, p. 465-477.

W. Possart, J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavachalou, A. Meiser,  
*Formation and Structure of Epoxy Network Interphases at the Contact to Native Metal Surfaces,*  
*Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (1), p. 60-79.

A. Meiser, K. Willstrand, P. Fehling, W. Possart,  
*Chemical Aging in Epoxies: A Local Study of the Interphases to Air and to Metals,*  
*The Journal of Adhesion* **2008**, 84 (4), p. 299-321.

J. J. Kochumalayil, W. Possart, A. Meiser, F. Soldera,  
*Focused ion beam irradiation - morphological and chemical evolution in PMMA,*  
*Surface and Interface Analysis* **2009**, 41 (5), p. 412-420.

J. J. Kochumalayil, A. Meiser, F. Soldera, W. Possart,  
*Focused ion beam irradiation - morphological and chemical evolution in epoxy polymer,*  
*Surface and Interface Analysis*, **2009**, 41 (12-13), p. 931-940.

A. Meiser, C. Kübel, H. Schäfer, W. Possart,  
*Electron microscopic studies on the diffusion of metal ions in epoxy-metal interphases,*  
*International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, 30 (3), p. 170-177.

A. Meiser, K. Willstrand, W. Possart,  
*Influence of Composition, Humidity and Temperature on Chemical Aging in Epoxies: A Local Study of the Interphase with Air,*  
*Journal of Adhesion* **2010**, 86 (19), p. 222-243.

A. Meiser, W. Possart,  
*Epoxy-metal-interphases: Chemical and Mechanical Aging*,  
*The Journal of Adhesion* **2010**, akzeptiert.

#### *Beiträge auf Fachtagungen*

C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,  
*Chemical processes in ultra-thin epoxy films on metals during ageing*,  
Proceedings, *7<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau,  
Germany, **2004**, p. 188-193.

J. Kanzow, F. Faupel, P. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,  
*Depth-Resolved Analysis of the Ageing Behaviour of Epoxy Thin Films by Positron Spec-*  
*troscopy*,  
Proceedings, *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau,  
Germany, **2004**, p. 194-200.

A. Meiser, L. Chane-Yene, K. Willstrand, W. Possart,  
*A study on epoxy-metal-interphases by a sectioning approach*,  
Preprints, *3<sup>rd</sup> World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III)*, Bei-  
jing, China, **2006**, p. 396-401.

A. Meiser, W. Possart, U. Müller, J. K. Krüger, S. Dieckhoff,  
*Network formation in ultra-thin-epoxy films on Magnesium*,  
Preprints, *3<sup>rd</sup> World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III)*, Bei-  
jing, China, **2006**, p. 283-289.

W. Possart, A. Meiser, C. Wehlack,  
*Influence of the Metal Substrate on the Ageing of Epoxy Adhesive Joints*,  
Preprints, *3<sup>rd</sup> World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III)*, Bei-  
jing, China, **2006**, p. 33-41.

W. Possart, P. Fehling, A. Meiser, C. Wehlack,  
*Influence of the metal substrate on the ageing of epoxy adhesive joints*,  
Preprints, *14<sup>e</sup> Journées JADH 2007, Section Française De L'Adhesion De La Société*  
*Française Du Vide*, Biarritz, **2007**, p. 77-84.

W. Possart, P. Fehling, A. Meiser, C. Wehlack,  
*Epoxidklebstoff auf Metall: Alterung unter moderaten Bedingungen*,  
Preprints, *4. Int. Fachtagung "Langzeitbeständigkeit Und Klebstoffauswahl"*, ofi - Institut  
für Klebetechnik, Wien, **2007**.

W. Possart, C. Wehlack, A. Meiser, J. K. Krüger, R. Sanctuary, U. Müller, J. Baller, B.  
Zielinski,  
*Nano-particles in Thermosetting Polymers: Interphase-Induced Modifications*,  
Preprints, *4<sup>th</sup> Sino-German Symposium on Polymer Science*, Fudan University, Shanghai,  
VR China, **2007**, p. 19.

A. Meiser, A.-J. Karst, K. Willstrand, W. Possart,  
*Curing and chemical ageing in epoxies: a local study of the interphase to metals*,  
Proceedings, *8<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2008 and 10<sup>th</sup> International*  
*Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '08*, St.  
Catherine's College, Oxford, UK, **2008**, p. 341-342.

A. Meiser, K. Willstrand, P. Fehling, W. Possart,  
*Influence of stoichiometry and temperature on chemical ageing in epoxies: a local study of the interface with air,*  
Proceedings, 8<sup>th</sup> European Adhesion Conference EURADH 2008 and 10<sup>th</sup> International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '08, St. Catherine's College, Oxford, UK, **2008**, p. 301-304.

#### *Projekt- und Forschungsberichte*

S. Dieckhoff, W. Brockmann, F. Faupel, W. Possart et al.,  
*Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen,*  
Report BMBF-Projekt No. 03D0074, Bremen, **2004**.

W. Possart, J. K. Krüger, S. Dieckhoff, J. Batal, A. Meiser, U. Müller, H. Neurohr, M. Noeske, C. Wehlack,  
*Adhäsion und Vernetzung eines Modell-Epoxids auf oxidierten Aluminium- und Magnesiumoberflächen - Abschlußbericht zweite Förderungsperiode,*  
Report DFG-Projekt Po 577/3-2, Kr 653/9-2, Di 792/1-2, Bremen, Saarbrücken, **2005**.

#### *Vom Autor betreute Studien- und Diplomarbeiten*

L. Chane-Yene,  
*Charakterisierung der morphologischen und chemischen Interphase von Polymer-Metall-Verbunden an Mikrotomschnitten: Methodenentwicklung,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.

L. Chane-Yene,  
*Chemische und morphologische Untersuchung an der Interphase EP-Metall,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.

K. Willstrand,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes an der Grenzfläche zu Luft,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.

K. Willstrand,  
*Alterung eines Epoxidklebstoffes an der Grenzfläche zu Luft und zu Metall,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.

A.-J. Karst,  
*Untersuchung von EP-Interphasen mit  $\mu$ -IR und DSC,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.

A.-J. Karst,  
*Metalleinfluss auf die Monomere und auf die Vernetzung des DGEBA-DETA-Systems,*  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.

C. Michel,  
*Alterung dünner Polymerschichten auf metallischen Substraten (Al, Cu, Au) - Methodenentwicklung,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.

O. Szwedek,  
*Untersuchung von EP-Interphasen mit Atomic Force Microscopy und Nano-Indentation,*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.