

**Einfluß von  
chemisch vorbehandelten Aluminiumoberflächen  
auf  
das Härungsverhalten und die Netzwerkstrukturbildung  
eines Modellepoxydklebstoffs**

Dem Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jörg Naß  
aus Schwerte/Ruhr

Kaiserslautern 2005

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis November 2004 in der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik des Fachbereichs Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern unter Anleitung von Prof. Dr.-Ing W. Brockmann angefertigt.

Ich möchte mich bei allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, herzlichst bedanken, insbesondere bei

Herrn Prof. Dr. W. Brockmann für die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, die Betreuung und der steten Diskussionsbereitschaft. Weiterhin möchte ich mich für die vorzüglichen Arbeitsbedingungen und seiner Bereitschaft eine teilweise doch mehr chemische Arbeit zu betreuen bedanken,

Herrn Prof. Dr. Kollek für die Übernahme des Koreferats,

Herrn Prof. Dr. Hellmann für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission,

Allen früheren und jetzigen Kollegen der AWOK, namentlich Sylvia Bachmann, Christoph Eicher, Stefan Emrich, Paul-Ludwig Geiß, Michael Graf, Klaus-Jürgen Grüner, Ralf Hüther, Heiko Jopp, Laurent Martin, Thorsten Neeb, Jan Nell, Rudi Schmitt, Daniel Vogt und Astrid Wagner für die fachlichen Unterstützungen und Diskussionen sowie für das außerordentlich angenehme Arbeitsklima,

allen wissenschaftlichen Hilfskräften sowie Studien- und Diplomarbeitern für ihre Beiträge zu dieser Dissertation,

Frau Dr. Gabriele Hornung für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Dr. Wolfgang Bock für die tatkräftige Unterstützung bei den oberflächenanalytischen Untersuchungen,

Frau Dr. Karin Fröhlich und Herrn Dr. Niels Padeken für das Korrekturlesen der vorliegenden Schrift, da es bei der befremdlichen Lektüre oft nicht leicht war,

Außerdem gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, die mir erst den Weg zum Schreiben dieser Zeilen ermöglicht haben.

Jörg Naß, im März 2006

## Investigation onto the cure behaviours of epoxy adhesives on chemical treated aluminium

The aim of this work is to get a better understanding about the cure behaviour of epoxy resins depending on the surface pre-treatment of metal substrates. Earlier investigations have shown that surface pre-treatments influence the build-up network structures of epoxy adhesives in adhesives joints.

Normally commercial epoxy adhesives contain a mixture of resins, a mixture of hardener and a lot of fillers and additives, which also influence the cure behaviour and polymer matrix of the adhesives. Therefore a model epoxy adhesive base on the diglycidylether of Bisphenol A as the resin component and diethylentriamine as the hardener component was used. The stoichiometric mixing ratio is 100:14 by weight resin to hardener. AlMg3 is chosen as aluminium substrate and as chemical treatments are selected degreasing with acetone in an ultrasonic bath, etching with sodium hydroxide and anodising with sulphuric acid.

Thermal, thermal-dynamic and spectroscopic analyse methods were used to describe the influence of surface pre-treatments of the aluminium alloy on the reaction kinetics and the build-up network of the model adhesive.

In the first chapter of the experimental part the basic analysis of the bulk adhesive and of the components are present. The second chapter yielded to the reaction kinetics of the adhesive depending on the surface pre-treatment of the aluminium alloy. measured with Differential Scanning Calorimetry. The kinetically calculations are done in imitation of earlier works of J.K. Gillham et al, who described the reaction kinetic for several epoxy adhesive systems independent of the substrate surface. The Dynamic Mechanic Analyse experiments for the description of the build-up network of the adhesive depending on the surface pre-treatment of the aluminium alloys are shown in chapter three of the experimental part. In chapter four the surface analyse of lap shear specimens, done with Time of Flight Secondary Mass Spectrometry and Secondary Neutral Mass Spectrometry is described. The last chapter of the experimental part presents DSC- and FT-IR-measurements of the model epoxy adhesive on degreased aluminium to see how the cure behaviour of the adhesive

depends on different initial weights. At least a model of the build-up network of the adhesive in the interface between adhesive and substrate surface depending on the surface pre-treatments is shown.

The investigation of the characterisation of the bulk-adhesive and the pure raw materials was to see how good the reproducibility of the measurements with the different analyse methods are and to get primary information about the model adhesive. The other reason why the basic characterisations were done was to have a comparison possibility to the measurements on the substrate surface. All basic characterisations made with DSC and DMA show a very good reproducibility if different parameters of preparation are kept fixed. This parameters are the initial weight of the adhesive, the geometry of the sample vessel, the mixing time of the adhesive components, the homogeneity of the mixture and the time interval until the measure was started.

In the next chapter of this work the influence of the surface pre-treatment onto the curing kinetic of the adhesive was observed. Here fore isothermal and dynamic DSC-measurements were made. The results of the isothermal experiments shows that the activation energy of the curing reaction is on the edge surface lower than on the anodised surface and that the activation energy on the degreased surface is like the adhesive by it own. The comparison between the isothermal and the dynamic DSC-experiments and therefore the use of several appendages for the kinetic calculation show a very good agreement of the results.

In the next step DMA-measurements in sandwich configuration for the description of the build up adhesive network depending on the surface pre-treatment were made. For the description of the network an approach from Batzer and Kreibich was used and we could show that there are different networks with different lengths of the free rotation groups between the network mixing points are build up.

The experiments described above allowed only the observation of the whole adhesive and allowed no predication about lateral network structure vertical to the adhesive joint. To get informations about chemical reactions between adhesive components and substrate surface and the network structures in the interphase

surface sensitive analyse methods like ToF-SIMS and SNMS were used for the description of the break area of single lap shear specimens. The results of the ToF-SIMS-measurements showed oxiran-/amine structure and polyether structures from the homopolymerisation of the resin on degreased aluminium. On the edge and anodised surfaces the fragmentation muster of the ToF-SIMS spectra showed also chemical structures resulting on the reaction of the resin with hydroxy groups on the substrate surface, but also that there are no Polyether structures on the anodised surface.

In the last chapter of the experimental part the reaction enthalpy and the glass transition temperature of the adhesive depending on the initial weight was described with DSC- and FT-IR-measurements.

## Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>7</b>
3.1	<i>Theorie der Glasübergangstemperatur .....</i>	<i>7</i>
3.1.1	Theorie des freien Volumens .....	9
3.1.2	Kinetische Theorie des Glasüberganges .....	12
3.1.3	Thermodynamische Theorie des Glasüberganges.....	13
3.1.4	Bestimmungsmethoden für den Glasübergang .....	14
3.2	<i>Netzwerke .....</i>	<i>16</i>
3.2.1	Allgemein .....	16
3.2.2	Übergangszustände während der Netzwerkbildung.....	17
3.2.3	Einfluss von Strukturelementen auf die Netzwerkstruktur, Vernetzungsdichte und Glasübergangstemperatur von Epoxidklebstoffen.....	22
3.3	<i>Reaktionen an Aluminiumoberflächen.....</i>	<i>28</i>
3.3.1	Aluminiumoberflächen.....	28
3.3.2	Kontaminationen auf Aluminiumoberflächen .....	32
3.3.2.1	Adsorbtion von Wasser .....	33
3.3.3	Säure-Base Reaktionen an Aluminiumoxidoberflächen .....	34
3.3.4	Saure Reaktionen und Ausbildung von Chelaten.....	36
3.3.5	Basische Reaktionen .....	38
3.3.6	Aluminiumoxidoberflächen als Katalysatoren.....	40
3.3.6.1	Oxidationsreaktionen .....	41
3.3.6.2	Weitere Katalysen.....	43
3.3.7	Weitere Reaktionen.....	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>48</b>
4.1	<i>Grundlegende Untersuchungen .....</i>	<i>48</i>

---

4.1.1	Thermische und thermomechanische Analyse des Härungsverhaltens	50
	.....	50
4.1.1.1	DSC-Analyse des Modellklebstoffs	50
4.1.1.2	DMA-Charakterisierung des Modellklebstoffs	55
4.1.2	Spektroskopische Charakterisierungen der Klebstoffkomponenten und des Klebstoffs	58
	.....	58
4.1.2.1	FT-IR-spektroskopische Untersuchungen	58
4.1.2.2	Massenspektrometrische Charakterisierung der Einzelkomponenten	62
	.....	62
4.2	<i>Kinetische Betrachtungen zur Epoxidhärtung auf unterschiedlich vorbehandelten AlMg<sub>3</sub>-Oberflächen</i>	68
	.....	68
4.2.1	Härtung des Modellklebstoffs im isothermen DSC-Experiment	69
	.....	69
4.2.1.1	Beschreibung des Härungsverhalten	69
	.....	69
4.2.2	Dynamisches Experiment	89
	.....	89
4.3	<i>Härtung des Klebstoffs auf Oberflächen im DMA-Versuch</i>	96
	.....	96
4.3.1	Isotherme DMA-Versuche	97
	.....	97
4.3.2	Dynamische DMA-Versuche	104
	.....	104
4.4	<i>Oberflächenanalytische Untersuchungen an Zugscherproben</i>	123
	.....	123
4.4.1	Oberflächenanalytische Untersuchungen an entfetteten Zugscherproben	124
	.....	124
4.4.2	Oberflächenanalytische Untersuchungen an gebeizten Zugscherproben	145
	.....	145
4.4.3	Oberflächenanalytische Untersuchungen an anodisierten Zugscherproben	154
	.....	154
4.4.4	Vergleich der oberflächenanalytischen Untersuchungen	164
	.....	164
4.5	<i>Einfluss der Einwaage auf das Härungsverhalten</i>	166
	.....	166
<b>5</b>	<b>Modellbildung</b>	<b>175</b>
	.....	175
5.1	<i>Modell für Netzwerkstrukturen auf entfetteter und gebeizter AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche</i>	176
	.....	176
5.2	<i>Modell für Netzwerkstrukturen auf anodisierter AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche</i>	177
	.....	177
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>181</b>
	.....	181



---

<b>7</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>187</b>
7.1	<i>Verwendete Chemikalien und Substrate</i> .....	187
7.2	<i>Oberflächenvorbehandlungen</i> .....	187
7.3	<i>Klebstoffansatz</i> .....	189
7.4	<i>Dynamische Differenz Kalorimetrie</i> .....	189
7.4.1	Allgemeines Messprinzip .....	189
7.4.2	Probenpräparation .....	190
7.4.3	Isotherme DSC-Versuche .....	191
7.4.4	Dynamische DSC-Versuche.....	191
7.5	<i>Dynamisch Mechanische Analyse</i> .....	192
7.5.1	Allgemeines Messprinzip .....	192
7.5.2	Probenpräparation .....	193
7.5.2.1	Bulk-Proben .....	193
7.5.2.2	Sandwich-Proben.....	193
7.5.3	DMA-Messparameter .....	194
7.5.3.1	Bulk-Proben .....	194
7.5.3.2	Sandwichproben .....	195
7.6	<i>FT-IR-Spektroskopie</i> .....	195
7.7	<i>Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy</i> .....	195
7.8	<i>Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)</i> .....	196
7.9	<i>Weißlicht-Interferometrie</i> .....	197
7.10	<i>Zug-Scher-Versuch</i> .....	198
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>199</b>

## 0 Abkürzungsverzeichnis

### Analysemethoden

DSC	Dynamic Scanning Calorimetry
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
FT-IR	Fourier-Transformation- Infrarot-Spektroskopie
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ToF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
SNMS	Sekundärionen-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
EI	Elektronen-Ionisation
$\beta$	Heizrate in K/min

### Werkstoffmechanische Kenngrößen

$T_g$	Glasübergangstemperatur in Grad Celsius
$E'$	Speichermodul in MPa
$E''$	Verlustmodul in MPa
$\tan \delta$	Verlustfaktor

### Kinetische Kenngrößen

$\alpha$	Umsatz
$\Delta H_T$	Gesamtenthalpie in J/g
$\Delta H_R$	Restenthalpie in J/g
$k$	Reaktionskonstante
$A(T)$	Verschiebungsfaktor
$T_0$	Bezugstemperatur
$R$	allgemeine Gaskonstante
$E_a$	Aktivierungsenergie in KJ/mol
$N$	Reaktionsordnung
NLR	Nichtlineare Regression

---

Ea1	Aktivierungsenergie des ersten Reaktionsschrittes
Ea2	Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionsschrittes

**Kenngrößen für polymere Netzwerke**

$a_i$	Zahl der Strukturelemente $i$ in der sich wiederholenden Struktureinheit
$n_i$	Zahl der Hauptkettenatome der Strukturelemente
$T_{g,ni}$	Beitrag der $n_i$ zu $T_g$
$\rho$	Zahl der Vernetzungsstellen
$E_{coh,298K}$	Kohäsionsenergie des Duomeren bei 298 K
A	Konstante
C	Konstante

# 1 Einleitung

Epoxidklebstoffe wurden zuerst von P. Schlack 1934 in den Berliner Laboratorien der IG Farben synthetisiert. Er erhielt die Epoxidklebstoffe durch die Reaktion von Alkylenpolyoxiden mit Aminen<sup>1</sup>. Die kommerzielle Bedeutung der Epoxidklebstoffe auf der Basis von Bisphenol A/Epichlorhydrin wurde erst vier Jahre später 1938 von P. Castan erkannt. In den folgenden Jahren entwickelte er wichtige Härtingsreaktionen für diese Klebstoffe<sup>2</sup>.

Der erste Einsatz von Epoxidklebstoffen als struktureller Klebstoff war 1944 in England in der Luftfahrtindustrie und sie ersetzen hier die ersten Strukturklebstoffe auf Phenolharzbasis, für deren Härtung sehr hohe Temperaturen notwendig sind. Im Gegensatz dazu reagieren die Epoxidklebstoffe schon bei Raumtemperatur, es entstehen während der Reaktion keine Nebenprodukte und die Schrumpfung ist gering.

In weiterführenden Formulierungen von Epoxidklebstoffen wird ein großes Spektrum an Füllstoffen eingesetzt. Als Beispiele seien hierfür Calciumcarbonat, Metallfasern und- pulver, sowie Glasfasern genannt. Durch Zugabe der Füllstoffe werden die physikalischen Eigenschaften der Klebstoffe, wie Temperaturresistenz oder Abriebfestigkeit, beeinflusst. Durch Beifügen von flexibilisierenden reaktiven Substanzen können elastomerähnliche Eigenschaften erreicht werden. Diese Vielzahl an Variationsmöglichkeiten eröffnete ein großes Anwendungsfeld für Epoxidklebstoffe<sup>3-4</sup>.

Epoxidharze werden durch eine Kondensationsreaktion im alkalischen Medium hergestellt. Eines der wichtigsten Epoxidharze wird in der Reaktion von Epichlorhydrin mit p,p'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan (Bisphenol A) zum Diglycidylether von Bisphenol A umgesetzt. Durch weitere Reaktionen dieses Epoxids mit Bisphenol A kann das Molekulargewicht (Kondensationsfaktor) des entstehenden Harzes eingestellt werden<sup>4</sup>.

Trotz der Vielzahl an Anwendungsgebieten insbesondere im Bereich der Automobil- und Flugzeugindustrie ist sehr wenig über das Reaktionsverhalten und der Physisorption bzw. Chemisorption von Epoxidklebstoffen auf unterschiedlichen Substraten insbesondere metallische Substrate bekannt.

---

Demgegenüber werden in der Literatur sowohl physikalische als auch chemische Wechselwirkungen beschrieben. Ein Beispiel für physikalische Wechselwirkungen ist die Verwendung von Aluminiumoxiden unterschiedlicher Aktivitäten in der Chromatographie. Auf chemische Wechselwirkungen mit Aluminiumoberflächen wird in Kapitel 3.3 näher eingegangen. Damit kann auch eine Beeinflussung des Reaktionsverhaltens und der gebildeten Polymerstrukturen während der Härtung eines reaktiven Klebstoffs erwartet werden.

Weiterhin werden in den Betrachtungen Klebungen als zwei Stoffsysteme, den zu verklebenden Substraten und dem Klebstoff, behandelt.

Die Intention der vorliegenden Arbeit ist, Klebungen nicht als zwei Stoffsysteme, sondern als ein Einstoffsystem zu sehen und die daraus resultierenden Eigenschaften des Klebverbundes mit möglichst gängigen Analysemethoden zu charakterisieren.

## 2 Zielsetzung

Über das Reaktionsverhalten von Epoxidharzen, sowohl von Diepoxiden als auch von multifunktionellen Epoxiden, mit einer Vielzahl von Härtern und den resultierenden werkstoffmechanischen Eigenschaften findet man in der Literatur eine große Anzahl an Beispielen. Sie betreffen sowohl kalthärtende 2K-Epoxidklebstoffe als auch warm- bzw. heißhärtende 1K-Epoxidklebstoffe, in denen die Härterkomponente schon in der Harzmatrix vorliegt. Für die Charakterisierung des Reaktionsverhaltens und der werkstoffmechanischen Eigenschaften werden die unterschiedlichsten Analysemethoden verwendet.

So beschreibt Barton in seinen Arbeiten die Härtungskinetik und resultierenden Glasübergangstemperaturen von Diepoxiden mit Säureanhydriden, Dicyandiamid und Imidazolderivaten in dynamischen und isothermen DSC-Experimenten<sup>5</sup>.

St John und George beschreiben das Härtungsverhalten eines tetrafunktionellen Epoxids mit 4,4'-Diaminodiphenylsulfon. Für die Charakterisierung der entstandenen Endprodukte und auch von isolierten Zwischenprodukten verwendeten sie Analysemethoden wie Differential Scanning Calorimetry (DSC), HPLC, NMR-Spektroskopie, NIR-Spektroskopie und simultane DSC-FT-IR-Analyse<sup>6</sup>.

In einem Übersichtsartikel geht Rozenberg auf die Kinetik, Thermodynamik und Reaktionsmechanismen von Epoxidoligomeren mit Aminen ein. Er diskutiert katalytische Initiierungen der Additionsreaktion zwischen den Epoxiden und Aminen, sowie auch Strukturbildungen während der Reaktion und kinetische Modelle zur Beschreibung der Reaktion<sup>7</sup>.

Weiterhin werden in einer Anzahl von Artikeln die physikalischen Eigenschaften von Epoxidklebstoffen und der Einfluss von Alterungen auf die Eigenschaften der Epoxidklebstoffe mit der Dynamisch Mechanischen Analyse beschrieben<sup>8-20</sup>.

Erste Arbeiten von Groß zeigten, dass die Reaktion von Monoepoxiden mit primären Aminen bei Raumtemperatur zwar schnell zu  $\beta$ -Aminoalkoholen führt, aber die Weiterreaktion zu tertiären Aminstrukturen wesentlich langsamer verläuft. Er begründet dieses Reaktionsverhalten mit der stark verminderten Nucleophilie der gebildeten sekundären Amine. Weiterhin konnte er in seinen Arbeiten zeigen, dass der nucleophile Angriff von aliphatischen Aminen bevorzugt an dem terminalen

Kohlenstoffatom der Oxirangruppe stattfindet. Einen anderen interessanten Aspekt zeigen die von ihm durchgeführten Umsetzungen von Monoepoxiden mit Diethylentriamin, welches in der vorliegenden Arbeit als Härterkomponente verwendet wird. Es stellte sich heraus, dass aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten zunächst die zwei primären Amine mit Monoepoxiden reagieren, im zweiten Reaktionsschritt die sekundäre Amingruppe von Diethylentriamin mit den Oxirangruppen reagiert und erst im letzten Reaktionsschritt die Umsetzung der gebildeten  $\beta$ -Aminoalkohole mit Monoepoxiden erfolgt<sup>21-22</sup>.

Die bisher vorgestellten Arbeiten beschäftigen sich ausschließlich mit der Beschreibung von Bulk-Polymereigenschaften ohne den Einfluss von Substratoberflächen auf die Polymermatrix zu berücksichtigen.

Allerdings konnten Zukas, Craven und Wentworth zeigen, dass die Kinetik und Eigenschaften von amingehärteten Epoxidharzen auch von der Oberfläche zugegebener Füllstoffe beeinflusst wird. Als Füllstoffe wählten sie unterschiedlich aktivierte Aluminiumoxide und aus den kalorimetrischen Untersuchungen resultierte, dass mit höherer Aktivitätsstufe des Aluminiumoxids der Verbrauch an Epoxiden steigt, aber gleichzeitig die Glasübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird<sup>23</sup>.

Hinweise auf die Orientierung von Epoxidgruppen auf Substratoberflächen sind in der Arbeit von Nigro und Ishida zu finden. Sie untersuchten die Reaktion eines einfachen Diepoxids mit dem Katalysator  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  zu einem Polyether mit der FT-IR RAS Methode in Schichten zwischen 10 nm bis 1000 nm auf Stahl<sup>24</sup>.

Boerio und Chen beschreiben die Orientierung eines Epoxidfilms mit einer Schichtdicke von 150 nm auf polierten Eisen- und Kupferspiegeln. An Hand ihrer FT-IR-RSA- und Ellipsometrie-Messungen kommen sie zu dem Ergebnis, dass die Epoxidgruppen auf den Oberflächen eine vertikale Orientierung einnehmen und nur der Oxiransauerstoff mit der Substratoberfläche wechselwirkt<sup>25</sup>.

Erste Hinweise auf die Beeinflussung der Reaktion von dicyandiamidhärtenden Epoxidharzsystemen durch unterschiedliche chemische Oberflächenvorbehandlungen werden von Kollek, Brockmann und Hennemann beschrieben<sup>26</sup>. Ebenfalls wird von Brockmann, Hennemann, Kollek und Matz eine Beeinflussung der Polyadditionsreaktion und des daraus resultierenden Netzwerks von der Oberfläche vorgestellt. Es wird die These aufgestellt, dass in Abhängigkeit von der Oberfläche eine schwach vernetzte Übergangszone des Polymeren geschaffen wird, die

sogenannte weak-boundary-layer<sup>27, 28</sup> Jopp beschreibt in seinen Arbeiten den Einfluss von Strahlmitteln auf ST37-Oberflächen auf die Reaktionskinetik eines kommerziellen 2K-Epoxidklebstoffs. Er stellte in DSC-Untersuchungen fest, dass die Aktivierungsenergie der Reaktion in Anlehnung an ASTM 689 zwar innerhalb der Standardabweichung auf den untersuchten Oberflächen gleich sind, aber die Reaktionsenthalpien und die Glasübergangstemperaturen voneinander differieren<sup>29</sup>. In weiterführenden Arbeiten über die Polymereinflussung während der Aushärtung wird von Neeb auf ein einfaches Epoxid-Modellklebstoffsystem zurückgegriffen, das gegenüber kommerziellen Klebstoffen keine Füllstoffe, Additive, Antioxidantien usw. beinhaltet. Er konnte ebenso, wie von Jopp beschrieben, diesmal jedoch durch FT-IR-spektroskopische Aufnahmen eine Abhängigkeit der Härtung von der mechanisch vorbehandelten Oberfläche nachweisen und die erhaltenen Ergebnisse im Keilspaltversuch verifizieren<sup>30</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird ausgehend von dem bisherigen Stand der Erkenntnisse das Härungsverhalten eines kalthärtenden 2-Komponenten-Modellepoxidklebstoff in Abhängigkeit von chemischen Oberflächenvorbehandlungen einer Aluminiumknetlegierung AlMg3 untersucht.

Für die Untersuchungen wird ein Modellklebstoff gewählt, weil somit Einflüsse von Füllstoffen, Additiven und Katalysatoren bzw. Beschleuniger entfallen, welche die Charakterisierung des Klebstoffs erschweren oder zu falschen Interpretationen führen würden.

Als chemische Vorbehandlungsverfahren werden Entfetten im Ultraschallbad, Beizen mit Natronlauge und Anodisieren mit Schwefelsäure eingesetzt. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass aufgrund der geringeren Oberflächenrauigkeit chemisch vorbehandelte Substratoberflächen oberflächenanalytischen und spektroskopischen Verfahren besser zugänglich sind als mechanisch vorbehandelte Oberflächen.

Zunächst werden die Eigenschaften des Bulk-Polymeren mit den verschiedenen Analysemethoden untersucht, um später Referenzzustände des Klebstoffs zum Vergleich für die Betrachtungen des Modellklebstoffs auf den verschiedenen Substratoberflächen zu haben. Ferner wird der Fragestellung, inwieweit ein Einfluss der Schichtdicke des Klebstoffs auf die ausgebildete Polymermatrix nach der Härtung im DSC-Experiment hat, nachgegangen.



Den grundlegenden Charakterisierungen schließt sich die kinetische Betrachtung der Härtung des Modellklebstoffs in isothermen DSC-Versuchen auf den unterschiedlichen AlMg<sub>3</sub>-Oberflächen an, die durch Experimente im dynamischen DSC-Experiment mit anschließender Kinetikauswertung verifiziert werden.

Die Beschreibung von Netzwerkstrukturen des Klebstoffs erfolgt mit der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA). In den Versuchen werden Sandwichproben in einarmiger Biegung verwendet. Als Klebstoffschichtdicken werden 200 µm und 10 µm gewählt. Die Beschreibung der Netzwerke erfolgt dann in Anlehnung an Arbeiten von Batzer und Kreibich (siehe Kapitel 3.2.3).

Da die bisher beschriebenen Verfahren nur Betrachtungen von Klebstoffschichten größer 1 µm ermöglichen, werden im letzten Abschnitt die Bruchflächen von einfach überlappten Zugscherproben mit oberflächenanalytischen Verfahren, wie SNMS, Weißlicht-Interferrometrie und ToF-SIMS charakterisiert. Dadurch soll die eigentliche Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substratoberfläche zugänglich werden. Der Vorteil dieser Methode der Grenzschichtcharakterisierung gegenüber anderen Verfahren, bei denen der Klebstoff in dünnen Schichten auf eine Substratoberfläche appliziert wird und die zweite Oberfläche die Umgebungsluft oder Inertgasatmosphäre darstellt, ist, dass auch die zweite Oberfläche während der Härtung eine analoge Substratoberfläche ist und außerdem die technische Anwendung widerspiegelt.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Theorie der Glasübergangstemperatur

Experimente in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts zeigten bei niedrigmolekularen Substanzen, wie Glycerin, Brucin und Silikatschmelzen, während des Abkühlens in einem bestimmten Temperaturbereich einen Viskositätsanstieg um mehrere Dekaden. Dieses Temperaturintervall wurde als Einfrier- oder Glasübergangsbereich bezeichnet<sup>31</sup>. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  selbst wird oft als die mittlere Temperatur im Erweichungsbereich definiert und stellt eine der wichtigsten werkstoffmechanischen Kenngrößen von Polymeren, zu denen auch die meisten Klebstoffe zählen, dar.

Die Lage der Glasübergangstemperatur hat einen starken Einfluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere und somit auch auf deren Anwendungsbereiche.

Um die unten aufgeführte Definition der Glasübergangstemperatur zu verstehen, muss zunächst der Begriff der Konformationsisomerie erläutert werden.

Unter Konformationen werden alle unterscheidbaren Anordnungen derselben Gruppe von Atomen, die man ineinander umwandeln kann, ohne dabei irgendeine Bindung zu lösen verstanden, d.h. die Möglichkeiten, die sich durch Drehung um Einfachbindungen ergeben<sup>32</sup>.

Dies bedeutet, dass eine Konformationsänderung gleich einer Gestaltänderung der Atomgruppe ist.

Als Beispiel für die Drehung um die C-C-Einfachbindung ist in Abbildung 3.1-1 das Pentanmolekül wiedergegeben. In diesem Molekül sind die Kohlenstoffatome nicht gerade, sondern gewinkelt zueinander angeordnet und die vier Bindungen eines Kohlenstoffatoms liegen nicht in einer Ebene, sondern spannen ein regelmäßiges Tetraeder mit einem Winkel von  $109,47^\circ$  auf.

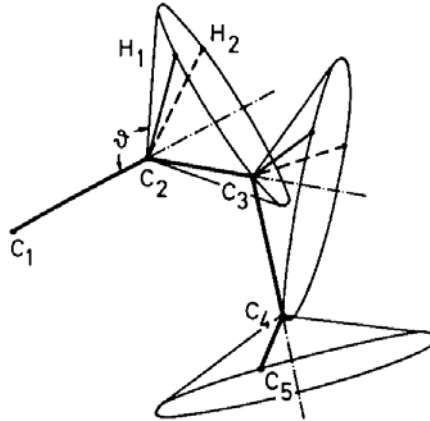


Abbildung 3.1-1: Konformationsänderung um die C-C-Hauptkette eines Makromoleküls<sup>33</sup>

Angeregt durch die Wärmestöße der Umgebung kommt es zu einer ständigen Konformationsänderung der Moleküle, sie wird mikrobrown'sche Molekülbewegung, im vorliegenden Fall die mikrobrown'sche Bewegung der Makromoleküle, genannt. Die Glasübergangstemperatur ist dann wie folgt definiert:

Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der die mikrobrown'sche Bewegung auftaut bzw. einfriert oder anders ausgedrückt, wenn Gestaltungsänderungen (Konformationsänderung) der Hauptkette möglich sind<sup>32</sup>.

Zur Anregung der mikrobrown'schen Molekularbewegung müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die innere Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung der Hauptkette muss möglich sein.
2. Es muss genügend freies Volumen für die Platzwechsel der Segmente vorhanden sein<sup>32</sup>.

Die zweite Voraussetzung bezieht sich auf die Beweglichkeit, d.h. die Möglichkeit von Kettensegmenten, Rotationsbewegungen auszuführen. In Abbildung 3.1-2 ist die Segmentbeweglichkeit für einen Thermoplasten im Knäuelzustand wiedergegeben.

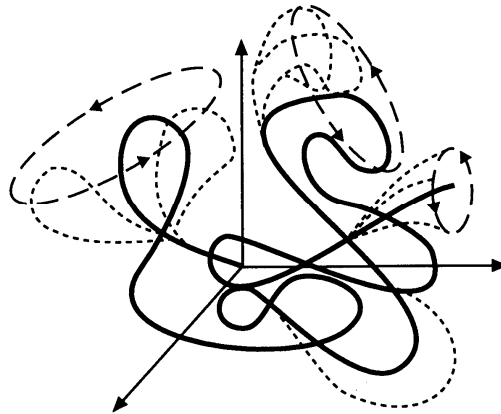


Abbildung 3.1-2: Segmentbeweglichkeit eines Thermoplastens im entropie-elastischen Bereich<sup>32</sup>

Neben der hier beschriebenen Definition des Glasübergangs gibt es noch verschiedene Theorien, die dieses Phänomen zu beschreiben versuchen. Dabei handelt es sich stets um stark vereinfachte Modellvorstellungen, die dem Phänomen jedoch keineswegs vollauf gerecht werden, aber andererseits zum Verständnis der auftretenden molekularen Vorgänge beitragen.

### 3.1.1 Theorie des freien Volumens

Die Theorie des freien Volumens (Leerstellentheorie) behandelt das Ausdehnungsverhalten von amorphen Polymeren. Es wird von dem Ansatz ausgegangen, dass sich das spezifische Volumen einer Flüssigkeit oder eines amorphen Polymeren im entropie-elastischen Zustand aus den in Gleichung 3.1-1 beschriebenen Komponenten zusammensetzt.

Gleichung 3.1-1  $v = 1/\rho$  spezifisches Volumen

$$v = v_0 + v_s + v_f$$

mit  $v_0$  = Eigenvolumen der Moleküle  
 $v_s$  = Schwingungsvolumen der Moleküle  
 $v_f$  = freies Volumen (Leerstellen)

Dabei sind das Schwingungsvolumen und das freie Volumen temperaturabhängig. Das Schwingungsvolumen entsteht durch die Wärmeschwingungen der Moleküle und Atome um ihre Gleichgewichtslage und den asymmetrischen Potentialverlauf der Anziehungs- und Abstoßungskräfte. In Abbildung 3.1-3 ist der Potentialverlauf der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen wiedergegeben.

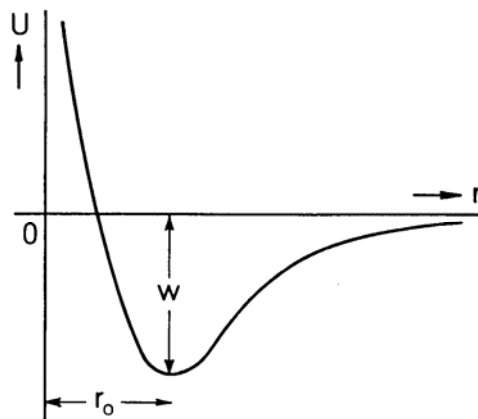


Abbildung 3.1-3: Potentialverlauf der Wechselwirkungsenergie zweier Atome<sup>32</sup>

Mit steigender Temperatur wird dadurch der mittlere Abstand zwischen zwei Atomen größer. Weiterhin bewirkt die Wärmebewegung, dass im zeitlichen Mittel eine Anzahl benachbarter Moleküle so weit von einander wegschwingen, dass ein Loch entsteht, das selbst molekulare Abmessungen hat. Die erzeugten Leerstellen sind relativ stabil, können aber einen Platzwechsel vornehmen. Die Summe aller Leerstellen bilden das Leerstellenvolumen oder freie Volumen.

Die Bildung einer zusätzlichen Leerstelle erfordert innere Energie, bringt aber einen zusätzlichen Beitrag zur Entropie. Aus diesem Grund wird der Beitrag der Leerstelle zur Erniedrigung der freien Energie mit zunehmender Temperatur größer werden, und es ist mit einer Zunahme des Gleichgewichtswertes des freien Volumens zu rechnen.

Die Beweglichkeit der Moleküle und damit die Möglichkeit zur mikrobrown'schen Molekularbewegung hängt stark vom Wert des freien Volumens ab.

Beim Abkühlen vom gummielastischen Zustand in den Glaszustand nehmen nicht nur das Schwingungsvolumen, sondern auch das durch Leerstellen bzw. Löcher gebildete freie Volumen ab. Die Abnahme der Leerstellen wird durch deren Diffusion aus dem Material im thermodynamischen Gleichgewicht ermöglicht.

Die Theorie des freien Volumens geht nun für die Beschreibung des Glasübergangs vom Einfrieren der Segmentbeweglichkeit aus, sobald ein kritischer Anteil am freien Volumen unterschritten wird. Dieser Anteil ist von der Struktur abhängig und erfährt bei weiterem Abkühlen keine Änderung. Das Polymer geht von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand in einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand über. Das Ausmaß des Nichtgleichgewichtszustands ist hierbei von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig, da ein schnelles Abkühlen das Polymer etwas weiter vom Gleichgewicht als beim langsamen Abkühlen einfriert. Schematisch ist der Vorgang in Abbildung 3.1-4 dargestellt.

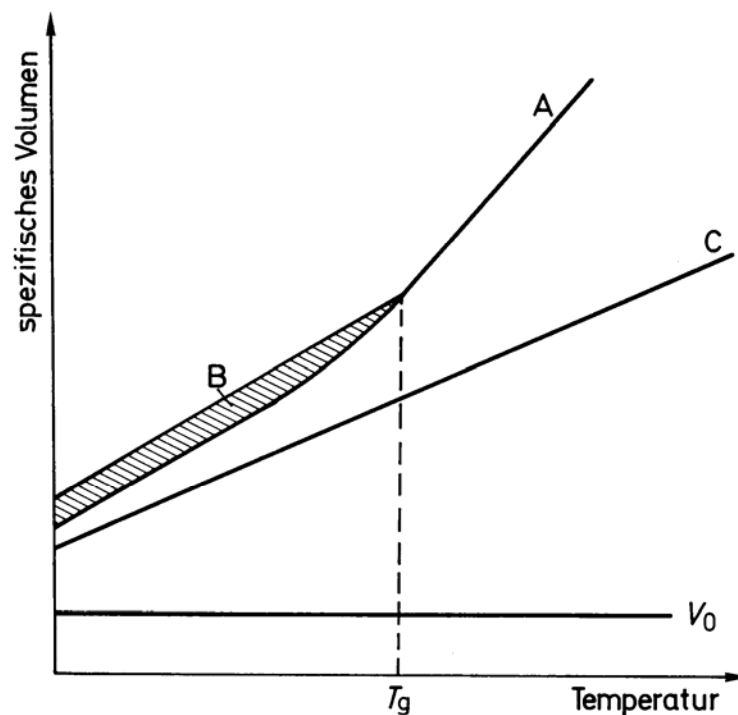


Abbildung 3.1-4: Zusammenhang zwischen spezifischen Volumen und Temperatur in einem amorphen Polymeren<sup>33</sup>

Dieser Fakt zeigt überraschend starke Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere im Glaszustand.

Das Gesamtvolumen  $v_g$  eines Polymeren setzt sich beim Glasübergang aus dem besetzten Volumen des Glases  $v_0$  bei 0 K, dem Leerstellenvolumen  $v_f$  und der durch die Änderung der Schwingungsamplitude bedingten Volumenzunahme mit der Temperatur zusammen.

Gleichung 3.1-2

$$v_g = v_0 + v_f + \left( \frac{dv}{dT} \right)_g T_g$$

Simha und Boyer bestimmten aus der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb des Glasübergangs den Anteil des freien Volumens am Gesamtvolumen  $f_g$ .

Gleichung 3.1-3

$$f_g = \frac{V_f}{V_g} = T_g (\alpha_f - \alpha)_g = 0,113$$

Untersuchungen zeigten jedoch, dass  $f_g$  keine universelle Konstante ist, sondern stark von strukturellen Faktoren wie relativer Molekülmasse, Kettensteifigkeit, Raumerfüllung von Substituenten, Vernetzungsdichte usw. beeinflusst wird. Ebenfalls können die im Glaszustand auftretenden Nebenrelaxationen eine starke Wirkung auf  $f_g$  haben.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei Betrachtungen des freien Volumens häufig von unterschiedlichen Definitionen ausgegangen wird. So beträgt zum Beispiel das nach William, Landel und Ferry bestimmte freie Volumina nur 0,025.

Weiterhin weisen Untersuchungen unter hohen Drücken darauf hin, dass die  $T_g$  mit zunehmendem Druck einem Grenzwert zustrebt, da aufgrund der Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen das freie Volumen nur bis zu einem gewissen Grad herabgesetzt werden kann<sup>33</sup>.

### 3.1.2 Kinetische Theorie des Glasüberganges

Diese Theorie beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Konformationsänderungsgeschwindigkeit der Moleküle im Bereich des Glasübergangs. Die Konformationsänderungen werden aufgrund der Zusammenhänge zwischen Volumen, molekularer Beweglichkeit und Viskosität als aktivierte Prozesse angesehen.

Nach Wunderlich können die Vorgänge der zu überwindenden Energiebarrieren auf Basis des Löchermodells von Hirai und Eyring analog einer chemischen Reaktion betrachtet werden. Die Anzahl der Löcher  $N_h^*$  bei einer Anzahl  $N_0$  und einem Volumen  $V_0$  der wiederkehrenden Einheiten im Gleichgewichtszustand ist dann

Gleichung 3.1-4

$$N_h^* = N_0 \left( \frac{V_0}{V_h} \right) e^{\left( \frac{-\varepsilon_h}{RT} \right)}$$

mit  $V_h$  = molaren Volumen  
 $\varepsilon_h$  = molare Exzessenergie  
 T = Temperatur in Kelvin  
 R = allgemeine Gaskonstante

Dies bedeutet, dass jedes Loch durch das molare Volumen und der molaren Exzessenergie verglichen mit dem Zustand des Systems ohne Löcher charakterisiert wird. Da die Abnahme der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  beim Einfrieren des Löchergleichgewichts dem Gesamtbetrag der Löcher zur spezifischen Wärmekapazität entspricht, ist es möglich, die Exzessenergie aus den experimentellen spezifischen Wärmekapazitäten, dem Verhältnis  $V_0/V_h$  aus der Dichte und der Kohäsionsenergie zu berechnen. Die Problematik bei einer solchen molekularen Betrachtung ist, dass verschiedene Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien im Glasübergangsbereich während des Erwärmens statt finden, und somit ein breites Relaxationsspektrum gegeben ist, wodurch die Interpretation erschwert wird.

### 3.1.3 Thermodynamische Theorie des Glasüberganges

Die thermodynamische Theorie geht von der Annahme aus, dass es sich beim Glasübergang um einen Prozess 2. Ordnung gemäß Ehrenfest handelt.

Für die Änderung von  $T_g$  mit dem Druck müsste dann gelten

Gleichung 3.1-5

$$\frac{dT_g}{dp} \frac{T_g V_{T_g} \Delta \alpha}{\Delta c_p} = \frac{\Delta \kappa}{\Delta \alpha}$$

mit  $V_{T_g}$  = molares Volumen bei  $T_g$   
 $\Delta c_p$  = Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten des flüssigen und des festen Polymeren bei  $T_g$   
 $\Delta \alpha$  = Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei  $T_g$



$\Delta\kappa =$  Differenz der Kompressibilität bei  $T_g$

Eine weitere Methode nach Gibbs und DiMarzio, die den Glasübergang mit Methoden der statistischen Thermodynamik behandeln, geht von einem Übergang zweiter Ordnung aus. Sie betrachten aber als eigentliche Übergangstemperatur die Temperatur  $T_2 = T_g - 50$  K, bei der die Änderung der Konfigurationsentropie Null wird. Die Theorie beruht auf der Annahme, dass in einem Gittermodell, in dem  $n_x$  Polymerketten  $x$  Gitterplätze besetzen, die Gesamtzahl der Gitterplätze  $N_0 = xn + n_0$  ist, wobei  $n_0$  gleich den unbesetzten Gitterplätzen ist. Jedem dieser Gitterplätze wird eine Einheitszelle mit definiertem Volumen zugeordnet. Das Gesamtvolumen resultiert dann aus dem Produkt der Gesamtgitterplätze und dem Volumen der Einheitszelle und ist von Temperatur und Druck abhängig. Die Gesamtenergie des Systems setzt sich aus inter- und intramolekularen Beiträgen zusammen. Über Berechnungsmethoden der statistischen Thermodynamik ist es nun möglich, eine Separierung der Einzelenergien zur Gesamtenergie vorzunehmen. Von entscheidendem Interesse ist der Anteil der erlaubten Konfigurationen oberhalb  $T_2$  im flüssigen Zustand an der freien Enthalpie, da die Anzahl der möglichen Konfigurationen während des Abkühlens abnimmt und bei  $T_2$  gegen eins strebt. Daraus folgt, dass die Konfigurationsentropie bei  $T_2$  gleich null ist. Die Übergangstemperatur  $T_2$  kann bestimmt werden, wenn die Konfigurationsentropie gleich null ist. Experimentell ist die Messung von  $T_2$  zur Bestätigung nicht möglich, da hierfür unendlich langsame Abkühlraten erforderlich wären.

Neuere Theorien versuchen den Glasübergang mit Hilfe der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik zu beschreiben. Hieraus resultiert der Glaszustand als Flüssigkeit mit gehemmten inneren Freiheitsgraden, d.h. der Segmentbeweglichkeit der Kettenmoleküle werden spezifische Relaxationszeiten zugeordnet.

### 3.1.4 Bestimmungsmethoden für den Glasübergang

Allgemein wird zwischen statischen und dynamischen Bestimmungsverfahren unterschieden, da der numerische Wert der  $T_g$  von der Geschwindigkeit der Messung abhängt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, statische und dynamische  $T_g$  ineinander umzurechnen. Zu den statischen Verfahren zählen die Bestimmung der Wärmekapazität, der Volumenänderung und wegen der Lorenz-Lorentz'schen

Beziehung zwischen Volumen und Brechungsindex auch die Änderung der Brechungsindices als Funktion der Temperatur.

Die mechanischen Verfahren können in die Messungen der Breitlinienkernresonanz, des mechanischen Verlustes und des dielektrischen Verlustes gegliedert werden.

Heute gängige Verfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur sind die Messung der Wärmekapazitätsänderung vom Glaszustand in den gummi-elastischen Zustand mit der dynamischen Differenzkalorimetrie als statische Methode und die Bestimmung der mechanischen Dämpfung mit der Dynamisch Mechanischen Analyse als dynamische Methode<sup>34</sup>.

Beide Messmethoden gehen als Definition der Glasübergangstemperatur von dem Mittelpunkt des Glasübergangsbereiches aus. Aus DSC-Messungen wird  $T_g$  als Mittelpunkt der detektierten Stufe in Messkurve gewählt, während die  $T_g$  aus der DMA-Messung als das Maximum der Dämpfung  $\tan \delta$  genommen wird. Da es aber schon zu Beginn des Glasübergangsbereiches zu Änderungen werkstoffmechanischer kommt, erscheint es sinnvoll, nicht nur  $T_g$ , sondern auch die Anfangs- und Endtemperatur des Glasübergangsbereiches anzugeben. Dieses Vorgehen ist insofern sinnvoll, da aufgrund unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilungen bei Thermoplasten oder inhomogenen Netzwerkstrukturen von Elastomeren bzw. Duromeren für gleichartige Materialien das Temperaturintervall des Glasübergangsbereichs stark variiert.

## 3.2 Netzwerke

### 3.2.1 Allgemein

Makromoleküle werden in Thermoplaste, Elastomere und Duromere eingeteilt. In welche Gruppe von Makromolekülen ein bestimmtes Polymer ein zuordnen ist, hängt von seiner Netzwerkstruktur ab<sup>31-36</sup>.

Thermoplastische Polymere weisen nur ein physikalisches Netzwerk auf, d.h. das Netzwerk beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten wie Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waal'schen Kräften. In Elastomeren sind die einzelnen Makromoleküle schwach über kovalente Bindungen miteinander verknüpft und der Vernetzungsabstand liegt ungefähr bei tausend C-Atomen.

Duromere Kunst- oder Klebstoffe zeigen eine starke Vernetzung zwischen den Polymerketten, wobei eigentlich nicht von verschiedenen Polymerketten oder einer Molekulargewichtsverteilung, sondern nur von einem großen Makromolekül im idealen Duromeren geredet wird. In duromeren Werkstoffen ist der Einfluss von physikalischen intermolekularen Wechselwirkungskräften gegenüber den kovalenten Bindungen auf die Netzwerkstruktur gering, aber nicht vernachlässigbar.

Die Netzwerkstruktur und deren Aufbau beeinflussen die physikalischen und werkstoffmechanischen Eigenschaften der Polymere. So sind Thermoplaste löslich, schmelzbar und können teilkristalline Strukturen aufweisen. Duromere sind hingegen unlöslich und nicht schmelzbar.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, im räumlichen Aufbau von Netzwerken zwischen physikalischem und chemischen Netzwerk zu differieren. In Abbildung 3.2-1 sind die Strukturen des Diamanten und des Graphits aufgeführt. So zeigt der Diamant eine ideal kovalent gebundene dreidimensionale Netzwerkstruktur durch die tetraedrische Anordnung der Kohlenstoffatome zueinander, während der Graphit ein gutes Beispiel für ein zweidimensionales kovalentes Netzwerk in der x-y-Ebene ist und die Netzwerkbildung in z-Richtung durch van der Waal'sche Kräfte erzeugt wird.

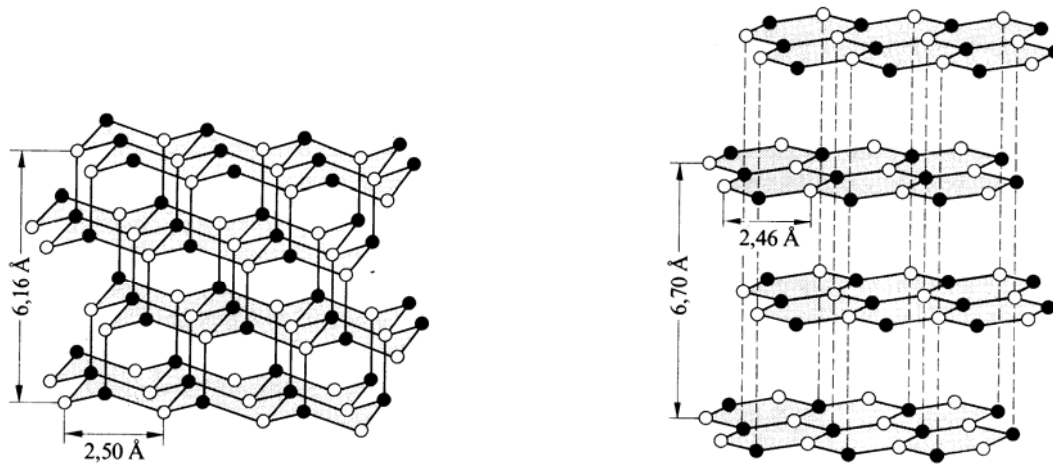


Abbildung 3.2-1: Struktur des Diamanten (links) und des Graphits (rechts)<sup>37</sup>

Während der linearen und nicht-linearen Polymerisation treten bei der Bildung von physikalischen und/oder chemischen Netzwerken verschiedene Übergangszustände auf. Im Folgenden wird näher auf die auftretenden Übergänge während der nicht-linearen Polymerisation am Beispiel der Reaktion von Epoxiden mit Polyaminen eingegangen, da in der vorliegenden Arbeit ein Modellepoxidklebstoff verwendet wurde.

### 3.2.2 Übergangszustände während der Netzwerkbildung

Die Netzwerkbildung wird von verschiedenen Änderungen der Materialeigenschaften und -zustände begleitet. Ein polymeres Netzwerk wird durch die Reaktion flüssiger Monomere erzeugt, und bei konstanter Härtungstemperatur wird ein Anstieg der Viskosität den Übergang in den Gelzustand anzeigen. Abhängig von der Natur des betrachtenden Systems und der Reaktionsparameter kann es zur Verglasung bis hin zum Glaszustand kommen. Bei sehr hohen Temperaturen können andererseits Degradationsprozesse des Netzwerkes auftreten<sup>33</sup>.

Die Gelbildung (Makrogelierung) findet bei einem kritischen Umsatz statt, wo ein makroskopisches Makromolekül erzeugt wird, dessen Bildung nur vom Reaktionsgefäßumfang begrenzt wird. An diesem Punkt werden das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  und die makroskopische Viskosität unendlich.

Charakteristisch für die Reaktion ist ein kritischer Umsatz  $\alpha_{\text{gel}}$  am Gelpunkt, der von der Anzahl und Verteilung der reaktiven Gruppen pro Molekül, der Konkurrenz zwischen intermolekularer Reaktion und intramolekularer Cyclisierungsreaktion und von der Anwesenheit anderer nicht-idealen Bedingungen, wie ungleichen Reaktivitäten gleicher Funktionalitäten und Substitutionseffekten, abhängt<sup>38</sup>.

Für Systeme, in denen die Netzwerkstruktur eine eindeutige Funktion des Umsatzes ist, hängt  $\alpha_{\text{gel}}$  nicht von den Härtingsbedingungen ab. Dies gilt auch für Reaktionen, in denen verschiedene Reaktionspfade möglich sind, solange sie nicht mit der Reaktionstemperatur zu stark voneinander differieren, d.h. es liegen zwar unterschiedliche Reaktionswege vor, aber gleiche Aktivierungsenergien.

Für die Reaktion von Diepoxiden mit Polyaminen folgt, dass für ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis ohne Substitutionseffekte und in Abwesenheit anderer nicht-idealer Bedingungen, der Umsatz  $\alpha_{\text{gel}} = 0.577$  ist. Anders ausgedrückt  $k_1 = k_2$ .

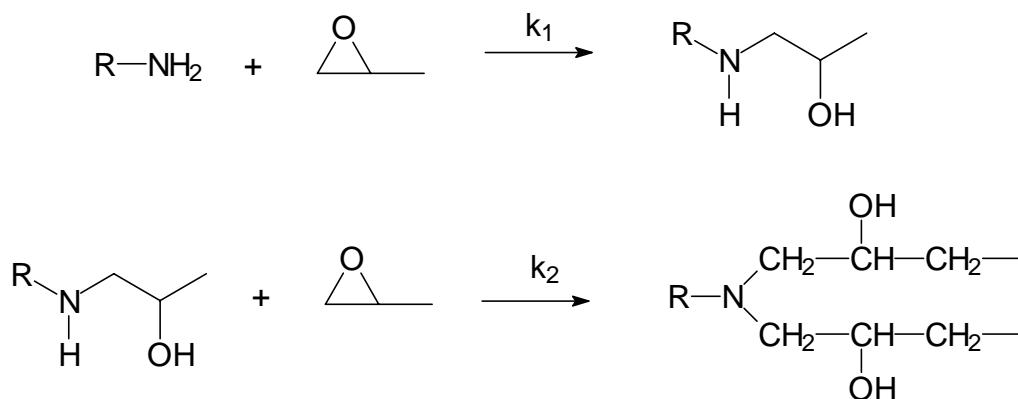


Abbildung 3.2-2: Hauptreaktionen der Epoxidvernetzung mit Polyaminen

Ist nun  $k_2 \ll k_1$  folgt zunächst die Bildung linearer Ketten, und erst wenn die primären Amine fast vollständig verbraucht sind, kommt es zur Verzweigung durch die Reaktion sekundärer Amine und eventuell zur Gelbildung.

Im Gegensatz zu der definierten Gelbildung, die nach einem bestimmten Umsatz statt findet, erstreckt sich die Verglasung über einen Bereich der  $\Delta T_g$ -Werte. Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, dass die Verglasung einem Übergang vom flüssigen oder gummiartigen Zustand in den Glaszustand entspricht. Die Glasübergangstemperatur kennzeichnet dabei die Temperatur, unterhalb der das Polymer die typischen Eigenschaften eines Glases besitzt. Nähere Einzelheiten zur

Definition der Glasübergangstemperatur und zu den Theorien des Glasüberganges sind in Kapitel 3.1 beschrieben. Oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt das Material aufgrund der Molekülbeweglichkeiten die Eigenschaften eines Gummis oder einer Flüssigkeit ein. Die Lage der Glasübergangstemperatur ist nicht nur eine Funktion der Heizrate, sondern auch der thermischen Vorgeschichte. Eine Standardmethode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur für eine gegebene Zeit bei einer gewählten Härtungstemperatur  $T_{\text{cure}}$ , ist das Abkühlen der Probe mit einem sich anschließenden definierten Erwärmen. Abbildung 3.2-3a enthält die Glasübergangstemperatur und die Restenthalpie für einen partiell gehärteten Epoxidklebstoff, wobei  $T_g \leq T_{\text{cure}}$  ist. Die Betrachtung des  $T_g$ -Wertes zeigt, dass er erstens von einer willkürlichen Definition der Glasübergangstemperaturbestimmung; hier der Onset-, Mittelpunkt- und Endset-Wert der endothermen Stufe und zweitens von der Natur des Versuchs, d.h. von der Heizrate und der Vorgeschichte der Probe im Glaszustand, abhängt.

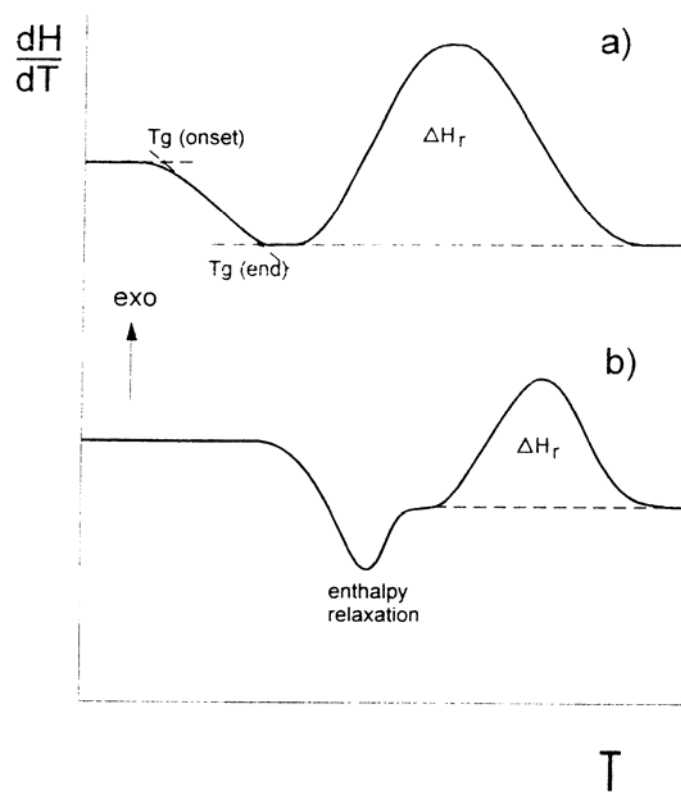


Abbildung 3.2-3: Schematische Darstellung typischer DSC-Kurven für partiell gehärtete Epoxidklebstoffe, a)  $T_g \leq T_{\text{cure}}$ , b)  $T_g > T_{\text{cure}}$ <sup>38</sup>

Ist hingegen die Glasübergangstemperatur größer als die Härtungstemperatur, so sind für den weiteren Anstieg der Glasübergangstemperatur hauptsächlich zwei Effekte verantwortlich. Erstens wird die Fortsetzung der Polymerisation mit steigendem Umsatz im Glaszustand immer langsamer, und zweitens läuft die physikalische Alterung, die zu einer endothermen Relaxation, wie in Abbildung 3.2-3b gezeigt, während des Aufheizens der Probe vom glasartigen in den gummi-elastischen Zustand vorliegt.

Während der Polymerisation wird für netzwerkbildende Polymere keine Verglasung erreicht, wenn die maximale Glasübergangstemperatur kleiner als die Härtungstemperatur ist. Dieser Fall liegt für Polymere vor, die bei Raumtemperatur elastomere Eigenschaften zeigen oder wenn das Polymer bei hohen Temperaturen gehärtet wird ( $T_{\text{cure}} > T_{g\infty}$ ). Weiterhin zeigen duromere Makromoleküle, wie Epoxid-Amin- und Epoxid-Anhydrid-Systeme, Polycyanate, Polyimide, Polyurethane usw., eine Eins-zu-Eins-Beziehung zwischen Glasübergangstemperatur und Umsatz<sup>39-52</sup>.

In Abbildung 3.2-4 ist das Umsatz-Temperatur-Übergangdiagramm für ein netzwerkbildendes Polymer aufgeführt. Wie oben schon erwähnt, ist der Gelzustand ein definierter Übergang und wird, wie in dem Diagramm dargestellt nach einem gewissen Umsatz erreicht, während die Verglasung einen gewissen Bereich einnimmt, charakterisiert durch die Onset- und End-Kurven.

Die Verglasung selber fängt bei  $T_{g0}$ , der  $T_g$  der Anfangsformulierung an,  $_{\text{gel}}T_g$  stellt die Temperatur dar, bei der sowohl Gelbildung als auch Verglasung vorliegen.  $T_{g\infty}$  ist die Glasübergangstemperatur des vollständig gehärteten Polymeren und ein theoretischer Wert beim Vorliegen von topologischen Einschränkungen. Weiterhin kann die Härtung eines Duromeren in vier verschiedene Zustände eingeteilt werden. Rechts von dem Verglasungsbereich liegt das Polymer im gummi-elastischen ( $x > x_{\text{gel}}$ ) oder flüssigen Zustand ( $x < x_{\text{gel}}$ ) vor. Links davon befindet es sich im ungelierten Glas ( $x > x_{\text{gel}}$ ) oder gelierten Glaszustand ( $x < x_{\text{gel}}$ ).

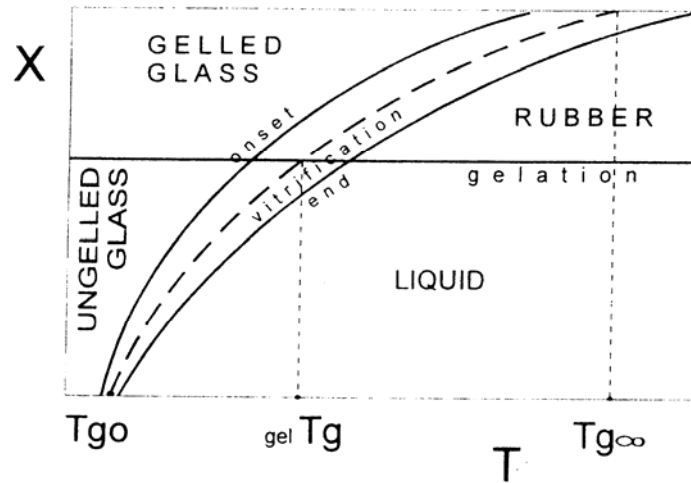


Abbildung 3.2-4: Umsatz-Temperatur-Übergangsdigramm für ein duromeres Polymer

Weiterführende Arbeiten beschreiben die verschiedenen Zustände während der Härtung des Klebstoffs in sogenannten Time–Temperature–Transition-Diagrammen (TTT-Diagramm). Insbesondere Gillham et al. haben in ihren Arbeiten über kinetische Betrachtungen einen großen Beitrag zum Verständnis der Härtungsreaktion von duromeren Klebstoffen geleistet<sup>53-58</sup>. In Abbildung 3.2-5 ist als Beispiel das TTT-Diagramm für ein Epoxid / Diamin-System wiedergegeben.



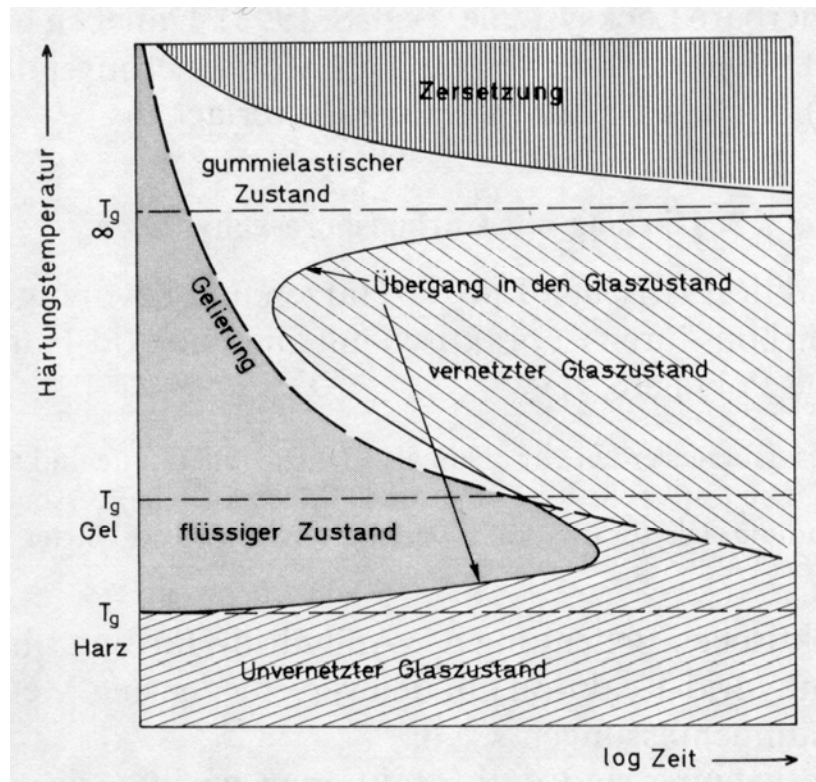


Abbildung 3.2-5: TTT-Härtungsdiagramm für ein aminhärtendes Epoxidharz nach 57

### 3.2.3 Einfluss von Strukturelementen auf die Netzwerkstruktur, Vernetzungsdichte und Glasübergangstemperatur von Epoxidklebstoffen

Die Chemie der Epoxidharzsysteme erlaubt eine große Variation ihrer werkstoffmechanischen Eigenschaften. In Abhängigkeit vom verwendeten Härter und Harz können über die Polyadditionsreaktion Systeme dargestellt werden, deren Eigenschaften von gummielastisch bis hart-spröde und unterschiedlichen Morphologien bei Raumtemperatur reichen.

Die Vernetzung von Epoxidharzen wird hauptsächlich mit Säureanhydriden, aliphatischen und aromatischen Di- bzw. Polyaminen, Phenolen und katalytisch mit Lewissäuren durchgeführt. Eine Sonderstellung nimmt die Härtung mit Dicyandiamid ein, da hier neben der eigentlichen Vernetzungsreaktion über die Amidgruppe es noch zur Ausbildung von Oxazolin-Derivaten, die in das Netzwerk eingebunden sind, kommt. Je nach verwendetem Härter resultieren unterschiedliche Netzwerkstrukturen. Die Härtung von Epoxiden mit Säureanhydriden führten zu Netzwerken mit Polyetheresterstrukturen zwischen den Vernetzungsstellen. Sie sind thermisch relativ

stabil aber gegenüber Verseifungsreaktionen anfällig<sup>59</sup>. Die Reaktion von Epoxidharzen mit Diaminen bzw. Polyaminen führt zu Netzwerkstrukturen, die zwischen den Vernetzungsstellen als Wiederholungseinheit eine Polyetheraminstruktur besitzt (siehe Abbildung 3.2-6). Diese Netzwerkstrukturen sind gegenüber Verseifung stabil, dafür aber anfälliger gegen Oxidationsreaktionen als Säureanhydrid gehärtete Epoxidharze<sup>60</sup>.

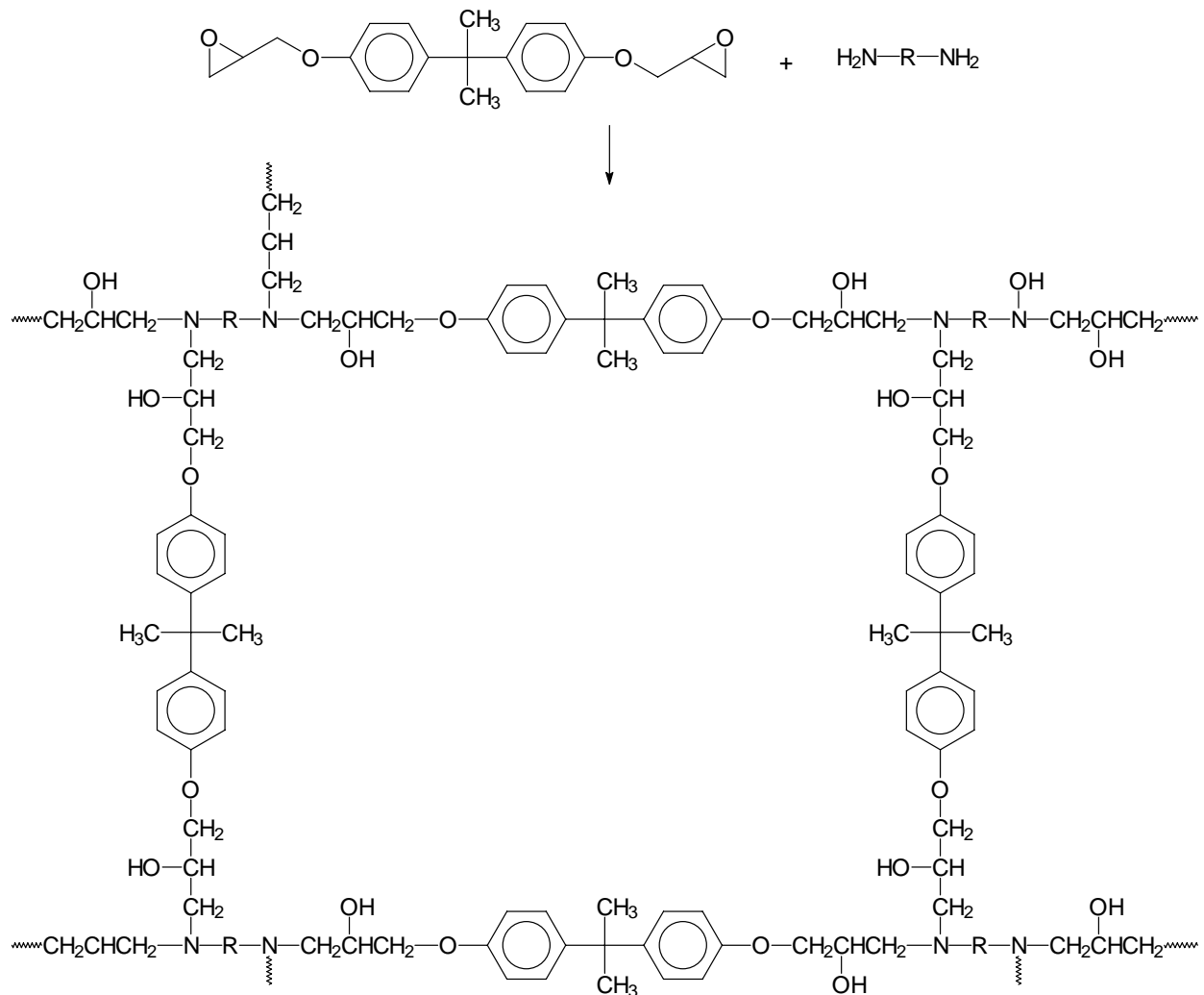


Abbildung 3.2-6: Netzwerkschema vom Diglycidylether von Bisphenol A mit Aminen

R= aromatische Diamine, aliphatische Di- und Polyamine

Wie das Netzwerkschema in Abbildung 3.2-6 schon andeutet, wird die freie Kettenbeweglichkeit zwischen den Vernetzungsstellen von verschiedenen Strukturparametern beeinflusst. Der Beginn der freien Kettenbeweglichkeit wird durch die Temperaturlage der Glasübergangstemperatur wiedergegeben, wobei nicht

vergessen werden darf, dass der Einfrierprozess der mikrobrown'schen Molekularbewegungen ein zeitabhängiger Vorgang in einem bestimmten Temperaturintervall ist. Der Einfrierprozess wird wesentlich von nachstehenden Parametern, die nicht nur für Duomere, sondern auch für Thermoplasten gelten, bestimmt:

1. Zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte
2. Raumerfüllung von Haupt- und Seitenketten, Segmentlänge
3. Segmentbeweglichkeit, bei Duomeren zusätzlich Vernetzungsdichte
4. Symmetrie der Strukturelemente
5. morphologischer Aufbau wie Mehrphasigkeit, Kristallinität usw.
6. Vorgeschichte des Materials wie Temperung, mechanische Vorbehandlung usw.

So verschiebt eine hohe Polarität der Ketten das Einsetzen der freien Kettenbeweglichkeit zu höheren Temperaturen. Einen ähnlichen Effekt bewirken die sogenannten sperrigen Struktursegmente, wie cyclische Struktursegmente und raumerfüllende Substituenten. Hieraus können  $T_g$ -Erhöhungen von bis 100 °C resultieren. Eine ähnliche Steigerung von  $T_g$  kann durch Vernetzungsstellen, die aufgrund ihrer Verknüpfung in drei oder vier Richtungen die Segmentbeweglichkeit behindern, bewirkt werden.

In der Literatur sind für die Berechnung von  $T_g$  verschiedene Inkrementmethoden, die auf unterschiedliche vernetzende Polymere, wie Polystyrol und Kautschuk Anwendung finden, beschrieben<sup>61-62</sup>. Die Berechnung der Glasübergangstemperatur aus der Inkrementmethode für säureanhydrid- oder aminhärtende Epoxidharze ist auf die Arbeiten von Becker zurückzuführen. Ausgehend von der Gleichung für Thermoplaste von Van Krevelen stellte er nachstehende Gleichung auf<sup>63-65</sup>.

Gleichung 3.2-1:

$$T_g = \frac{\sum_i a_i n_i T_{g,n_i} + K_n p}{\sum_i a_i n_i}$$

$a_i$  = Zahl der Strukturelemente  $i$  in der sich wiederholenden Struktureinheit

$n_i$  = Zahl der Hauptkettenatome der Strukturelemente

$T_{g,n_i}$  = Beitrag der  $n_i$  zu  $T_g$

$p$  = Zahl der Vernetzungsstellen

Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten  $T_g$ -Werten zeigte jedoch insbesondere für amingehärtete Epoxidsysteme, dass für dieselben Strukturelemente – z.B. für die sekundäre Alkoholgruppe - in verschiedenen Umgebungen unterschiedliche Werte angenommen werden mussten, um eine Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten zu bekommen.

Weiterführende Arbeiten von Batzer, Lohse und Schmid beschäftigten sich mit dem Einfluss von Segmentstrukturen auf  $T_g$ . Sie wiesen nach, dass die Vernetzungsdichte einen großen Einfluss auf  $T_g$  hat und  $T_g$  nicht linear mit sinkender Vernetzungsdichte abnimmt. Weiterhin konnten sie zeigen, dass eine relativ geringe Änderung der Vernetzungsdichte bei hochvernetzten Epoxidsystemen  $T_g$  stark beeinflusst, während dies bei weitmaschigen Epoxidharzen nicht der Fall ist<sup>66-68</sup>.

Ein anderer Ansatz zur Berechnung von  $T_g$  nach der Inkrementmethode von Batzer und Kreibich geht von dem Zusammenhang zwischen  $T_g$  und der Kohäsionsenergie  $E_{coh}$  des Duromeren aus. Unter der Kohäsionsenergie eines Polymeren werden dabei die inter- und intramolekularen Wechselwirkungskräfte der Polymerketten verstanden. Die Kohäsionsenergie setzt sich nach Van Krevelen additiv aus den Beiträgen der Dispersions- und Dipolkräften und Wasserstoffbrückenbindungen zusammen<sup>69</sup>. Unter Einbezug der Kohäsionsenergie konnten sie auf diesem Weg für viele säureanhydrid- und aminhärtende Epoxidharzsysteme eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten  $T_g$ -Werten feststellen (siehe Gleichung 3.2-2). Für die Berechnungen wurden Werte für  $E_{coh}$  von Fedors verwendet. Er fand, dass  $E_{coh}$  sich für niedermolekulare Substanzen und Polymere additiv aus Inkrementwerten berechnen lässt, die aus der Verdampfungswärme niedermolekularer Verbindungen ermittelt wurden<sup>70</sup>.

Gleichung 3.2-2

$$T_g = A \frac{E_{coh,298K}}{\sum_i a_i} + C + K_v \quad \text{und}$$

$$K_v = \frac{788}{n_c}$$

$E_{coh,298K}$  = Kohäsionsenergie des Duromeren bei 298 K

A = Konstante in KJ/mol

$C$  = Konstante in K

Als Beispiele seien die berechneten und experimentell bestimmten  $T_g$ -Werte für DGEBA, das mit verschiedenen Diaminen gehärtet wurde, aufgeführt (siehe Tabelle 3.2-1).

Der Vergleich der berechneten und experimentellen  $T_g$ -Werte zeigt, dass die berechneten Werte niedriger liegen als die experimentellen, wobei jedoch die Differenz zwischen den beiden  $T_g$ -Werten mit sinkender Vernetzungsdichte abnimmt. Nach einem empirisch ermittelten Richtwert von Nielsen wurde für die Berechnung von  $T_g$  nach Gleichung 3.2-2  $K_v = 80$  K gesetzt. Dieser Richtwert gilt jedoch nur für Epoxidharzsysteme mit hoher Vernetzungsdichte.

Härter	$E_{\text{coh},298\text{K}}$ in J/mol	$a_i$	$T_{g,\text{exp}}$ in K	$T_{g,\text{berech}}$ in K
Diaminoethan	176820	13	410	397
Diaminobutan	181760	14	397	388
Diaminohexan	186700	15	386	381
Diaminododecan	201520	18	366	362

Tabelle 3.2-1: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter  $T_g$ -Werte aus 71

Für gering vernetzte Epoxidharzsysteme muss  $K_v$  nach Gleichung 3.2-2 ermittelt werden, da aufgrund der großen Abstände zwischen den Vernetzungsstellen hohe Abweichungen zu dem Wert  $K_v = 80$  °K auftreten können.

In Gleichung 3.2-2 sind noch zwei Unbekannte die Konstanten A und C, die für die Berechnung der theoretischen  $T_g$ -Werte benötigt werden, aufgeführt. Da Gleichung 3.2-2 einer Geradengleichung der allgemeinen Form  $y = ax + b$  entspricht, können A aus der Steigung und C aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate ermittelt werden. In Abbildung 3.2-7 ist die lineare Regression für  $T_{g,\text{exp}}$  von säureanhydrid- und amingehärteten Epoxiden dargestellt. Die  $T_{g,\text{exp}}$ -Werte wurden den Tabellen in<sup>71</sup> entnommen.

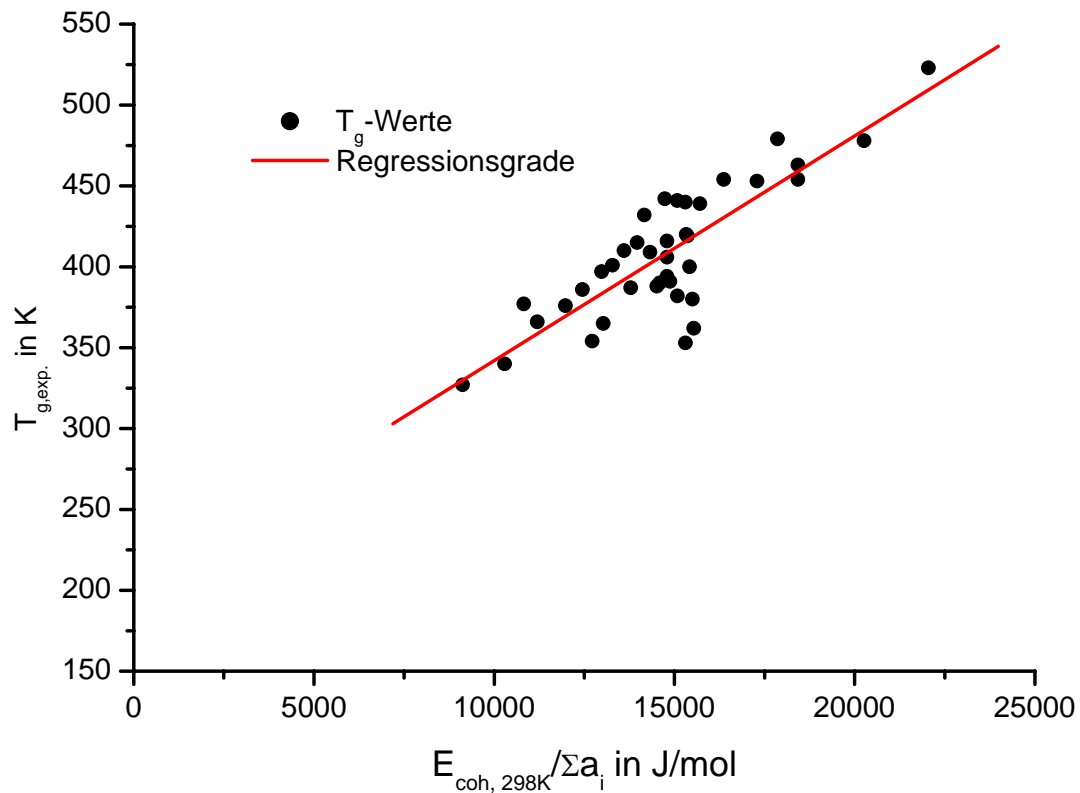


Abbildung 3.2-7: Experimentell ermittelte  $T_g$ -Werte für säureanhydrid- und amingehärtete Epoxidharzsysteme nach 71

Durch die oben aufgeführte Gleichung ist es außerdem möglich, Aussagen über die Größe der Strukturelemente zwischen zwei Vernetzungsstellen bei Kenntnis von  $T_g$  zu erlangen. Dies gilt auch für Harzsysteme, die nicht vollständig gehärtet sind.

### 3.3 Reaktionen an Aluminiumoberflächen

Nachdem in den vorherigen Kapiteln allgemein auf Eigenschaften von Polymeren eingegangen wurde, werden im folgenden Kapitel Reaktionen von niedermolekularen Molekülen auf Aluminiumoberflächen vorgestellt. Für ein besseres Verständnis wird zunächst auf Aluminiumoberflächenstrukturen eingegangen.

#### 3.3.1 Aluminiumoberflächen

Aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe bildet Aluminium in Kontakt mit Luftsauerstoff eine natürliche Oxidschicht zur Passivierung gegenüber Korrosion aus. Sie besitzt nach Konstadinidis et al. eine Dicke von  $0,002\ \mu\text{m}$ , bzw. nach Altenpohl von  $0,005\ \mu\text{m}$  und ist amorph bzw. quasi-amorph<sup>72-73</sup>. Mathieu, Datta und Landolt untersuchten in ihren Arbeiten die natürlich gewachsenen Oxidschichten auf Metallen mit XPS und AES. Sie konnten zeigen, dass die Aluminiumoxidschicht ungefähr  $1.8\ \text{nm}$  groß ist<sup>74</sup>. Unter Einwirkung von Feuchtigkeit kann diese Oxidschicht bis zu einer Dicke von  $0.1\ \mu\text{m}$  anwachsen.

Diese Oxidschicht hat die Eigenschaft, dem Aluminium im gesamten eine höhere Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, als sie das Aluminium in elementarer Form besitzt. Auch Oxide einiger Legierungselemente, wie z.B. Magnesiumoxid, können innerhalb gewisser Grenzen die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium erhöhen<sup>75</sup>.

Da die natürliche Oxidschicht oftmals nicht ausreicht, um die gewünschte Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten, wird die Oxidschicht künstlich verstärkt.

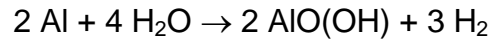
Außer zur Korrosionsschutzerhöhung werden künstliche Oxidschichten erzeugt, um Aluminium als Dielektrikum zu verwenden oder um es einzufärben<sup>75</sup>.

Die Erzeugung von künstlichen Oxidschichten auf Aluminium kann grundsätzlich auf zwei Arten geschehen:

Durch Beizprozesse

Durch Anodisieren

Bei einer chemischen/elektrochemischen Vorgehensweise bildet sich eine 0,6-3  $\mu\text{m}$  dicke Böhmitschicht (als thermodynamisch stabilste Modifikation der Oxydhydroxide) nach folgendem Reaktionsmechanismus<sup>75-77</sup>:



Bei der weit verbreiteten Methode des Anodisierens wird das zu anodisierende Werkstück als Anode geschaltet und beidseitig von Kathoden umgeben.

So erfolgt ein punktuell Anodisieren; an den bereits anodisierten Punkten erhöht sich der elektrische Widerstand  $R$ , so dass eine weitere Anodisierung an noch nicht anodisierten Punkten in der direkten Umgebung stattfindet. An diesen Punkten wiederholt sich dieser Mechanismus.

Die anodisierte Oxidschicht weist als Folge dieser punktuellen Anodisierung eine Kanalstruktur auf.

Ein Ende des Schichtwachstums tritt bei Eintreten folgender Effekte ein:

Der elektrische Widerstand wird so groß, dass der Stromfluss zum Erliegen kommt.

Die Wachstumsfunktion des Massenzuwachses ist abhängig vom Temperaturbereich, in dem die Oxidation vor sich geht.

Bei Raumtemperatur ist der Massenzuwachs eine logarithmische Funktion der Zeit, es liegt eine thermisch aktivierte Diffusionssteuerung vor.

Bei Temperaturen von 400-450°C ist der Massenzuwachs eine lineare Funktion der Zeit, es liegt Reaktionssteuerung vor.

Bei Temperaturen oberhalb 500°C ist der Massenzuwachs eine nicht-lineare Funktion der Zeit, genaueres ist noch nicht geklärt<sup>75-76</sup>.

Die Art der so erzeugten Oxidschicht hängt u.a. davon ab, welche Lösung während des Anodisierens verwendet wurde.

Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, dass die durch Anodisieren erzeugten Oxidschichten aus zwei Schichten bestehen, einer dicken porösen Oxid-/Hydroxidschicht und einer dünnen dichten nicht porösen Oxidschicht, der sogenannten Barrierlayer. Diese Schicht ist sehr dünn und trägt nur 0.1% bis 2% zur



Gesamtschichtdicke bei. Die Ausbildung der Barrierlayer ist auch von der Anodisierart, d.h. welche Elektrolyte für den Anodisierprozess verwendet werden, abhängig<sup>78-79</sup>.

Bei der Verwendung einer neutralen Lösung (Borate, Phosphate,...) mit einem pH-Wert von 7-8 wird ein nicht poröses ‚Barrieroxid‘ (Sperrschicht) erzeugt, das eine Schichtdicke von einigen 100 nm aufweist.

Geschieht der Anodisiervorgang in einer Elektrolytlösung (Schwefelsäure, Phosphorsäure,...), so bilden sich poröse Oxide mit Schichtdicken von einigen 100  $\mu\text{m}$ . Die Struktur dieser porösen Oxide ist eine dichte Packung von säulenartigen Hexagonalzellen mit jeweils einem senkrecht zum Substrat gerichteten Kanal. Zwischen Substrat und Zelle befindet sich eine barrier-Schicht<sup>75-76</sup>.

Die Oxidschicht erhöht zum einen die chemische Beständigkeit, zum anderen verbessert sie die mechanischen Eigenschaften.

Ursache für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaft ist das höhere Molekülvolumen des Oxids, was einen Druck in der Oberfläche zur Folge hat (Verfestigungseffekt).

Neben den reinen Oxidstrukturen kommen auch noch Oxid/-Hydroxid- und Hydroxidstrukturen vor. Die Tabellen Tabelle 3.3-1 bis Tabelle 3.3-3 zeigen in einer Übersicht die verschiedenen Zustandsformen von Aluminium.

Bei Verwendung reiner Ausgangsprodukte ergeben sich sieben (bzw. 8 bei Berücksichtigung von aktivem Korund)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Formen, bereits geringste Kontaminationen mit Fremdionen und deren Einbau in das Gitter führen zu zahlreichen weiteren Formen.

Formel	Name	Bemerkung
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund	
$\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$	Aktives $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Entsteht aus Böhmit bei 500°C-700°C
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		Entsteht aus Bayerit bei 500°C-700°C und Nordstrandit bei 400°C-650°C
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$		Entsteht aus Hydrargillit bei 500°C-800°C
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$		Entsteht aus Böhmit bei 800°C-900°C
$\upsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$		Entsteht aus Bayerit bei 800°C-900°C und Nordstrandit bei 900°C-1100°C
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$		Entsteht aus Hydrargillit bei 850°C-950°C

Tabelle 3.3-1: Aluminiumoxidformen<sup>75-77</sup>

Formel	Name	Bemerkung
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Böhmit	Entsteht aus Al mit Wasserdampf bei 300°C und 88 bar
$\beta\text{-AlO(OH)}$	Diaspor	Entsteht aus $\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Bewässerung und Druck

Tabelle 3.3-2: Aluminiumoxidhydroxide<sup>75-77</sup>

Formel	Name	Bemerkung
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Hydrargillit (Gibbsit)	Produkt des Bayerprozesses; entsteht aus Al Spänen und alkalihaltigem Wasser im Autoklaven bei 100°C
$\beta\text{-Al(OH)}_3$	Bayerit	Entsteht bei der Hydrolyse von $\text{Al(OR)}_3$ (Aluminiumalkoxide)
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Nordstrandit	Entsteht bei der Behandlung von Al mit wässrigen Lösungen von Alkylendiaminen

Tabelle 3.3-3: Aluminiumtrihydroxide<sup>75-77</sup>

### 3.3.2 Kontaminationen auf Aluminiumoberflächen

Auch nach der Oberflächenvorbehandlung werden Substratoberflächen wiederum mit in der Luft befindlichen Substanzen kontaminiert, da die Oberfläche eines Festkörpers reaktionsfreudiger ist als der Kernwerkstoff selber. Art und Umfang der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen der Substratoberfläche mit dem umgebenden Medium, meistens Luft, hängen stark von deren Oberflächenbeschaffenheit ab. Im Inneren gilt die jeweilige Gitterstruktur, d.h. die Ionen und Atome befinden sich in ihrer normalen Koordination und erscheinen daher nach außen als neutral. Dagegen treten an der Festkörperoberfläche freie Valenzen auf, d.h. die Oberfläche besitzt das Bestreben, diese freien Valenzen durch Adsorption von Atomen, Molekülen oder Ionen abzudecken<sup>80-81</sup>.

Fondeur und Koenig fanden in ihren Arbeiten mit der FT-IR-Spektroskopie auf unterschiedlich anodisiertem Aluminium als hauptsächliche Chemisorbate Kohlendioxid, Carbonate und Dicarbonate. Weiterhin konnten sie mit der Winkel-FT-IR-Methode Unterschiede im Oxidaufbau von chromsäure- und schwefelsäure-anodisiertem Aluminium feststellen. So besitzt die chromsäure-anodisierte

Oberfläche eine Duplex-Struktur bestehend aus einer hydratisierten Oxid/-Hydroxidschicht über einer hydratisierten Oxidschicht. Bei schwefelsäure-anodisierten Aluminium handelt es sich hingegen um einen Dreischichtaufbau (Triplex-Schicht) bestehend aus einer oberen hydratisierten Hydroxidschicht, der eine hydratisierte Aluminiumoxidhydroxid-Schicht folgt und der dritten Schicht, bestehend aus Aluminiumoxid<sup>82</sup>.

Nachstehend sind noch weitere Adsorbate und Chemisorbate auf Aluminiumoberflächen beschrieben.

### 3.3.2.1 Adsorbtion von Wasser

Die Adsorbtion von Wasser kann auf drei Arten erfolgen:

Durch Wasserstoffbrückenbindung

Durch koordinative Bindung

Durch dissoziative Chemisorbtion

Das Auftreten der Bindungen ist temperaturabhängig. Bei niedrigen Temperaturen treten alle Bindungsformen auf.

Oberhalb 150°C überwiegt die dissoziative Chemisorbtion.

Dabei spaltet sich Wasser in eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffteilchen. Eine Adsorbtion von Wasser tritt auch schon auf, wenn die Oberfläche mit der Umgebungsluft in Kontakt kommt: Das in der Luftfeuchtigkeit enthaltene Wasser wird molekular adsorbiert.

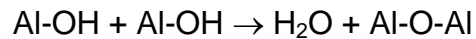
Neben den zu erwartenden Oberflächengruppen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{OH}^-$ ) befindet sich daher im Normalfall an der Oberfläche molekular adsorbiertes Wasser.

Beim Erhitzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Vakuum wird Wasser abgespalten, der dabei auftretende Gewichtsverlust kann gravimetrisch bestimmt werden (Trockenverlust).

IR-spektroskopische Betrachtungen zeigen, dass eine Entgasung im Hochvakuum bei 175°C eine sichere Entfernung von molekularem Wasser mit sich bringt (Verschwinden der Deformationsschwingung im IR-Spektrum)<sup>80</sup>.

Während der Entgasung verschwindet das molekulare Wasser und es tritt eine Dehydrationsreaktion ein.

Die Dehydrationsreaktion erfolgt nach folgendem Schema:



Bei einer Entgasung unter oben genannten Bedingungen liegt Wasser nur noch in Form von Oberflächenhydroxylgruppen vor<sup>80</sup>.

### 3.3.3 Säure-Base Reaktionen an Aluminiumoxidoberflächen

In der folgenden Betrachtung sollen sowohl die Brönsted- als auch die Lewis-Definition einer Säure/Base-Reaktion Beachtung finden.

Lewis definiert die Säure/Base-Reaktion über freie Elektronenpaare. Nach seiner Definition besitzen Basen ein freies Elektronenpaar und können daher als Elektronenpaardonatoren auftreten, während Säuren als Elektronenpaarakzeptoren auftreten.

Brönsted fasst Basen als Protonenakzeptoren auf und Säuren als Protonendonatoren.

Die Oberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weist keine homogene Struktur auf, vielmehr liegen unterschiedliche Oberflächengruppen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{OH}^-$ ) vor, die unterschiedliche chemische Eigenschaften besitzen.

Dies hat zur Folge, dass unterschiedliche Bereiche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche auch unterschiedliche Säure-Base Reaktionen eingehen.

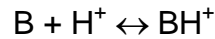
Wendet man das Lewis-Konzept auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche an, so lassen sich zwei Säure-Base-Zentren unterscheiden.

Nach der Brönsted-Definition lassen sich drei Säure-Base-Zentren unterscheiden.

Zur Unterscheidung der beiden Lewis-Zentren dient die Adsorption von Ammoniak und Pyridin zusammen mit einer IR-spektroskopischen Untersuchung der adsorbierten Teilchen<sup>80</sup>.

Allgemein wird die Säurestärke eines Festkörpers (hier:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche) definiert als die Fähigkeit der Oberfläche, Protonen an eine Neutralbase B abzugeben.

Bei dieser Reaktion entsteht die konjugierte Säure  $\text{BH}^+$ :



Quantitativ bedeutet dies:

$$\text{H}_0 = -\log a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+} = \text{pk}_{\text{BH}^+} - \log C_{\text{BH}^+}/C_{\text{B}}$$

a: Aktivität der Wasserstoffionen

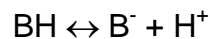
f: Aktivitätskoeffizienten

C: Konzentration von B bzw.  $\text{BH}^+$

Hierüber ist eine quantitative Bestimmung der sauren Zentren an einer Oberfläche möglich.

Analog wird die Basenstärke eines Festkörpers definiert als die Fähigkeit der Oberfläche Protonen von einer Säure BH abzuspalten.

Bei dieser Reaktion entsteht die konjugierte Base  $\text{B}^-$ :



Quantitativ bedeutet dies:

$$\text{H}_1 = -\log a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{B}^-}/f_{\text{BH}} = \text{pk}_{\text{BH}} - \log C_{\text{BH}}/C_{\text{B}^-}$$

Genau wie bei der quantitativen Bestimmung der sauren Zentren lassen sich die basischen Zentren über die Titration, nun allerdings mit einer Säure, bestimmen.

Als Säure kann Benzoesäure verwendet werden, sollen auch schwach basische Zentren erfasst werden, erfolgt die Titration mit Trichloressigsäure<sup>80</sup>.

Nach Boehm verhält sich eine Hälfte der Oberflächenhydroxylgruppen sauer, während die andere Hälfte basische Eigenschaften aufweist<sup>83</sup>.

Abbildung 3.3-1 zeigt die Dichte der sauren Zentren von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> („Gamma“) und von  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> („Etha“) in Abhängigkeit des pK<sub>b</sub>-Wertes der adsorbierten Base.

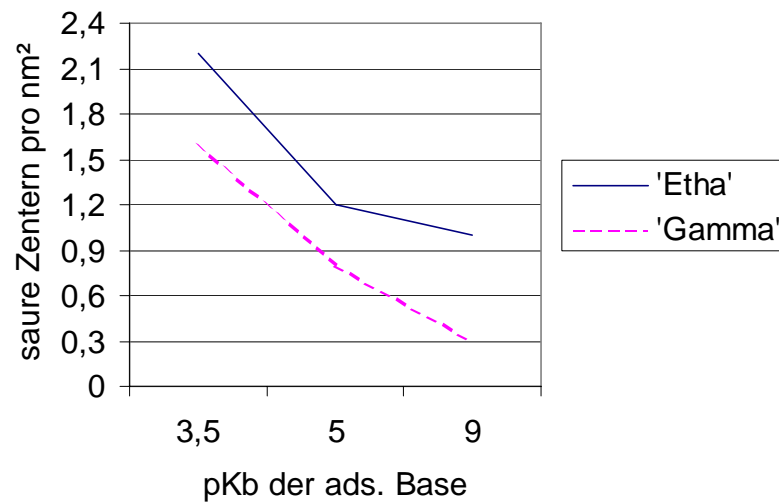


Abbildung 3.3-1: Zahl der sauren Zentren in Abhängigkeit des pK<sub>b</sub>-Wertes der ads. Base

Die Darstellung der basischen Zentren in Abhängigkeit des pK<sub>s</sub>-Wertes der adsorbierten Säure gestaltet sich weitaus schwieriger, da hier mehrere Parallelreaktionen ablaufen und außerdem verschiedene Zentren angesprochen sein können.

Grundsätzlich fungieren die Al<sup>3+</sup>-Ionen der Oberfläche als Lewis-Säuren und die O<sup>2-</sup>-Ionen als Lewis-Basen. An der Oberfläche liegen sowohl Al<sup>3+</sup>-Ionen als auch O<sup>2-</sup>-Ionen vor, daher wird auch immer ein Säure-Base-Paar gebildet<sup>84</sup>.

### 3.3.4 Saure Reaktionen und Ausbildung von Chelaten

Wie bereits beschrieben, besitzen Aluminiumoxidoberflächen sowohl basische als auch saure Zentren. Diese liegen gemeinsam vor, welche Zentren bei einer Reaktion angesprochen werden, hängt vom jeweiligen Reaktionspartner ab.

Die Oberfläche insgesamt tritt bei den nachfolgend beschriebenen Reaktionen als Säure auf.

Aufgrund der hohen Oxidationszahl (+3) von Al im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter ist Aluminiumoxid als Oberflächensäure (Lewis) zu betrachten, die OH-Gruppen sind Brönsted-sauer<sup>84</sup>.

Chelate zählen zu den Komplexverbindungen.

Komplexverbindungen oder auch Koordinationsverbindungen bestehen aus einem Zentralatom bzw. Zentralion, welches von mehreren Atomen, Ionen oder Molekülen (Liganden) in räumlich regelmäßiger Anordnung umgeben ist.

Sehr häufig haben die Komplexverbindungen ionischen Charakter, selten reagieren sie neutral.

Die Bindung zwischen Liganden und Zentralteilchen kann einfach (einzähnig) oder mehrfach (z.B. zweizähnig) ausgeführt sein.

Mehrzähnige Komplexe werden Chelate genannt.

#### Adsorbtion von Stickstoffdioxid

Bei der Adsorbtion von  $\text{NO}_2$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen tritt neben einer basischen Reaktion eine saure Reaktion auf.

Erhöht man die Entgasungstemperatur bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so nimmt der Gehalt an Oberflächenhydroxidgruppen ab, d.h. die Zahl der Zentren, mit denen  $\text{NO}_2$  eine basische Reaktion eingehen kann, nimmt ab.

Daher ist zu erwarten, dass der Stickstoffgehalt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ebenfalls abnimmt.

Untersuchungen zeigen jedoch eine Zunahme des Stickstoffgehaltes auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Die Adsorbtion von  $\text{NO}_2$  kann also nicht ausschließlich auf der basischen Reaktion beruhen, sondern es müssen weitere Reaktionen vorliegen.

Versuche ergeben, dass besonders bei höheren Temperaturen Lewis-Säure-Zentren für die Adsorbtion von  $\text{NO}_2$  eine Rolle spielen. Stickstoffdioxid reagiert mit Oberflächenhydroxiden in einer Disproportionierung zu Aluminiummononitrat, Salpetersäure und Stickoxid.

So ist es möglich, dass die Salpetersäure, die bei der basischen Reaktion entsteht, an einem Lewis-Säure/Brönsted-Base-Paar-Zentrum ( $\text{Al}^{3+}$  tritt hierbei als Lewis-Säure und  $\text{O}^{2-}$  als Brönsted-Base in Erscheinung) dissoziativ chemisorbiert wird.

Dabei werden neue OH-Oberflächengruppen gebildet, die dann als Basezentrum zur Verfügung stehen<sup>80</sup>.





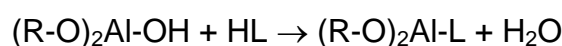
Abbildung 3.3-2: Adsorption von Salpetersäure

## Adsorption von 8-Hydroxychinolin (Oxin)

Oxin besitzt zwei an Benzolringe gebundene funktionelle Gruppen: eine saure Hydroxidgruppe und einen basischen Stickstoff. Des Weiteren kann es mit Kationen Chelatkomplexe bilden. Eine Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Oxin führt zur teilweisen Auflösung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitters. Wird als Lösungsmittel Toluol oder Benzol verwendet, so lässt sich in den jeweiligen Phasen Aluminiumoxinat nachweisen.

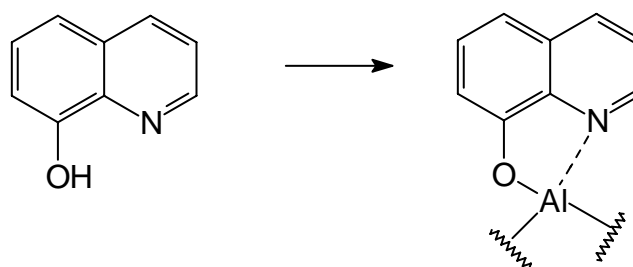
Auch in festem Zustand findet eine Reaktion statt: Das Gitter wird oberflächlich angegriffen und es bildet sich ebenfalls Aluminiumoxinat.<sup>80</sup>

Nach Gerlach liegen Hinweise für die Ausbildung eines Chelatkomplexes an der Oberfläche vor. Gefolgert wird dies aus den IR-Spektren, sowie einer Fluoreszenz der mit 8-Hydroxychinolin behandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Hierfür lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren<sup>85</sup>.



R: Bindungspartner in der Oberfläche

L: Chelat-Ligand

Abbildung 3.3-3: Adsorption von 8-Hydroxychinolin *Basische Reaktionen*

Wie bereits oben beschrieben, hängt das Verhalten der Aluminiumoxidoberfläche stark vom jeweiligen Reaktionspartner ab.

#### Adsorption von Ammoniak

$\text{NH}_3$  besitzt am Stickstoff ein freies Elektronenpaar, an das leicht ein Proton angelagert werden kann (gleichbedeutend mit einer Brönsted-Base).

In Kontakt mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gebracht reagiert das Ammoniakmolekül erwartungsgemäß basisch.

Die Zahl der durch diese Reaktion erfassten sauren Zentren der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche steigt mit der Entgasungstemperatur der Proben stark an.

Dies steht in Übereinstimmung mit der Zunahme der Lewis-Säure-Zentren durch fortgesetzte Dehydratisierung der Oberfläche.

Zwischen  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  besteht ein großer Aciditätsunterschied (siehe auch Abbildung 3.3-1), was auch die Beobachtung bei der Reaktion mit Pyridin unterstützt<sup>80</sup>.

#### Adsorption von Pyridin

Pyridin ist im Vergleich zu Ammoniak eine schwächere Base und reagiert daher nur mit sehr stark sauren Zentren (Lewis und nach Shriver et al.<sup>84</sup> auch Brönsted) auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche.

IR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass Pyridin an drei Oberflächenzentren angelagert werden kann:

An der Hydroxidgruppe

Am Lewis-Säure-Zentrum ( $\text{Al}^{3+}$ )

Am Brönsted-Säure-Zentrum

Wie bereits die Reaktion mit Ammoniak zeigt, besitzt  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine höhere Konzentration von Säure-Zentren als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Bei Reaktionstemperaturen oberhalb  $350^\circ\text{C}$  wird Pyridin unter Abspaltung von Wasserstoff oxidiert.

### Adsorbtion von n-Butylamin

N-Butylamin besitzt eine höhere Basizität als Ammoniak, daher wird auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche mehr n-Butylamin adsorbiert.

Neben der Basizität spielt auch die Querschnittsfläche des Amins für die Adsorbtion eine Rolle.

Eine Erhöhung der Desorbtionstemperatur von RT auf  $200^\circ\text{C}$  reduziert die adsorbierte Menge an n-Butylamin drastisch.

Zu erklären ist diese Erscheinung damit, dass bei höheren Temperaturen Aminmoleküle, die an schwach sauren Zentren gebunden sind, desorbiert werden können.

Auch bei dieser Reaktion lässt sich ein Unterschied in der Acidität von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachten.

Parallel zur Adsorbtions-/Desorbtionsreaktion tritt bei höheren Temperaturen eine Veränderung des adsorbierten Amins auf: Bei einer Desorbtionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  wird ein im Vergleich zum Stickstoff zu hoher Kohlenstoffgehalt beobachtet.

Ursache hierfür kann eine Zersetzung des Amins unter Stickstoffabgabe sein<sup>80</sup>.

### 3.3.6 Aluminiumoxidoberflächen als Katalysatoren

Die Oberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weist Redoxeigenschaften auf. Bei derartigen Reaktionen sind Oxidationsreaktion und Reduktionsreaktion innerhalb einer chemischen Reaktion miteinander verbunden, es handelt sich hierbei um ein korrespondierendes System.

Bei dieser Art von Reaktionen werden zwischen Reduktionsmittel und Oxidationsmittel Elektronen ausgetauscht.

### 3.3.6.1 Oxidationsreaktionen

Die Oxidation eines Reaktionspartners hat die Erhöhung der Oxidationszahl dieses Partners zur Folge, er gibt Elektronen ab.

#### Oxidation von Pyridin

Eine Oxidation von Pyridin bei gleichzeitiger Freisetzung von Wasserstoff lässt sich bei Reaktionstemperaturen oberhalb 350°C beobachten. Reaktionsprodukt ist, neben dem Wasserstoff  $\alpha$ -Pyridon und eine höhermolekulare Verbindung. Der Reaktionsmechanismus lässt sich in mehrere Schritte unterteilen.:

- Chemisorption des Pyridins (Anbindung des Stickstoff an ein  $\text{Al}^+$ -Ion der Oberfläche)
- Nucleophiler Angriff einer Oberflächenhydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung am Pyridinring unter Ketonbildung.
- Dehydrierung des Produkts und Reaktion des am Benzolring gebundenen Sauerstoffs mit einem  $\text{Al}^+$ -Ion der Oberflächenhydroxide<sup>80</sup>.

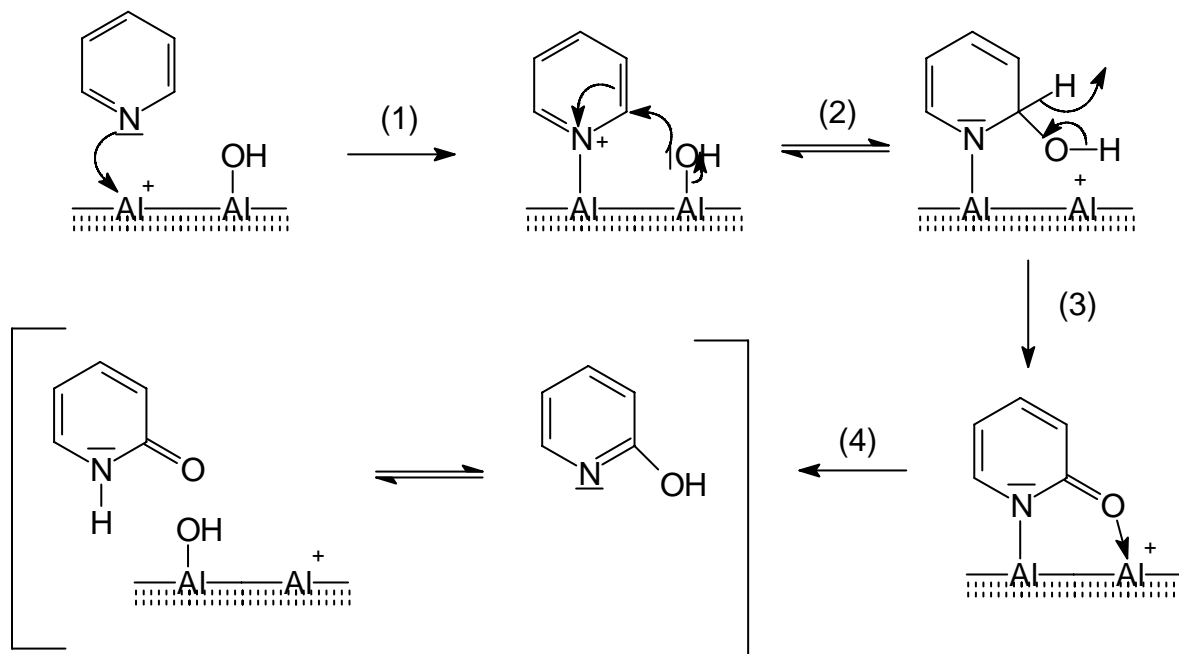


Abbildung 3.3-4: Reaktion von Pyridin auf Aluminium

### Oxidation von Cyclohexen

Cyclohexen reagiert unter Ausschluss von Luftsauerstoff nur sehr schlecht mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche.

Bei Sauerstoffzutritt wird jedoch die 17-fache Menge an Cyclohexen adsorbiert.

Ursache hierfür ist die Autoxidation des Cyclohexens, hierdurch entstehen polare Verbindungen, die stärker gebunden werden.

IR-spektroskopische bzw. dünnschichtchromatografische Untersuchungen weisen auf folgende Autooxidationsprodukte hin: Cyclohexenol, Cyclohexenon und Cyclohexenhydroperoxid.

In flüssigem Milieu entstehen bei Anwesenheit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im wesentlichen diese Autooxidationsprodukte, daneben entsteht eine Carbonsäure in geringer Konzentration<sup>80</sup>.

### Dehydratation von Methanol

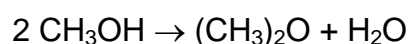
Vergiftet man eine Aluminiumoberfläche mit einer Base, so führt dies zu einer reversiblen Vergiftungsreaktion.

Hierbei werden zuerst die stärkeren Säurezentren (Lewis) durch die Base abgedeckt, bei zunehmendem Dampfdruck auch die schwächeren.

Die meisten Zentren sind reversibel abgedeckt, die stärkeren Zentren sind zunächst irreversibel bedeckt, gewinnen aber nach einer Aufheizung auf höhere Temperaturen ihre Aktivität ebenfalls zurück.

Es werden also zwei Arten von Säurezentren beobachtet, was sich auch mit anderen Versuchsergebnissen deckt.

Zwischen dem so vergifteten Aluminium und Methanol findet bei einer Reaktionstemperatur von 228-229°C ausschließlich eine Dehydrierungsreaktion von Methanol statt:



### Abbildung 3.3-5: Dehydratation von Methanol

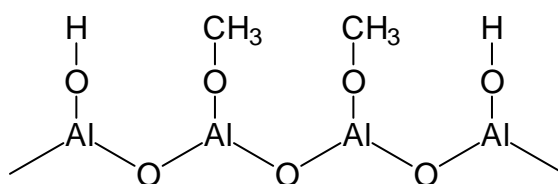
Das aktivierte Aluminium besitzt ausschließlich Lewis-Säure-Zentren. Diese Acidität bildet sich während der Dehydrierung der Oberfläche des hydrierten Aluminiums.

Die Reaktion ist reversibel: Durch Dissoziation von Wasser in  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen kann das aktivierte Aluminium rehydriert werden.

Die Oberflächenhydroxylgruppen spalten sich also in Form von Wassermolekülen ab, bzw. in umgekehrter Reaktionsrichtung bricht die Aluminiumoberfläche Wassermoleküle auf und bildet OH-Gruppen.

Vermutlich stellt sich bei einer Reaktion von Methanol mit Aluminium ein ähnlicher Reaktionsmechanismus ein, d.h. es bilden sich OH- und CH<sub>3</sub>O-Gruppen.

Der Aufbau der damit entstandenen Oberfläche stimmt mit der Tatsache überein, dass Alkohole bei der Adsorption auf Aluminium dissoziiert werden und dabei Oberflächenalkoxide entstehen<sup>87</sup>.



Wie bereits erwähnt, werden bei dieser Reaktion die Lewis-Säure-Eigenschaften der Aluminiumoberfläche angesprochen.

Bei der Adsorptionsreaktion werden die Moleküle der Reaktionspartner zunächst dissoziiert und regellos rekombiniert, die so entstandenen Reaktionsprodukte werden dann adsorbiert<sup>87</sup>.

Eine energetische Betrachtung des entstandenen Reaktionsprodukts ergibt einen Wert von 0,01 eV/C-Atom, was den Rückschluss auf eine molekulare Reaktion zulässt<sup>88</sup>.

### 3.3.6.2 Weitere Katalysen

Aluminium wird in großtechnischen chemischen Prozessen häufig als Katalysator eingesetzt<sup>86</sup>. Vor allem  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist in diesem Zusammenhang zu nennen, das eine ausgeprägte katalytische Aktivität besitzt und bei adsorbierten organischen Molekülen unterschiedliche Reaktionen auslösen kann.

#### Isomerisierung von Buten

Bei Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet man bei Buten-(1) eine Umwandlung in cis- und trans-Buten-(2).

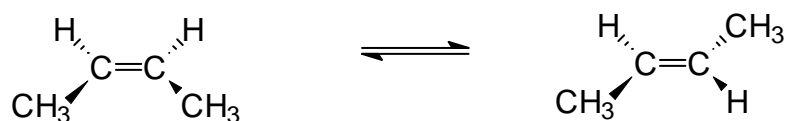
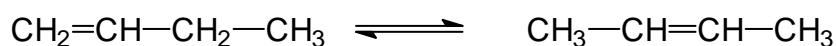


Abbildung 3.3-6: Isomerisierung von Buten

### 3.3.7 Weitere Reaktionen

In diesem Kapitel werden Reaktionen behandelt, die sich nicht in das vorhergehende Schema einordnen lassen.

#### Reaktion mit Methanol<sup>86</sup>

Untersucht man das IR-Spektrum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das vorher bei  $35^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol) in Kontakt gebracht wurde, so kann man im Spektrum eine Adsorption bei einer Wellenzahl von  $1420\text{ cm}^{-1}$  beobachten.

Dieses Spektrum ist dem des flüssigen Methanols sehr ähnlich: Bei flüssigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist die Absorption in diesem Bereich kennzeichnend für die OH-Schwingung von wasserstoffbrückegebundenem Methanol (die Deformationsschwingung einer OH-Gruppe liegt im Bereich  $1410\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ ).

Aus dieser Beobachtung können drei Schlussfolgerungen gezogen werden:

An der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche befinden sich  $\text{CH}_3\text{OH}$  Moleküle in einer flüssigkeitsähnlichen Phase, die auf physikalische oder chemische Wechselwirkungen zwischen Methanolmolekülen und der Substratoberfläche schließen lassen.

Das erste beobachtete Spektrum wird von einem zweiten überlagert, wenn die Reaktion zwischen Alkohol und Aluminium bei einer Temperatur  $<430^\circ\text{C}$  abgelaufen ist.

Dieses Spektrum weist auf eine zweite Oberflächenspezies hin, die eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe enthält.

Das Vorliegen eines Metallorganylethers scheint wahrscheinlich, die Anbindung des  $\text{CH}_3\text{OH}$  erfolgt über die funktionelle Gruppe.

Wird das System  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  $170^\circ\text{C}$  oder auf höhere Temperaturen aufgeheizt, so entsteht eine dritte Oberflächenform.

Das zugehörige IR-Spektrum lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei um eine Oberflächenanbindung und nicht um eine Boulk-Reaktion handelt. Die Oberflächenbindung hat Ameisensäureformiat-ähnliche Struktur.

Drei Schwingungen bzw. Wellenzahlen im IR-Spektrum können zugeordnet werden:

$1597\text{ cm}^{-1}$  als antisymmetrische  $\text{COO}^-$  Valenzschwingung

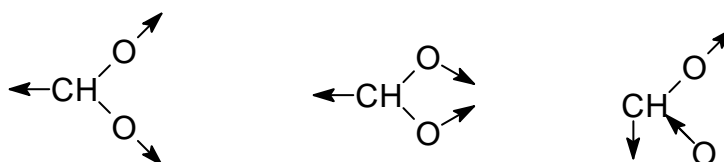
$1394\text{ cm}^{-1}$  als CH in plane Deformationsschwingung

$1377\text{ cm}^{-1}$  als symmetrische  $\text{COO}^-$  Valenzschwingung

Um diese Zuordnungen zu untermauern, sind weitere Experimente nötig, beispielsweise der Austausch des  $\text{C}^{12}$  Isotops mit dem  $\text{C}^{13}$  Isotop, um eine Verschiebung der  $\text{COO}^-$  Bande zu erreichen.

Führt man die Methanol-Aluminium-Reaktion mit den beiden Isotopen durch, so tritt die erwartete Verschiebung in der  $\text{COO}^-$  Bande auf, in der CH Bande bleibt die Verschiebung wie erwartet aus (Bei diesem Molekül liegen beide Isotopenschwingungen bei  $1394\text{ cm}^{-1}$ ).

Um die weiteren Verschiebungen deuten zu können, muss ein 3-Atommodell für das entstandene Formiat-Ion benutzt werden:



Wie angezeichnet, wird hierbei ein H-Atom und ein C-Atom als ein Atom betrachtet. Das so entstandene Teilchen kann die drei beschriebenen Schwingungen ausführen. Das Modell folgt dem von Herzberg und erklärt das beobachtete Spektrum.



Bei Vorliegen der oben beschriebenen Oberflächenstruktur müsste bei Verwendung von  $\text{CD}_3\text{OH}$  (H wird mit Deuterium ausgetauscht, die funktionelle Gruppe bleibt unverändert) eine Deuterium-Einlagerung an der Oberfläche zu erwarten sein.

Die Verschiebungen im IR-Spektrum bestätigen diese Hypothese, jedoch tritt eine weitere Bande auf, deren Herkunft nicht weiter bestimmt werden kann.

Wird anstelle von  $\text{CH}_3\text{OH}$   $\text{CH}_3\text{OD}$  verwendet, so ist das selbe Spektrum zu beobachten wie bei  $\text{CH}_3\text{OH}$ , d.h. die Spektren beider Stoffe sind gleich.

Dies deckt sich mit der Annahme, dass das H-Atom in der Oberflächenstruktur von der Methylgruppe des Methanols stammt, d.h. die Bindung zwischen Methanol und Aluminiumoberfläche greift nicht an der funktionellen Gruppe an.

Die  $\text{HCOO}^-$ -Gruppe der Oberfläche hat die Struktur eines Formiat-Ions.

Problematisch ist die genaue Zuordnung der einzelnen Verbindungen: Zweifelsfrei liegt eine Struktur vor, die zwei O-Atome und ein H-Atom enthält, jeweils angebunden an ein C-Atom.

Es kann nur vermutet werden, dass eines der beiden O-Atome der Aluminiumoberfläche angehört.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich bei der Reaktion von Methanol mit Aluminium drei verschiedene Oberflächenspezies bilden können:

Flüssiger Alkohol an der Oberfläche gebunden (Reaktionstemperatur:  $35^\circ\text{C}$ )

Methoxide an der Oberfläche (Reaktionstemperatur:  $<430^\circ\text{C}$ )

Formiatähnliche Oberfläche (Reaktionstemperatur:  $>170^\circ\text{C}$ ) [7]

Reaktion mit Ethanol<sup>86</sup>

Genau wie bei der Reaktion mit Methanol ist auch bei dieser Reaktion bei  $35^\circ\text{C}$  zunächst das IR-Spektrum von flüssigem Alkohol (hier: Ethanol) zu beobachten.

Nach Evakuierung der Probe verschwindet dieses Spektrum.

Wie zu erwarten, zeigt das Spektrum analog zur Reaktion mit Methanol ein Metallorganyl an der Oberfläche des Aluminiums.

Wenn sich der Adsorptionsmechanismus ähnlich dem des Methanol verhält, so kann man auch die gleiche Anlagerung des Ethanol an das Aluminium bei höheren Reaktionstemperaturen erwarten. Folglich müsste sich ein C-Atom der Carboxylgruppe an ein Oberflächensauerstoffatom anlagern. So entsteht  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ein Säureion. Die IR-Spektren belegen das Vorliegen eines Säureions (Essigsäure) und bestätigen somit die Ergebnisse der Arbeiten von Lewis, Mosesma und Weinberg, die Essigsäure auf Aluminiumoberflächen adsorbierten<sup>89</sup>.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Reaktion von Aluminium mit Ethanol die gleichen Oberflächenanordnungen auftreten, wie sie bei der Reaktion mit Methanol vorliegen:

Flüssiger Alkohol an der Oberfläche gebunden (Reaktionstemperatur:  $35^\circ\text{C}$ )

Ethoxide an der Oberfläche (Reaktionstemperatur:  $<430^\circ\text{C}$ )

Acetatähnliche Oberfläche (Reaktionstemperatur:  $>170^\circ\text{C}$ )

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wird, wie in der Problemstellung erläutert, das Härungsverhalten eines Modellepoxidklebstoffs in Abhängigkeit verschieden vorbehandelter AlMg3-Oberflächen untersucht. Zunächst werden im folgenden Kapitel grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung des Klebstoffs und der Einzelkomponenten beschrieben, bevor auf die Versuche zum Härungsverhalten und den gebildeten Netzwerkstrukturen des Klebstoffs auf den verschiedenen Oberflächenzuständen der Aluminiumlegierung eingegangen wird.

### 4.1 Grundlegende Untersuchungen

Bei dem Modellklebstoff handelt es sich um einen kalthärtenden 2K-Epoxidklebstoff. Dies bedeutet einen direkten Beginn der Härungsreaktion nach Zugabe des Härter zu der Harzkomponente bei Raumtemperatur. Für vergleichbare Messungen ist es deshalb wichtig, die Parameter der Probenpräparationen konstant zu halten.

Zu diesen Parametern zählen:

1. Menge des Gesamtansatzes
2. Homogenität der Mischung
3. Geometrie des Probengefäßes
4. Zeitintervall bis zum Start der Messung
5. Kristallinität des Harzes (Schmelzpunkt: 44.8°C)<sup>90</sup>

Die Menge des Gesamtansatzes an Klebstoff ist insofern wichtig, da aufgrund der schon frühzeitig auftretenden Wärmetönung der Härungsreaktion durch verschiedene Größen des Ansatzes es zu starken Unterschieden in der Wärmeabfuhr kommen kann. Daraus resultieren unterschiedliche Reaktionszustände des Klebstoffs bis zur Messung, und somit kann eine starke Streuung der Messergebnisse vorliegen.

Für eine gleichbleibende Abführung der Wärmetönung sind nicht nur eine konstante Ansatzmenge, sondern auch eine definierte Geometrie des Probengefäßes wichtig, da bei Änderung der Geometrie sich auch die Wärmeabfuhr pro Zeiteinheit ändert. Ein weiterer Effekt, der sich negativ auf die Ergebnisse der Messungen bei Änderung der Ansatzmenge auswirkt, ist die Homogenität der Mischung, da zu geringe Ansatzmengen zu starken Inhomogenitäten im Klebstoff führen können.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Zeitdauer zwischen Zugabe des Härters zum Harz und Start der Messung, da wie oben schon erwähnt die Härtingsreaktion direkt nach Zugabe des Härters beginnt und zu starke Zeitdifferenzen zwischen Härterzugabe und Beginn der Messung ebenfalls zu Verfälschungen der Messergebnisse führen.

Als letzter Punkt in dieser Reihe sei die Kristallisationsneigung des Harzes angesprochen. Hier ist darauf zu achten, dass das Harz vor der Versuchsdurchführung nicht kristallin vorliegt, da erstens die Durchmischung der Klebstoffkomponenten eingeschränkt wird und zweitens ein anderer Netzwerkzustand nach der Härtung vorliegen könnte.

In der vorliegenden Arbeit wurde in allen Versuchsreihen für die DSC, DMA- und FT-IR- Untersuchungen von einer Harzmenge von 2 g ausgegangen, auf welche die benötigte Härtermenge von 0.28 mg bezogen wurde. Die Mengenangabe entspricht einem Mischungsverhältnis 100 : 14 in Gewichtsprozenten. Versuche mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hatten gezeigt, dass bei dem Mischungsverhältnis 100 : 14 der Modellklebstoff nach vollständiger Härtung eine maximale Glasübergangstemperatur von 140 °C aufweist und somit die Einzelkomponenten bei diesem Mischungsverhältnis quasi-stöchiometrisch vorliegen. Die Zeit zwischen Beginn der Mischung der Komponenten bis zum Start der Messungen betrug 5 min. Einzige Ausnahme sind die in Kapitel 4.3 vorgestellten DMA-Versuche. Aus präparationstechnischen Gründen betrug in der Versuchsreihe die Zeit zwischen Härterzugabe und Start der Messung 15 Minuten.

Zunächst wird im nächsten Abschnitt auf die Charakterisierung des Modellklebstoffs mit der dynamischen Differenzkalorimetrie eingegangen.

#### 4.1.1 Thermische und thermomechanische Analyse des Härungsverhaltens

##### 4.1.1.1 DSC-Analyse des Modellklebstoffs

Das Prinzip der DSC-Messung beruht auf der Detektion von Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz, während sie einem linearen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz werden durch physikalische Umwandlungen und/oder chemische Reaktionen in der Probe hervorgerufen. Es wird zwischen exothermen und endothermen Effekten unterschieden. Abweichungen in exothermer Richtung von der Basislinie während der Messung werden durch Kristallisation, Rekristallisation und freiwillig verlaufende chemische Reaktionen verursacht, Abweichungen von der Basislinie in endothermer Richtung sind auf Schmelzvorgänge oder Glasübergangsstufen zurückzuführen. Die gemessenen Temperaturdifferenzen werden mathematisch unter Zuhilfenahme der Empfindlichkeitskalibrierung in spezifische Wärmestromdifferenzen zwischen Probe und Referenz umgewandelt.

Im Folgendem wird zunächst die Vorgehensweise für die Ermittlung und Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Glasübergangstemperatur  $T_g$  am Beispiel der Härtung des Modellklebstoffs im Mischungsverhältnis 100 : 14 und einer Einwaage von 10 mg erläutert.

In Abbildung 4.1-1 ist das erste Aufheizen des Klebstoffs von 25 °C nach 200 °C mit einer Heizrate  $\beta = 10$  K/min aufgeführt. Die Messkurve (blaue Linie) beginnt ab ca. 50 °C in exothermer Richtung von der Basislinie abzuweichen. An diesem Punkt beginnt die Detektion der Reaktion zwischen den beiden Klebstoffkomponenten. Auffällig ist der flachere Abfall der Kurve bis 75 °C gegenüber dem von 75 °C bis zum Wendepunkt bei 101 °C. Dieser Effekt beruht auf einer Konzentrationszunahme an sekundären Alkoholgruppen während der Härtungsreaktion, woraus eine Beschleunigung der Reaktion resultiert. Nach Durchlaufen des Wendepunktes bei 101 °C steigt die Kurve zunächst steil und zum Reaktionsende hin flacher an, bis sie wiederum parallel zur Abszisse verläuft. Der flacher werdende Verlauf der Kurve beruht auf einer Konzentrationsabnahme der Reaktionspartner und nicht auf dem diffusionskontrollierten Anteil der Reaktion, da der Klebstoff während der DSC-Messung nicht im Glaszustand vorliegt.

Die Fläche unter der Kurve in exothermer Richtung ist gleich der Reaktionsenthalpie und beträgt  $-545 \text{ J/g}$ . Dieser Wert für die Reaktionsenthalpie stimmt gut mit Literaturwerten über ein<sup>92</sup>.

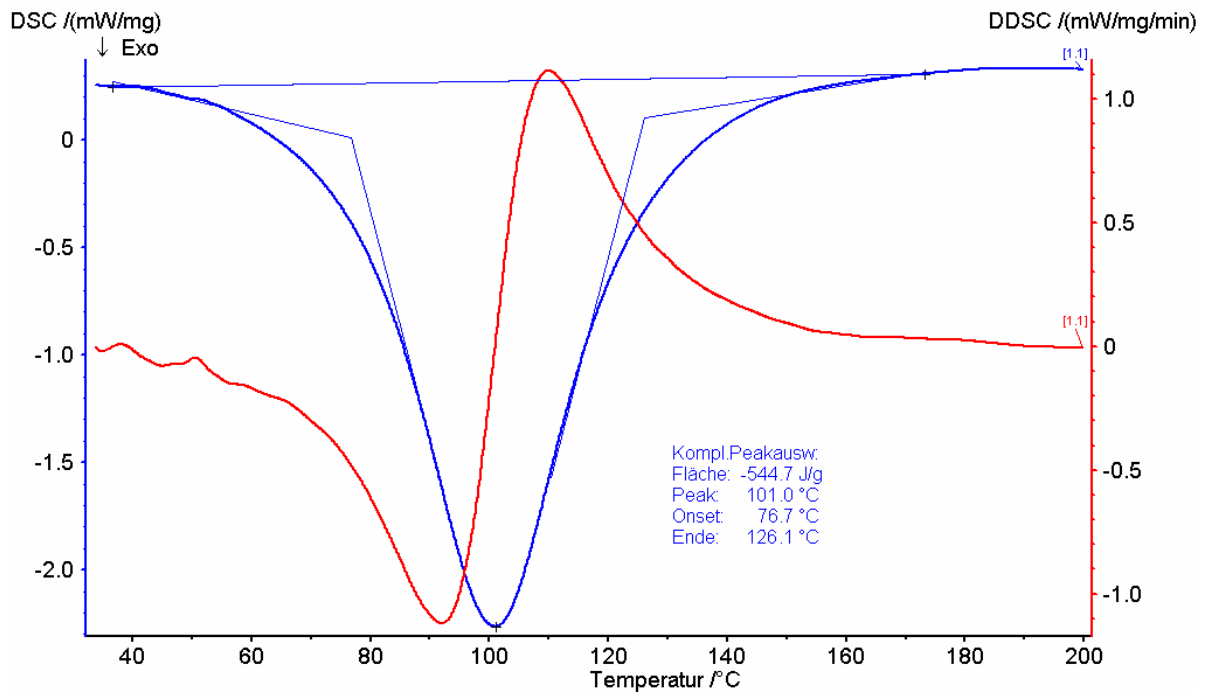


Abbildung 4.1-1: Bestimmung der Reaktionsenthalpie unter Zuhilfenahme der ersten Ableitung der Messkurve

Die rote Kurve zeigt die erste Ableitung der Messkurve und verdeutlicht nochmals den antisymmetrischen Kurvenverlauf der Messkurve. Außerdem erleichtert die Ableitungskurve die Festlegung von Reaktionsbeginn und -ende zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie. Die aufgeführten Werte für den Beginn der Reaktion  $T_{on}$  und dem Ende der Reaktion  $T_{end}$  stellen extrapolierte Werte dar, wobei die reellen Werte bei niedrigeren bzw. höheren Temperaturen vorliegen.

Nach dem Erwärmen der Probe auf die Maximaltemperatur von  $200 \text{ °C}$  wird sie in einem zweiten Temperatursegment direkt abgekühlt, um eine Schädigung des Klebstoffs durch thermische Degradation zu vermeiden. Das Abkühlen der Probe erfolgt definiert mit  $\beta = 10 \text{ K/min}$ , wodurch ein gleichmäßiger Übergang des Polymeren aus dem gummielastischen in den glasartigen Zustand gewährleistet wird. Änderungen der Abkühlgeschwindigkeiten können nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Theorie des freien Volumens zu unterschiedlichen

Volumenkontraktionen führen und somit die Temperaturlage der Glasübergangstemperatur verschieben.

Nach dem Abkühlen der Probe auf  $-20\text{ °C}$  wird sie mit  $\beta = 20\text{ K/min}$  nochmals auf  $200\text{ °C}$  geheizt. In diesem zweiten Aufheizvorgang kann die Glasübergangstemperatur des vollständig gehärteten Klebstoffs bestimmt oder bei unvollständiger Umsetzung die Nachhärtung des Klebstoffs beobachtet werden. Die verwendete Heizrate von  $\beta = 20\text{ K/min}$  stellt einen Kompromiss zwischen der Linearität des Aufheizens und der bestmöglichen Bestimmung des Glasübergangsbereichs dar, da dieser als physikalische Reaktion zweiter Ordnung im Kurvenverlauf der DSC-Messung eine endotherme Stufe durch die  $\Delta c_p$ -Änderung bewirkt wird.

In Abbildung 4.1-2 ist das zweite Aufheizen der Probe wiedergegeben. Die blaue Linie zeigt wiederum die Messkurve und die rote Linie deren erste Ableitung. Wie der Kurvenverlauf der Messkurve zeigt, ist die genaue Lage des Glasübergangsbereichs schwer festzulegen. Unter Zuhilfenahme der ersten Ableitung, in der die endotherme Stufe als Maximum zu sehen ist, gelingt die Festlegung des Glasübergangsbereichs wesentlich genauer.

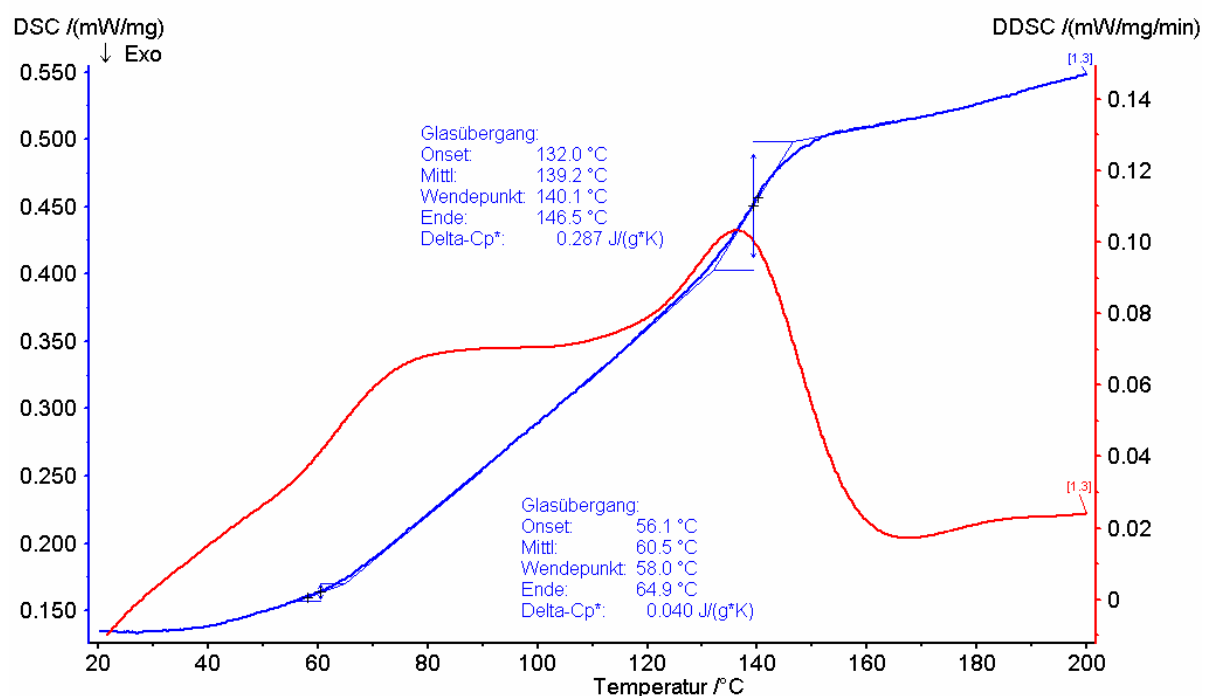


Abbildung 4.1-2: Bestimmung von  $T_g$  während des zweiten Aufheizens

Die Messkurve zeigt zwei Glasübergangstemperaturen mit Mittelwerten bei 61 °C und 139 °C. Dies deutet auf die Bildung eines inhomogenen Netzwerkes oder zweier vollständig verschiedener Netzwerke hin. Ein Vergleich der  $\Delta c_p$ -Werte der Glasübergangstemperaturen verdeutlicht, dass diese bei 61 °C mit einem sehr kleinen  $\Delta c_p$ -Wert von 0.04 J/(g\*K) einen sehr geringen Anteil an dem Netzwerkaufbau des Duromeren hat bzw. das Maximum der Ableitungskurve in den Bereich des Signal/Rauschverhältnisses fällt. Normalerweise liegen  $\Delta c_p$ -Werte für hochvernetzte Polymere im Bereich von 0.15 J/(g\*K) bis 0.3 J/(g\*K). Ein anderer Ansatzpunkt ist die Diskussion nur eines Glasübergangsbereiches, dessen Onsettemperatur bei 56 °C und dessen Offsettemperatur bei 147 °C liegt. Dies würde bedeuten, dass die Härtung des Modellklebstoffs zu einem extrem inhomogenen Netzwerk führen würde. Wie später noch zu diskutierende DMA-Messungen zeigen, liegt die Glasübergangstemperatur des gehärteten Klebstoffs im Bereich von 140 °C. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. In Abbildung 4.1-3 ist das erste Aufheizen für drei Klebstoffansätze wiedergegeben. Die Messkurven liegen fast deckungsgleich vor.

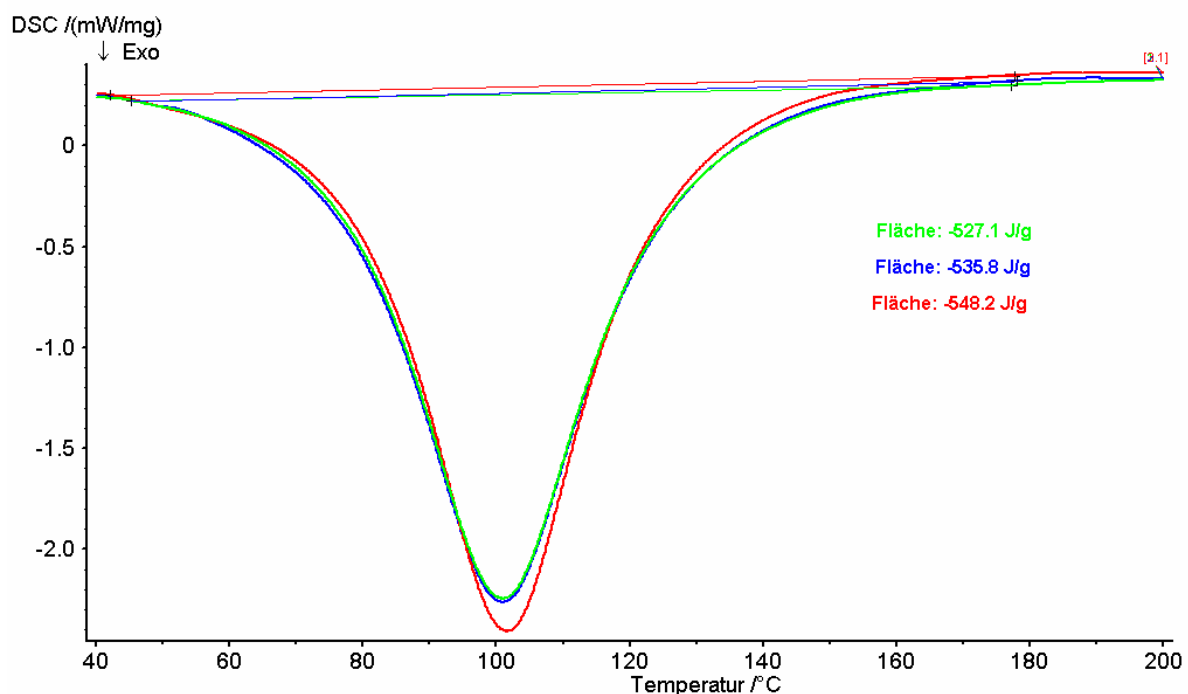


Abbildung 4.1-3: Vergleich des ersten Aufheizens dreier Klebstoffansätze



Die mittlere Reaktionsenthalpie beträgt  $537 \text{ kJ/mol} \pm 8.7 \text{ kJ/mol}$ , woraus ein Fehler kleiner 2 Prozent resultiert. Ein analoges Bild zeigen die Messkurven des zweiten Aufheizens in Abbildung 4.1-4. Die Kurven liegen zwar nicht deckungsgleich vor, aber die Bestimmung der einzelnen  $T_g$ 's und die Berechnung einer mittleren  $T_g$  von  $140.2 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1.8 \text{ }^\circ\text{C}$  weisen auch hier auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen hin.

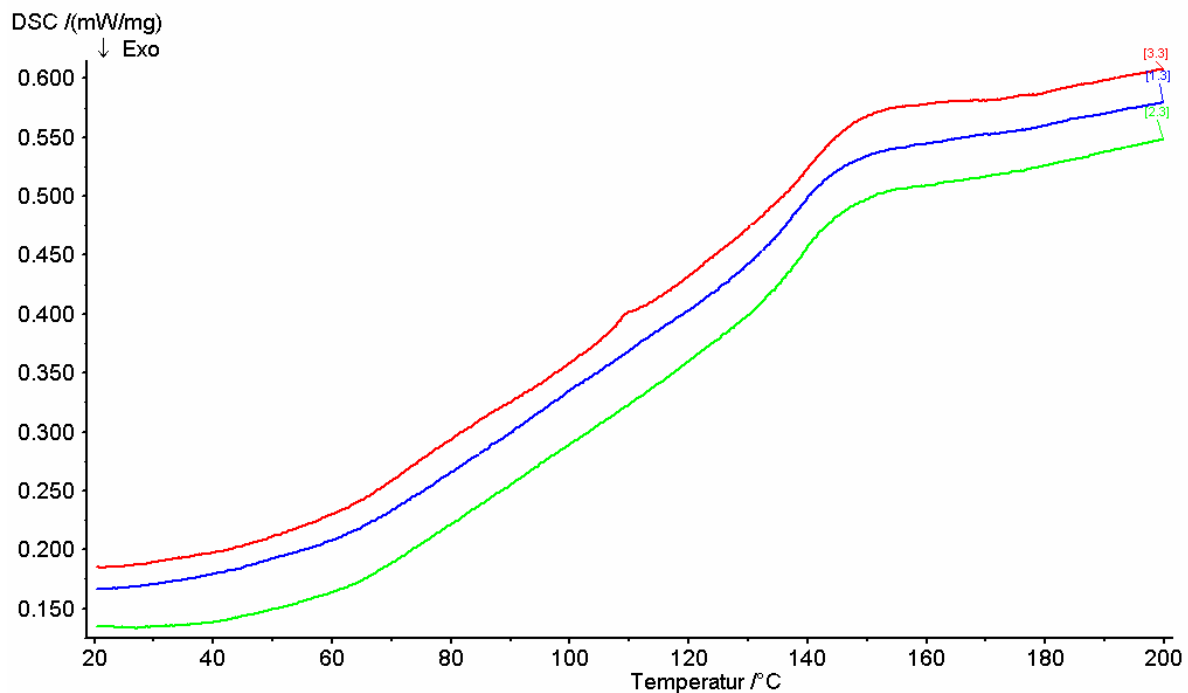


Abbildung 4.1-4: Vergleich des zweiten Aufheizens dreier Klebstoffansätze

Die DSC-Untersuchungen des Klebstoffs haben gezeigt, dass die Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Glasübergangstemperatur unter Zuhilfenahme der ersten Ableitung der jeweiligen Messkurve vereinfacht wird. Weiterhin haben die Versuche bewiesen, dass eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen vorliegt.

Da die DSC-Analyse eine statische Methode ist und die Charakterisierung von Substanzen nicht nur mit einer Methode erfolgen sollte, wird im nächsten Abschnitt auf die Charakterisierung des Klebstoffs mit einer dynamischen Analysemethode eingegangen.

#### 4.1.1.2 DMA-Charakterisierung des Modellklebstoffs

Die **D**ynamisch **M**echanische **A**nalyse (DMA) gibt Informationen über die Temperaturabhängigkeit werkstoffmechanischer Eigenschaften von Polymeren. Zu den Eigenschaften, die mit der DMA detektiert werden können, gehören der Speichermodul  $E'$ , der Verlustmodul  $E''$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

In dieser Versuchsreihe werden vollständig gehärtete Klebstoffproben mit den Abmessungen 30 mm x 8 mm x 1 mm in einarmiger Biegung im Multifrequenzmodus mit einer dynamischen Kraft von 1 N und einer statischen Kraft von 0 N untersucht. Das gewählte dynamische Temperaturprogramm liegt zwischen  $-100\text{ °C}$  und  $220\text{ °C}$  mit einer Heizrate  $\beta = 2\text{ K/min}$ .

Die nachstehende Abbildung 4.1-5 zeigt den Verlauf der Speichermodul- und  $\tan \delta$ -Kurve für den Modellklebstoff nach Härtung bei  $120\text{ °C}$  für eine Stunde. Der Verlauf der Speichermodulkurve zeigt im Glaszustand oder enthalpie-elastischen Bereich keinen monotonen Abfall im Temperaturintervall von  $-100\text{ °C}$  bis  $50\text{ °C}$ . Normalerweise müsste der Kurvenverlauf für den Speichermodul im Glaszustand linear monoton abfallen, wenn nur Änderungen im thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorliegen würden.

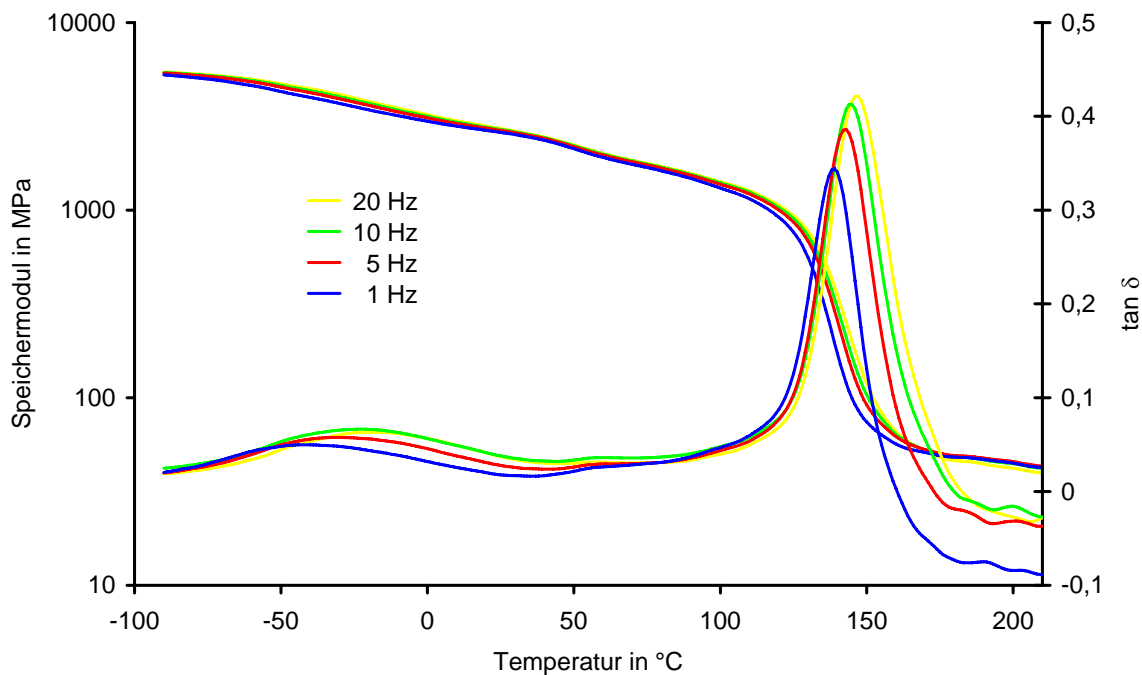


Abbildung 4.1-5: Verlauf des Speichermoduls und  $\tan \delta$  des Modellklebstoffs im dynamischen DMTA-Versuch

Da aber im Glaszustand eine Nebenrelaxation ( $\beta$ -Relaxation) des Polymeren auftritt, ist der Abfall des Speichermoduls in diesem Temperaturintervall stärker. Der Glasübergangsbereich des Klebstoffs ist dann durch einen starken Abfall des Speichermoduls um mehrere Dekaden in einem kleinen Temperaturbereich von 100 °C bis 180 °C in Abhängigkeit von der Messfrequenz geprägt. Dem Glasübergangsbereich schließt sich der gummi-elastische oder entropie-elastische Zustand an.

Die  $\tan \delta$ -Kurve zeigt im Tieftemperaturbereich ein Nebenmaximum bei -31,2 °C für 5 Hz, das der  $\beta$ -Relaxation des Klebstoffs entspricht. Die Ursache für der  $\beta$ -Relaxation ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird vermutet, dass zwei verschiedene Molekülfragmente für die Nebenrelaxation verantwortlich sind und zwar die Hydroxypropyl- und die Diphenylisopropylgruppe des Klebstoffs. Experimente mit speziell synthetisierten Polymeren haben gezeigt, dass die Nebenrelaxation in diesem Temperaturintervall nur dann auftritt, wenn das synthetisierte Polymere eine der beiden Molekülgruppen oder beide beinhaltet. Welche der Gruppen dominierenden Einfluss auf die  $\beta$ -Relaxation hat, konnte nicht nachgewiesen werden<sup>94</sup>.

Im Glasübergangsbereich durchläuft die  $\tan \delta$ -Kurve ein weiteres ausgeprägteres Maximum, das der  $\alpha$ -Relaxation oder Glasübergangstemperatur zu zuordnen ist. Der Glasübergangsbereich erstreckt von 126 °C bis 162 °C mit einem Maximum bei 143 °C ( $T_g$ ) für die Messfrequenz 5 Hz. Somit liegt die Glasübergangstemperatur aus dem dynamischen Experiment (DMA für 5 Hz) gegenüber dem statischen Experiment (DSC) um 3 °C höher.

Die Reproduzierbarkeit der DMA-Messungen zeigt einen Speichermodul bei -100 °C im Mittel um die 5500 MPa mit einem Fehler von 10 Prozent. Der relativ große Fehler liegt in der Dicke der Proben begründet, da durch die Probenpräparation bedingt keine hundertprozentig homogene Schichtdicke des Klebstoffs erreicht wird. In der mathematischen Berechnung des komplexen Speichermoduls geht die Schichtdicke  $h$  in dem Term für den Geometriefaktor für die einarmige Biegung mit  $1/h^3$  ein, wodurch schon geringe Abweichungen eine größere Ungenauigkeit bewirken<sup>95</sup>. Ein anderes Bild zeigt die Bestimmung der mittleren Maxima für die Neben- und Hauptrelaxation aus drei DM-Messungen wie in Abbildung 4.1-6 aufgeführt. Hier liegen die Fehler unter 5 Prozent.

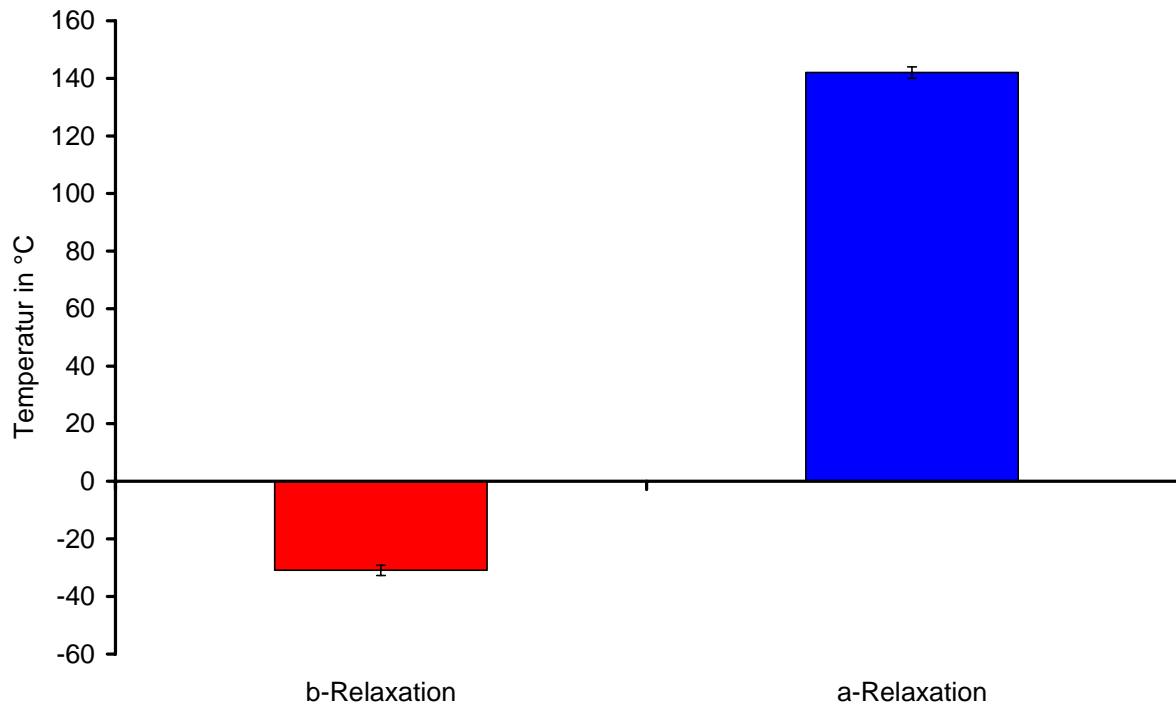


Abbildung 4.1-6: mittlere Neben- und Hauptrelaxation aus drei DMA-Messungen für 5 Hz

Außer der Bestimmung von Speichermodul und  $\tan \delta$  bietet die DMA-Software die Möglichkeit, über eine modifizierte Arrheniusgleichung die Berechnung der benötigten Aktivierungsenergie  $E_a$  für den Übergang von einem Dispersionsbereich in den nächsten Dispersionsbereich zu bestimmen. Hierzu wird der dekadische Logarithmus der Messfrequenzen über die reziproke Temperatur für das Maximum der Relaxation aus der  $\tan \delta$ -Kurve aufgetragen. Die negative Steigung aus der Geradengleichung und dessen Multiplikation mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  ergibt einen Energiewert in kJ/mol für die Aktivierung des Relaxationsprozesses.

Für den Modellklebstoff folgt für die Aktivierung der Nebenrelaxation eine Energie von  $E_a = 63 \text{ kJ/mol} \pm 3 \text{ kJ/mol}$  und für den Glasübergang eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 583 \text{ kJ/mol} \pm 59 \text{ kJ/mol}$ .

#### 4.1.2 Spektroskopische Charakterisierungen der Klebstoffkomponenten und des Klebstoffs

Nachdem im vorherigen Abschnitt der Klebstoff mit thermischen und thermomechanischen Methoden charakterisiert wurde, wird in diesem Abschnitt auf die Charakterisierung der Einzelkomponenten und des Klebstoffs unter zur Hilfenahme der FT-IR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie eingegangen.

##### 4.1.2.1 FT-IR-spektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 4.1-7 ist das IR-Spektrum von DGEBA wiedergegeben. Die Absorption der benzolischen antisymmetrischen und symmetrischen C-H-Valenzschwingungen erfolgt bei  $3054\text{ cm}^{-1}$  und  $3027\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich werden ebenfalls die C-H-Schwingungen der Oxiran-Gruppe angeregt. Im Wellenzahlbereich von  $2960\text{ cm}^{-1}$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  sind die charakteristischen Absorptionen der anti- und symmetrischen C-H-Schwingungen der Methyl- und Methylengruppen zu erkennen.

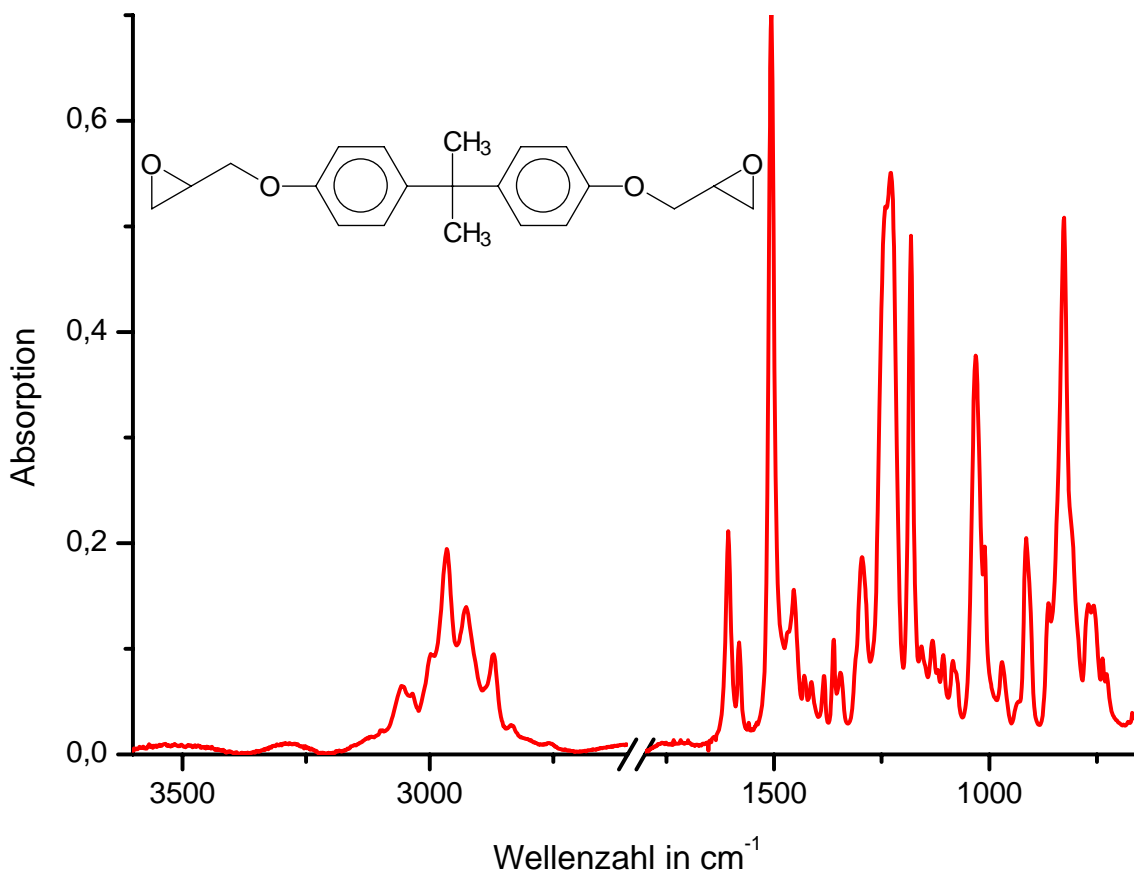


Abbildung 4.1-7: FT-IR-Spektrum und Struktur von DGEBA

Die Absorptionen bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1585\text{ cm}^{-1}$  und  $1508\text{ cm}^{-1}$  können den C-C-Gerütschwingungen des Benzolringes zugeordnet werden. Die  $1508\text{-cm}^{-1}$ -Schwingungsbande wird häufig als Normierungsbande für semi-quantitative FT-IR-Untersuchungen an Epoxidklebstoffen verwendet. Weitere Schwingungsbanden im Fingerprintbereich, die für spätere Untersuchungen eine Bedeutung haben, sind die drei Schwingungsbanden des Oxiranringes bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$  und  $915\text{ cm}^{-1}$ , wobei nur die Absorption bei  $915\text{ cm}^{-1}$  nicht durch andere Schwingungsbanden überlagert wird. Eine weitere charakteristische Schwingungsbande des Harzes ist die C-H-Deformationsschwingung der Methylgruppen, die aufgrund ihrer Symmetrie als Doppelbande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  und  $1365\text{ cm}^{-1}$  im Intensitätsverhältnis 2:1 auftritt. Die antisymmetrische C-O-C-Valenzschwingung des Aryl-Alkylethers liegt im Bereich um  $1250\text{ cm}^{-1}$  und dessen symmetrische Valenzschwingung um  $1075\text{ cm}^{-1}$ <sup>96-97</sup>.

Das FT-IR-Spektrum der Härterkomponente in Abbildung 4.1-8 zeigt aufgrund der einfacheren Struktur des Moleküls kein so komplexes IR-Spektrum. Die wichtigsten Schwingungsbanden sind die symmetrischen und antisymmetrischen N-H-Valenzschwingungen der primären und sekundären Amingruppen im Wellenzahlbereich zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

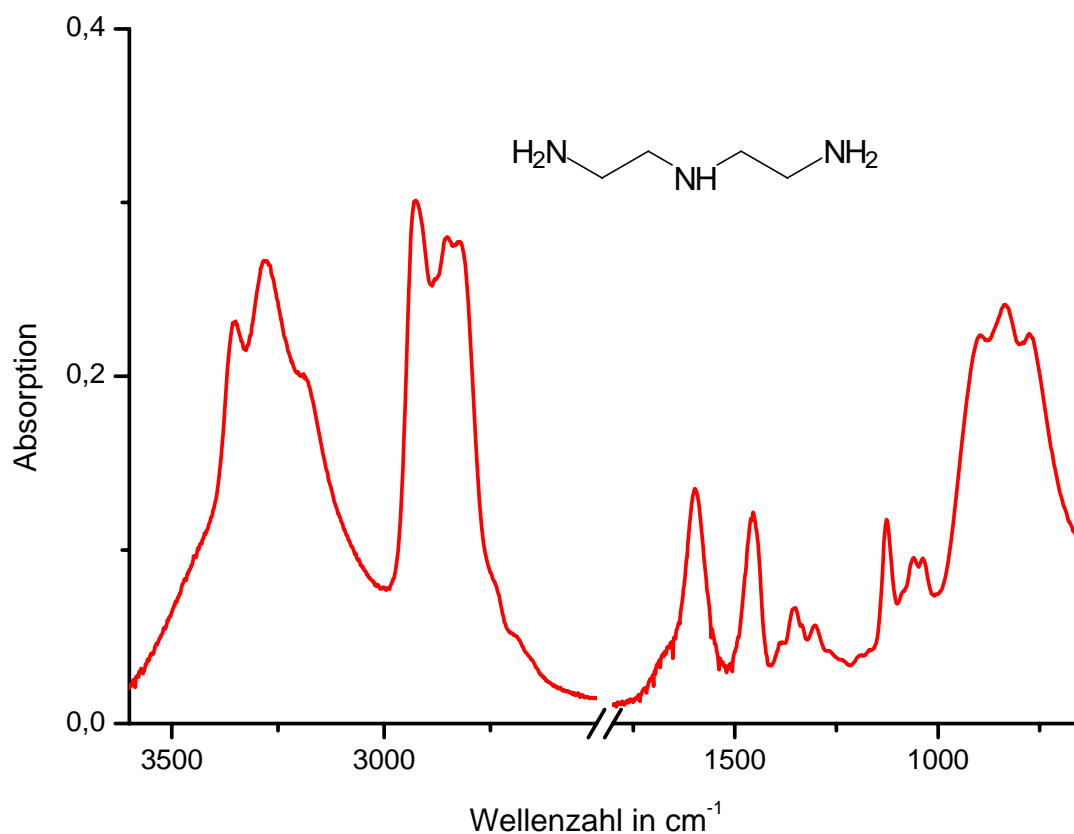


Abbildung 4.1-8: FT-IR-Spektrum und Struktur von DETA

Die relativ breite Absorption dieser Schwingungen beruht auf Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Aminmolekülen. Die N-H-Deformationsschwingungen liegen bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  für die primären Amine und bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  für die sekundäre Amingruppe. Die C-H-Deformationsschwingungen der Methylengruppe liegen bei  $1455\text{ cm}^{-1}$ <sup>96</sup>.

Nach dem Vermischen der beiden Klebstoffkomponenten im stöchiometrischen Mischungsverhältnis 100 : 14 Gew.-%en sind im IR-Spektrum, wie in Abbildung 4.1-9 wiedergegeben, deutlich die N-H-Valenzschwingungen der Amingruppen und die Ringschwingung des Epoxids bei  $915\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Intensitäten der Aminschnwingungen sind in diesem IR-Spektrum aufgrund der geringeren Konzentration des Härterers in der Mischung wesentlich niedriger als im IR-Spektrum des reinen Amins.

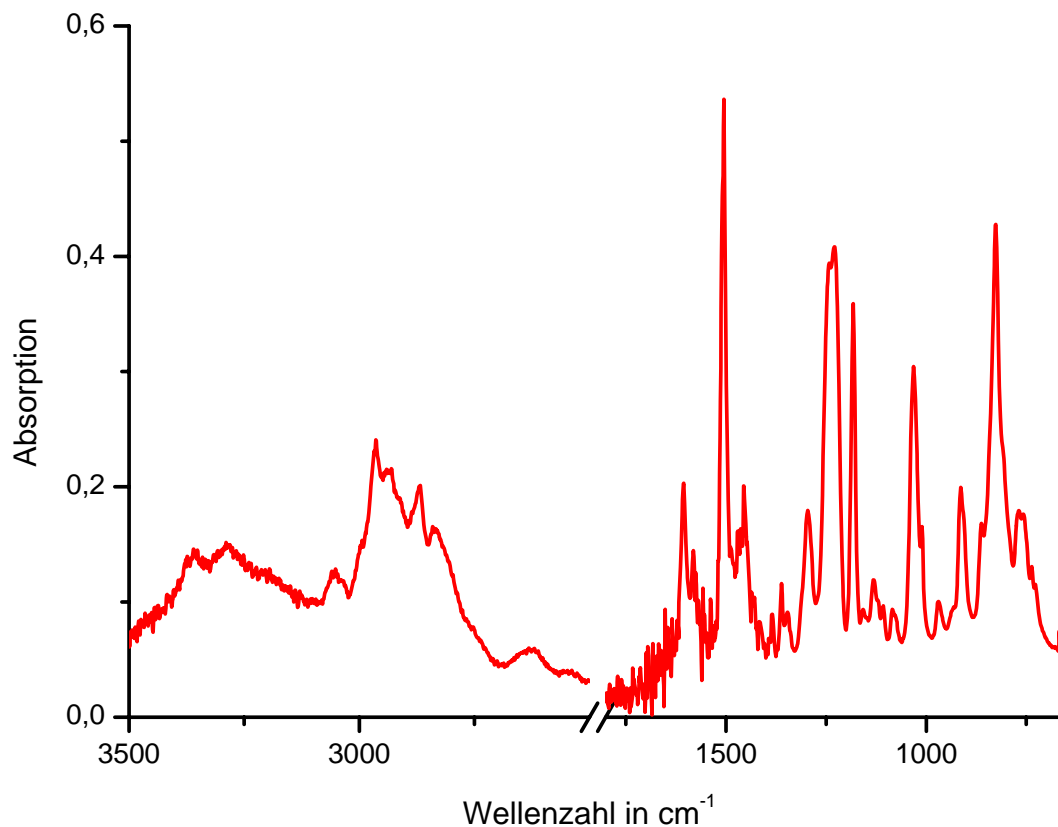


Abbildung 4.1-9: IR-Spektrum des Modellklebstoffs direkt nach dem Mischen

Im IR-Spektrum des vollständig gehärteten Klebstoffs in Abbildung 4.1-10 sind keine Schwingungsbanden des Amins im Wellenzahlbereich von  $3600\text{ cm}^{-1}$  bis  $3200\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Dafür ist in diesem Wellenzahlbereich eine neue breite Schwingungsbande entstanden, die der HO-Valenzschwingung der entstandenen sekundären Alkohols zuzuordnen ist.

Eine Verbreiterung von Schwingungsbanden wird durch Assoziation der betrachteten Molekülgruppe mit einem anderen Molekül verursacht. Je ausgeprägter die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vorliegen, desto breiter ist die Verschiebung der Schwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen. Hydroxidgruppen ohne Wasserstoffbrückenbildung zu anderen Hydroxidgruppen erscheinen im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen als Hydroxidgruppen, die charakteristische Koordinationen mit anderen Hydroxidgruppen ausbilden<sup>96</sup>. Die C-(OH)-Valenzschwingung der sekundären Alkoholgruppe müsste im IR-Spektrum im Wellenzahlbereich vom  $1150\text{ cm}^{-1}$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  zu sehen sein. Aufgrund der Überlagerung mit anderen Schwingungsbanden ist eine separate Betrachtung dieser Schwingungsbande jedoch nicht möglich<sup>96</sup>.

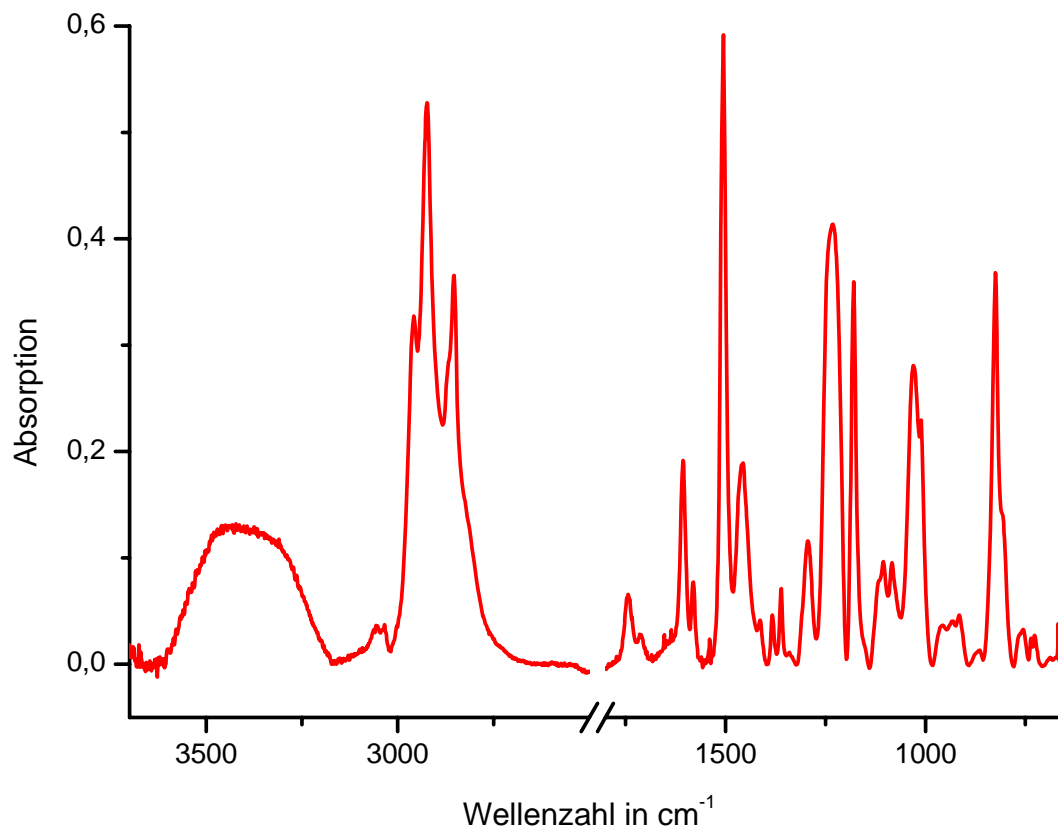


Abbildung 4.1-10: FT-IR-Spektren des Modellklebstoffs nach der Härtung bei  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$



#### 4.1.2.2 Massenspektrometrische Charakterisierung der Einzelkomponenten

Die massenspektrometrische Charakterisierung der Einzelsubstanzen wird mit zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt.

Bei der ersten Methode handelt es sich um die in der chemischen Analyse gängige EI-Massenspektrometrie und bei der zweiten Methode um die Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS). Zwischen den beiden Methoden gibt es Unterschiede in der Aktivierung der Fragmentierung. Die EI-Massenspektrometrie beruht auf thermischer Überführung der Substanz im Hochvakuum in die Gasphase mit anschließender Ionisierung der zu untersuchenden Substanz für die Initiierung der Fragmentierung. Bei der ToF-SIMS hingegen wird mit Primärionen (hier:  $\text{Ga}^+$ -Ionen) im Hochvakuum auf die Oberfläche der Substanz geschossen. Es resultiert eine Dissoziation von Bindungen, wodurch wiederum Sekundärionen, entweder Kationen oder Anionen erzeugt werden, die nach einer definierten Beschleunigung im elektromagnetischen Feld wie bei der EI-Massenspektrometrie am Detektor nachgewiesen werden. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden liegt also in der Erzeugung der Fragmentionen, wodurch es zu Abweichungen in den Fragmentierungsmustern kommen kann.

In Abbildung 4.1-11 ist das EI-Massenspektrum von DGEBA, das mit 70 eV bei 200 °C aufgenommen wurde, aufgeführt. Den 100 Prozent Peak bildet  $m/z$  325 und das Molekülradikalkation liegt mit einer normierten Intensität von 28.9 Prozent vor und entspricht mit  $m/z = 340$  dem Molekülion und stimmt somit mit der Stickstoffregel überein, die besagt, dass das Molekülion mit keiner oder einer geraden Anzahl an Stickstoffatomen eine gerade Masse besitzen muss<sup>98-99</sup>.

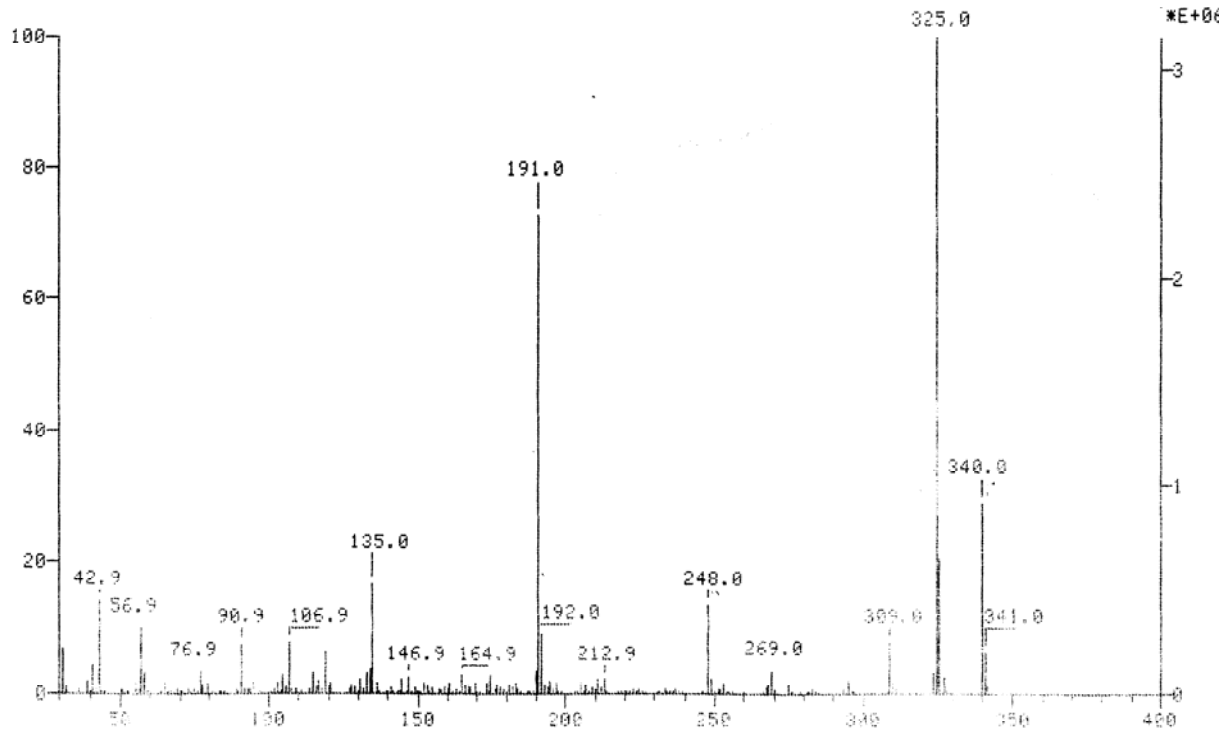


Abbildung 4.1-11: EI-Massenspektrum von DGEBA

Der Vergleich des EI-Massenspektrums mit dem Massenspektrum aus der ToF-SIMS-Messung (siehe Abbildung 4.1-12) zeigt analoge Fragmente im ToF-SIMS-Spektrum. Auch hier sind die Massen  $m/z = 340$ ,  $m/z = 325$  und  $m/z = 191$  signifikante Fragmente vom DGEBA. Auffällig ist das Fehlen des Molekülradikalkations mit  $m/z = 248$  gegenüber dem EI-Massenspektrum. Ein Vergleich der Intensitäten der einzelnen Fragmente ist nicht möglich, da mit der ToF-SIMS keine Normierung der Intensitäten möglich ist.

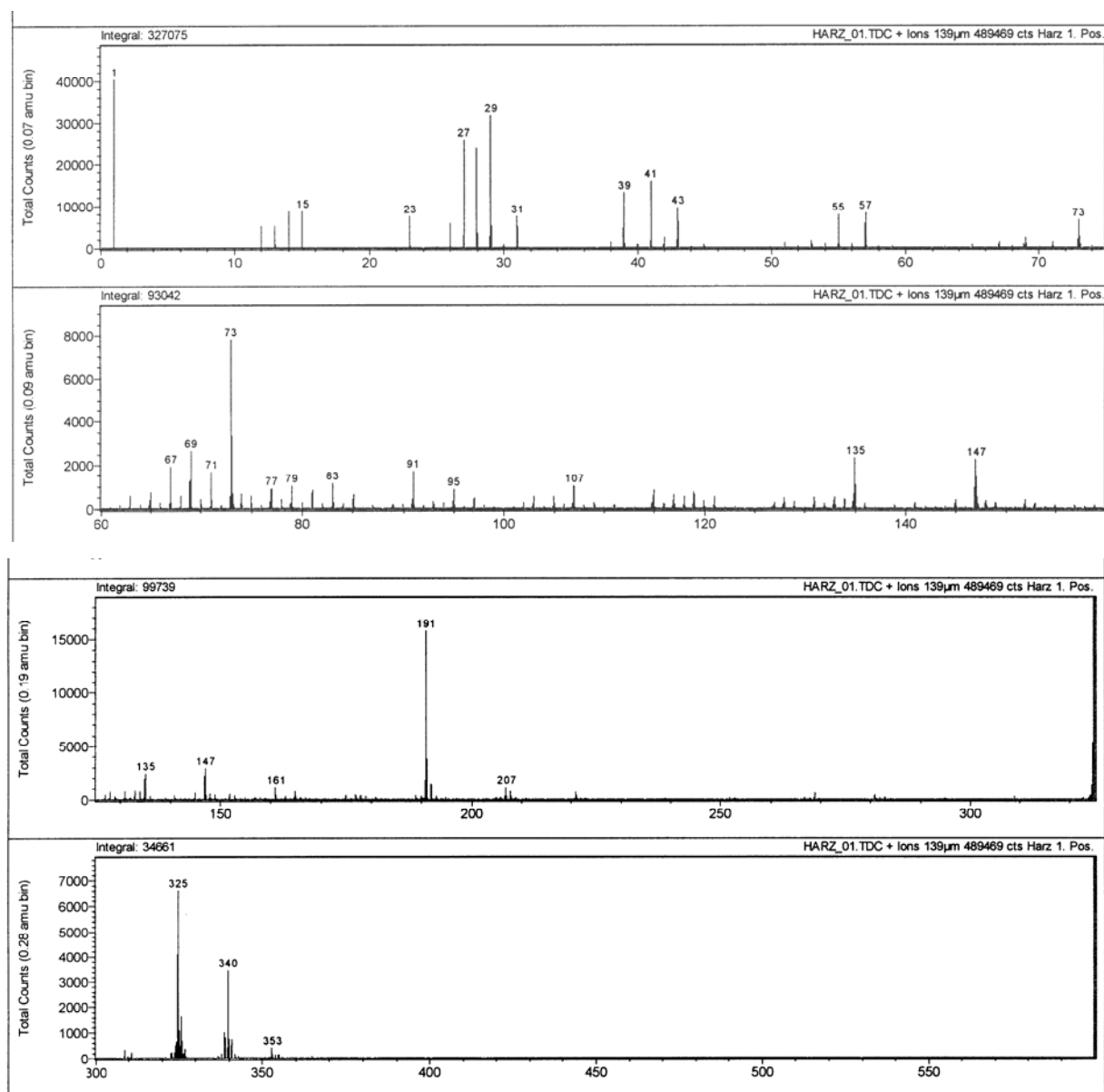


Abbildung 4.1-12: ToF-SIMS-Messung von DGEBA

Die Interpretation der Fragmentierungsmuster sowohl aus dem EI-Spektrum als auch dem ToF-SIMS-Spektrum führen zu den in Abbildung 4.1-13 vorgeschlagenen Fragmentierungswegen.

Die Hauptfragmentierung verläuft über die Eliminierung eines Methylradikals unter Bildung eines tertiären Carbeniumions mit  $m/z = 325$ , welches durch die benachbarten aromatischen Ringe noch resonanzstabilisiert wird. Im zweiten Schritt erfolgt unter Abspaltung eines Neutralteilchens mit  $m/z = 56$  und H-Wanderung die Bildung eines Phenolderivates und durch weitere Abspaltung einer  $C_3H_4O$ -Gruppe und H-Wanderung ein symmetrisches Diphenolcarbeniumion.

Der zweite Fragmentierungsweg wird durch die Abspaltung eines Neutralteilchens mit der Masse = 149 eingeleitet und es kommt zur Bildung eines stabilen tertiären Carbeniumions mit  $m/z = 191$ . Die Spaltung der aliphatisch-aromatischen Etherbindung unter Ausbildung eines Phenolderivates führt zu  $m/z = 135$ . Unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und Bildung eines Fünfringes wird das Fragment mit  $m/z = 107$  gebildet. Durch die Eliminierung von Methan und anschließende  $\text{CH}_2$ -Abspaltung wird das charakteristische Phenylkation mit  $m/z = 77$  gebildet.

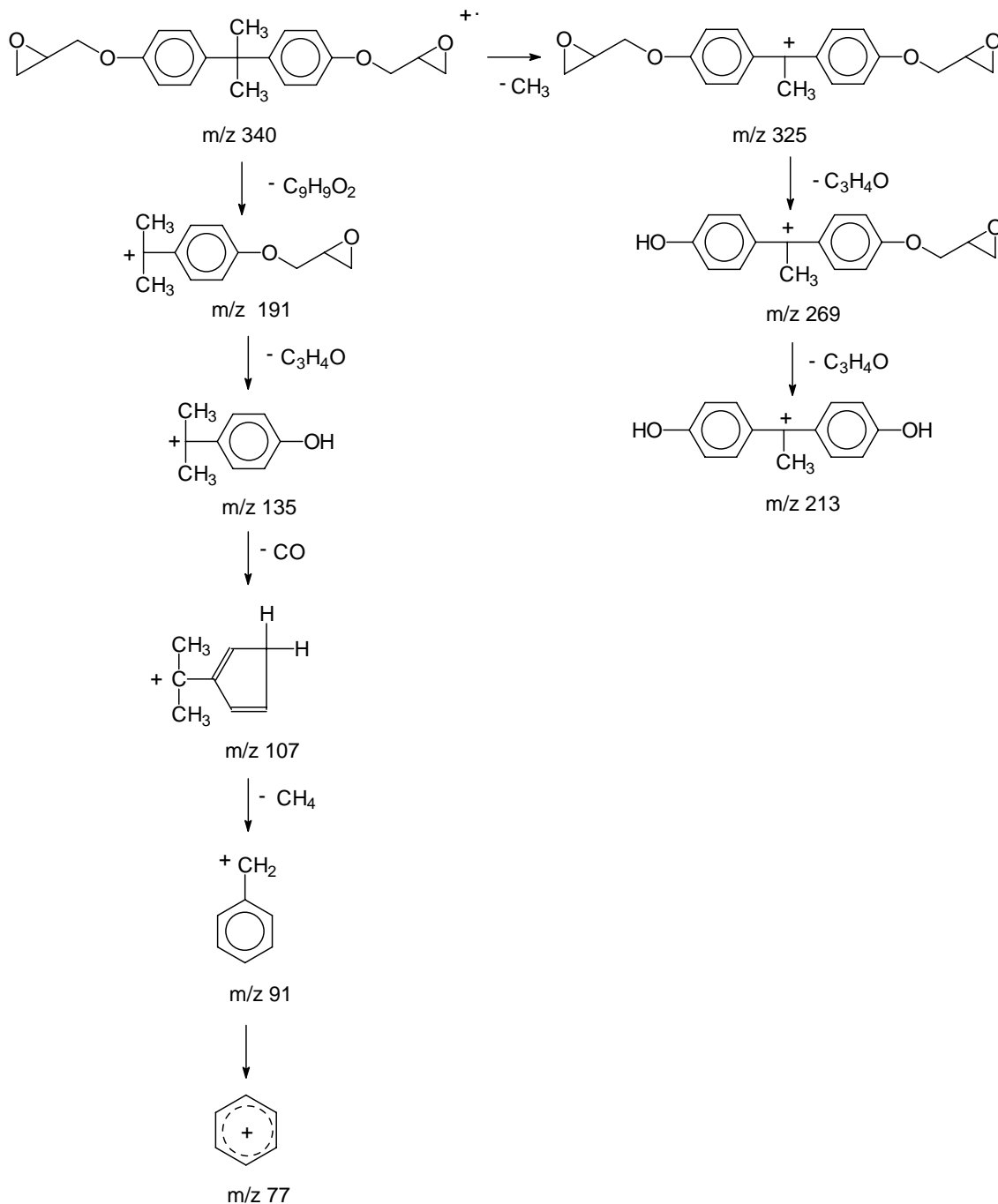


Abbildung 4.1-13: Fragmentierungsmuster für DGEBA aus EI-Massenspektroskopie und ToF-SIMS-Messung

Der Vergleich der Fragmentierungsmuster aus dem EI-Massenspektrum und dem ToF-SIMS-Spektrum zeigt Fragmente, die sich nur durch die verschiedenen Intensitäten der einzelnen Fragmente in den Massenspektren voneinander unterscheiden. Trotz der unterschiedlichen Aktivierung der Molekülsplaltung werden analoge Fragmentierungsmuster induziert.

Die massenspektrometrische Untersuchung des Härters erwies sich als wesentlich problematischer als die der Harzkomponente. Der Grund hierfür ist, dass bei den Massenspektrometrieverfahren im Hochvakuum gearbeitet wird und dadurch das Diethylentriamin wegen seines hohen Dampfdrucks schon während der Evakuierung der Messzelle fast vollständig verdampft ist. Deshalb konnte nur mit der EI-Massenspektrometrie die Fragmentierung der Härterkomponente analysiert werden. Das EI-Massenspektrum, wie in Abbildung 4.1-14 aufgeführt, zeigt aufgrund des direkten Zerfalls des Moleküls keinen Molekülradikalkationen-Peak bei  $m/z = 103$ .

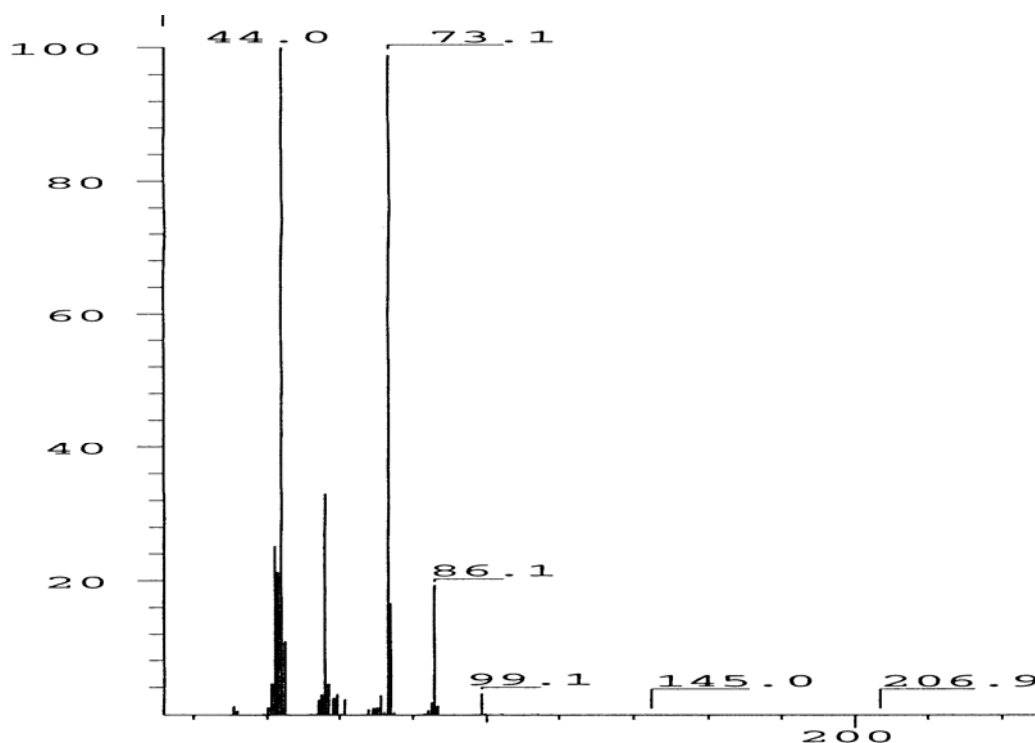


Abbildung 4.1-14: EI-Massenspektrum von Diethylentriamin

Die in Abbildung 4.1-15 dargestellte Fragmentierung wird durch die  $\alpha$ -Spaltung zum sekundären Aminstickstoff induziert. Durch die Abspaltung des Fragmentes mit der Masse  $m/z = 30$  wird das Kation mit  $m/z = 73$  gebildet. Von diesem Fragment

ausgehend kann es durch eine weitere  $\alpha$ -Spaltung zur Bildung eines Dikations und durch eine  $\beta$ -Spaltung zur Bildung eines Carbeniumions kommen.

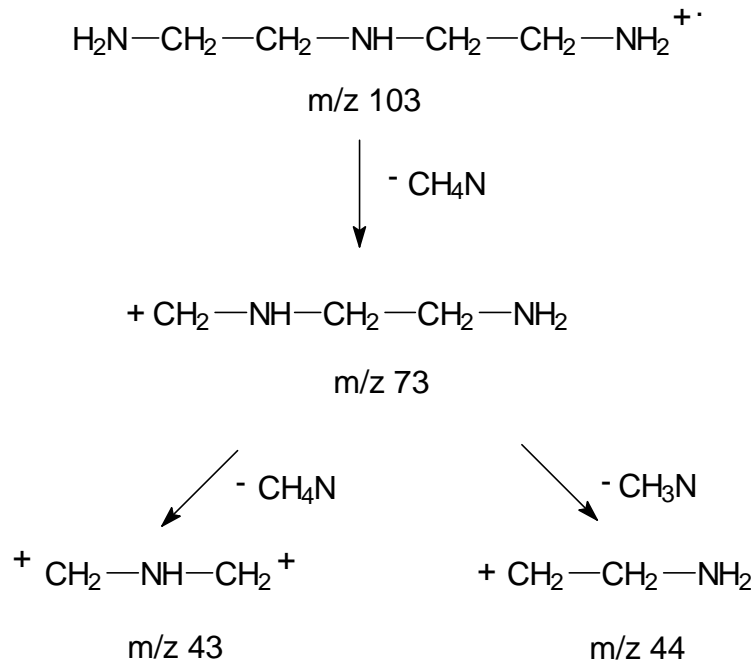


Abbildung 4.1-15: Fragmentierung von Diethylentriamin

Die Charakterisierung des Modellklebstoffs mit der EI-Massenspektrometrie ist nicht möglich, da wegen des hochmolekularen Zustandes des Klebstoffs nach der Härtung keine Möglichkeit besteht, ihn ohne thermische Degradationen in die Gasphase zu überführen.

Nachdem in diesem Kapitel die grundlegenden Charakterisierungen des Klebstoffs und dessen einzelnen Komponenten vorgestellt wurden, wird in dem folgenden Abschnitt auf die Härtungskinetik des Klebstoffs in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung von AlMg3 im DSC-Experiment eingegangen. Alle Versuche werden mit einer Klebstoffeinwaage von 10 mg, was einer Schichtdicke von ca. 400  $\mu\text{m}$  entspricht, durchgeführt.

## 4.2 Kinetische Betrachtungen zur Epoxidhärtung auf unterschiedlich vorbehandelten AlMg3-Oberflächen

Nachdem in Kapitel 4.1 die grundlegenden Charakterisierungen des Modellklebstoffs beschrieben wurden, wird in diesem Kapitel in weiterführenden Betrachtungen auf das Härungsverhalten des Klebstoffs auf unterschiedlich vorbehandelten AlMg3-Oberflächen eingegangen.

Die Polyadditionsreaktion von Epoxidklebstoffen mit aromatischen Diaminen und aliphatischen Polyaminen und der daraus resultierenden Kinetik wird in der Literatur als autokatalytische Reaktion n-ter Ordnung beschrieben<sup>38-57,102</sup>. In den Arbeiten werden verschiedene Analysemethoden und unterschiedliche kinetische Ansätze für die Beschreibung des Härungsverhaltens von Epoxidklebstoffen verwendet. So beschreiben Gillham und Wissanrakkit die Kinetik der Härungsreaktion mit Hilfe von isothermen DSC-Experimenten, wobei Sie aber nicht auf den Einfluss der Substratoberfläche auf die Reaktion eingehen. In der vorliegenden Arbeit wird in den isothermen DSC-Versuchen von dem kinetischen Ansatz von Gillham und Wissanrakkit ausgegangen<sup>103</sup>.

Wie in Kapitel 2 schon beschrieben wurden erste Untersuchungen zur Charakterisierung der Härungsreaktion von Epoxidklebstoffen unter Einbeziehung von Substratoberflächen mit unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen von H. Jopp durchgeführt. In seinen Versuchsreihen beschränkte er sich auf mechanisch vorbehandelte ST 37-Oberflächen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Oberflächenvorbehandlungsverfahren der verwendeten Aluminiumknetlegierung so gewählt, dass eine Zunahme der Aluminiumhydroxidkonzentration mit den Vorbehandlungsverfahren gewährleistet ist. Im Einzelnen wurde die Härtung des Klebstoffs nach folgenden Oberflächenvorbehandlungen der Tiegel verfolgt.

1. Entfetten mit Aceton im Ultraschallbad
2. Beizen in Natriumhydroxidlösung und Dekapieren in Salpetersäure
3. Anodisieren in Schwefelsäure

Einzelheiten zu den Probenpräparationen sind in Kapitel 7 aufgeführt. Zunächst wurden Untersuchungen im isothermen DSC-Experiment durchgeführt.

#### 4.2.1 Härtung des Modellklebstoffs im isothermen DSC-Experiment

##### 4.2.1.1 Beschreibung des Härtungsverhalten

In dieser Versuchsreihe wird die Härtung des Modellklebstoffs auf den schon beschriebenen AlMg3-Oberflächen im isothermen DSC-Experiment ermittelt. Als Härtungstemperaturen wurden Temperaturen von 25 °C bis 80 °C gewählt und die Härtungszeiten bei den Härtungstemperaturen lagen zwischen 5 min und 1440 min (24 h). Im Unterschied zu den dynamischen Experimenten wird der Klebstoff in einem Ofen bei verschiedenen Temperaturen für unterschiedliche Zeiten gehärtet. Nach der isothermen Phase wird er sofort der eigentlichen DSC-Messung zugeführt. Die DSC-Messungen wurden so durchgeführt, dass alle Proben zunächst definiert mit 10 K/min auf –60 °C abgekühlt wurden. Dem Abkühlen schließt sich ein isothermes Segment von fünf Minuten zum Temperaturabgleich zwischen Probe und Referenz an. Anschließend wird die DSC-Zelle mit 10 K/min auf 200 °C erwärmt. Aus dem Kurvenverlauf des dynamischen Segmentes können zwei signifikante Größen für die Beschreibung des isothermen Härtungsverlaufs

die Reaktionsenthalpie und  
die Glasübergangstemperatur

bestimmt werden. Die Charakterisierung des isothermen Härtungsverlaufs durch Bestimmung der Restenthalpie besitzt gegenüber der Bestimmung der Glasübergangstemperatur den Nachteil, dass bei hohen Umsatzraten die Empfindlichkeit der DSC nicht ausreicht, um kleine Restenthalpien zu detektieren. Deswegen ist es sinnvoll, für die Charakterisierung des isothermen Härtungsverlaufs die Glasübergangstemperatur zu verwenden. Die Glasübergangstemperatur wächst hierbei nicht linear mit dem Umsatz an. Für das nicht reagierte Material ist  $T_g = T_{g0}$  und für den vollständig reagiertem Klebstoff ist  $T_g = T_{g\infty}$ . Der Glaszustand ist in



Abhängigkeit von der Zeit für eine Isothermtemperatur erreicht, wenn die Härtungstemperatur  $T_c = T_g$  ist.

In Abbildung 4.2-1 sind als Beispiel für die DSC-Messungen das dynamische Aufheizen der Proben nach verschiedenen Zeiten bei 50 °C auf der anodisierten Oberfläche aufgeführt. Nach einer Härtungszeit von 5 min bei 50 °C liegt die  $T_g$  bei – 33 °C und die Reaktionsenthalpie beträgt –467 J/g. Nach einer Härtungszeit von 30 min ist die  $T_g$  schon stark zu höheren Temperaturen verschoben und die Reaktionsenthalpie hat erheblich abgenommen. Für noch längere Isothermzeiten verschiebt sich die  $T_g$  weiter zu höheren Temperaturen und kann nicht mehr direkt bestimmt werden, da sie mit der auftretenden Enthalpie-Relaxation zusammenfällt.

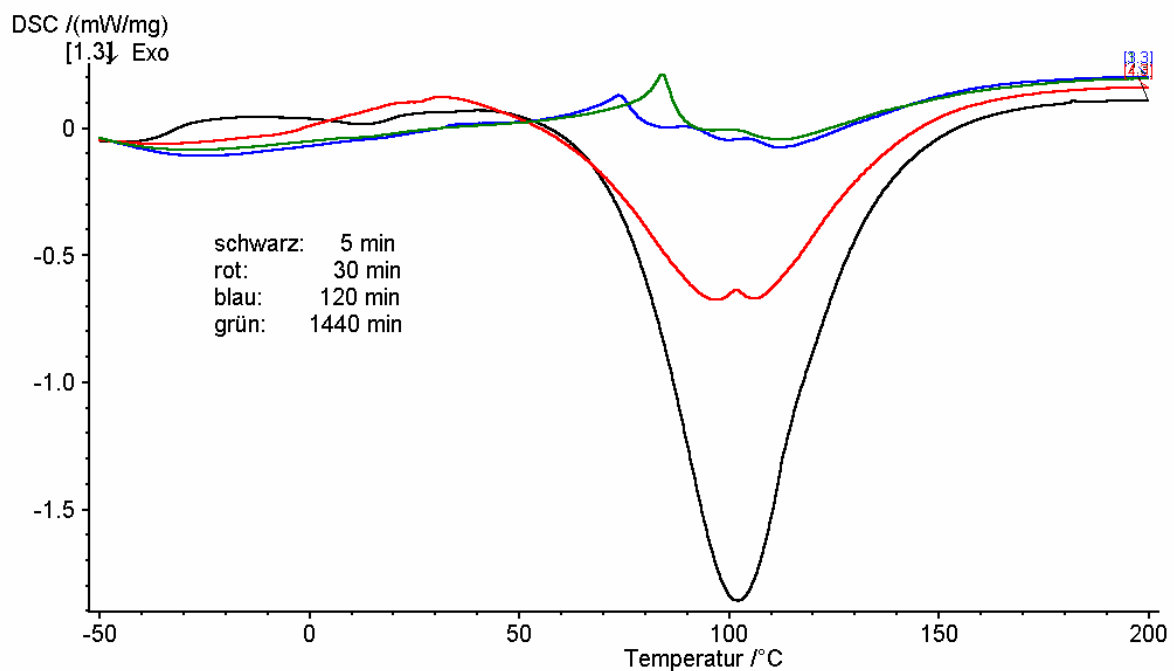


Abbildung 4.2-1: DSC-Messungen nach verschiedenen Härtungszeiten bei 50 °C auf anodisierter Oberfläche

Für die Auswertungen wurde in dieser Versuchsreihe deshalb die extrapolierte Onsettemperatur der Enthalpie-Relaxation als  $T_g$  definiert. Weiterhin zeigt die DSC-Messung, dass für längere Härtungszeiten des Klebstoffs eine Detektion der Restenthalpie aufgrund der flacheren Kurvenverläufe erschwert wird.

Ein weiteres auffälliges Phänomen ist das Auftreten zweier Maxima im exothermen Kurvenverlauf nach der Temperierung über 30 min bei 50 °C. Das Auftreten der Maxima deutet auf zwei zeitlich unterschiedlich ablaufende Reaktionen hin und

beruht wahrscheinlich auf einer Differenzierung zwischen der Reaktion primärer Amine mit Epoxiden und der Reaktion von entstandenen sekundären Aminen mit Epoxiden.

Auch die DSC-Messungen nach 2 h bzw. 24 h Härtung bei 50 °C zeigen im Temperaturbereich der Nachhärtung nicht nur ein Maximum. Zur Verdeutlichung des Effekts sind in Abbildung 4.2-2 die DSC-Kurven für die Härtung des Klebstoffs auf den unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen für eine Isothermzeit von 120 min bei 50 °C aufgeführt. Die drei Messkurven zeigen jeweils eine Enthalpie-Relaxation und im Nachhärtungsbereich mindestens zwei Maxima. Dadurch wird verdeutlicht, dass unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung zunächst die Reaktion zwischen Epoxid und primärem Amin zum sekundären Amin dominiert, während die Weiterreaktion zum tertiären Amin erst später einsetzt.

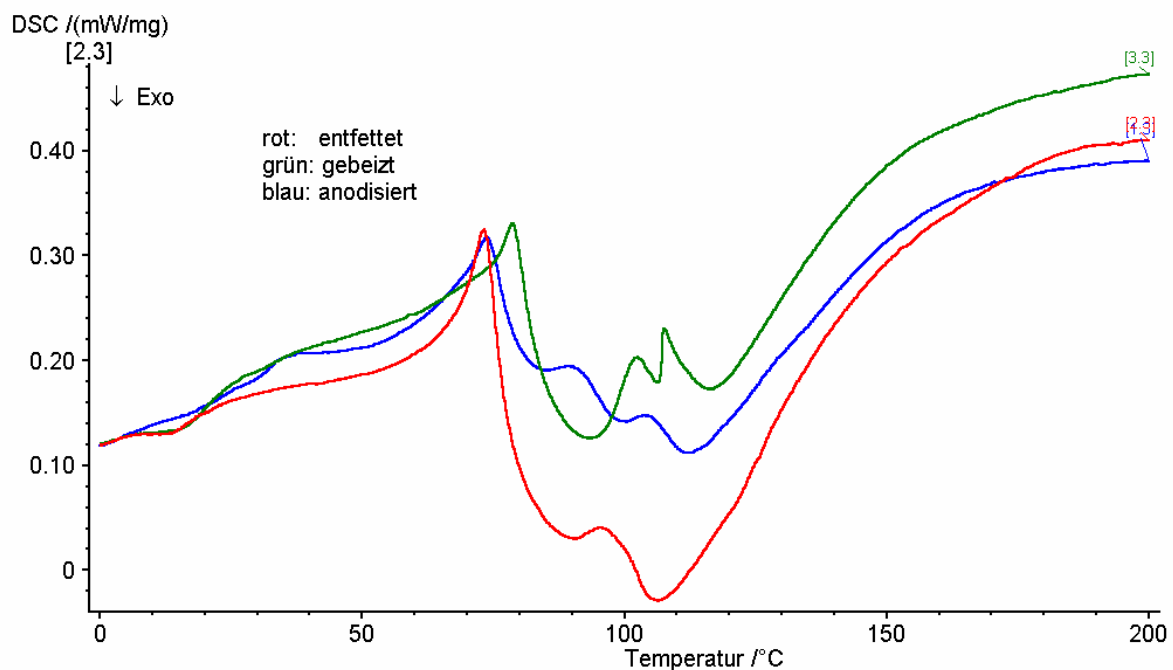


Abbildung 4.2-2: Vergleich der Restenthalpien und  $T_g$ 's nach 2 h Härtung in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung

Vom Oberflächenzustand abhängig ist dagegen die Temperaturlage der auftretenden Maxima. So treten bei der Messung auf der entfetteten AlMg3-Oberfläche zwei Maxima bei 91 °C und 107 °C auf. Hingegen zeigen die DSC-Kurven für die Härtung auf der gebeizten bzw. anodisierten Oberfläche jeweils drei Maxima bei 94 °C,

107 °C und 117 °C für die gebeizte Oberfläche bzw. bei 85 °C, 101 °C und 112 °C für die anodisierte Oberfläche auf. Die Ursache kann auf den unterschiedlichen Reaktivitäten der entstandenen endständigen sekundären Amingruppen und der sekundären Amingruppe im DETA-Molekül selbst beruhen oder auf der Reaktion der Epoxidgruppen mit den sekundären Alkoholgruppen des entstehenden Netzwerkes. Welche der beiden Reaktionen für das Auftreten des dritten Maximums verantwortlich ist, kann mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht geklärt werden.

Der grafische Auftragung der ermittelten Restenthalpien gegen die Glasübergangstemperaturen ergeben eine Eins-zu-Eins-Beziehung der beiden Größen, wie sie beispielhaft für die Härtung des Klebstoffs auf der entfetteten AlMg3-Oberfläche in Abbildung 4.2-3 dargestellt ist.

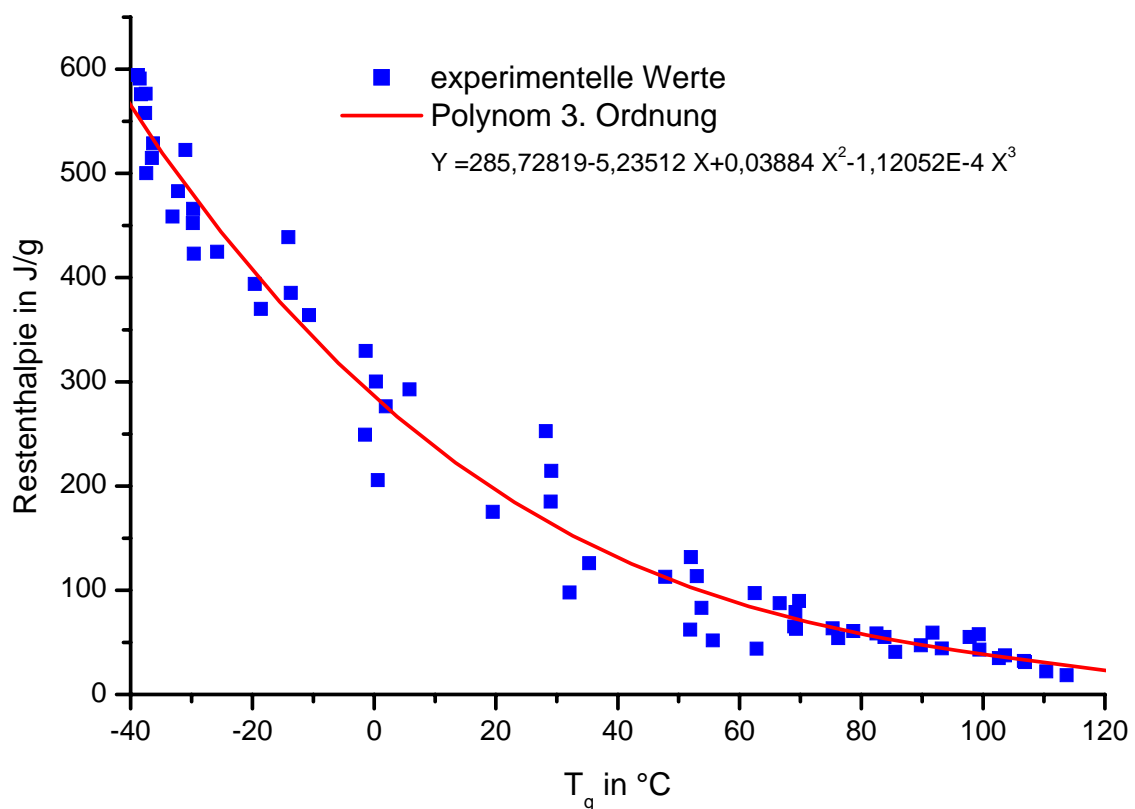


Abbildung 4.2-3: Enthalpie gegen Glasübergangstemperatur für verschiedene Härtungstemperaturen mit Polynom dritter Ordnung

Das Diagramm zeigt im Anfangsbereich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit dem berechneten Polynom dritter Ordnung. Im mittleren

Reaktionsbereich hingegen ist die Abweichung der Messwerte wesentlich größer von dem Kurvenverlauf des Polynoms und im Endbereich der Härtung liegt wiederum eine gute Übereinstimmung vor. Die etwas stärkeren Abweichungen im mittleren Härtungsbereich können auf die geringere Anzahl an Messdaten in diesem Bereich zurückgeführt werden, wobei aber immer noch deutlich die Gültigkeit der Eins-zu-Eins-Beziehung zwischen Restenthalpie und  $T_g$  hervorgeht.

Für die Härtung des Klebstoffs auf den anderen betrachteten Oberflächen ist diese Beziehung ebenfalls gültig.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für den Nachweis der Eins-zu-Eins-Beziehung zwischen Restenthalpie und  $T_g$  ist die Auftragung der  $T_g$  gegen den Umsatz  $\alpha$ . Die Berechnung des Umsatzes aus den Restenthalpiewerten wird durch folgende Gleichung beschrieben.

Gleichung 4.2-1: 
$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_R}{\Delta H_T}$$

mit  $\Delta H_R$  = Restenthalpie

$\Delta H_T$  = Gesamtenthalpie (aus direkter DSC-Messung)

In Abbildung 4.2-4 ist der Zusammenhang zwischen  $T_g$  und Umsatz  $\alpha$  wiederum exemplarisch für die Härtung auf der entfetteten AlMg3-Oberfläche dargestellt. Das Diagramm zeigt, wie schon für die Beziehung zwischen Restenthalpie und  $T_g$  diskutiert, Abweichungen der experimentellen Werte im mittleren Messbereich von der berechneten Polynomkurve und ein ähnliches Bild ist auch für die anderen Oberflächenvorbehandlungen zu sehen.

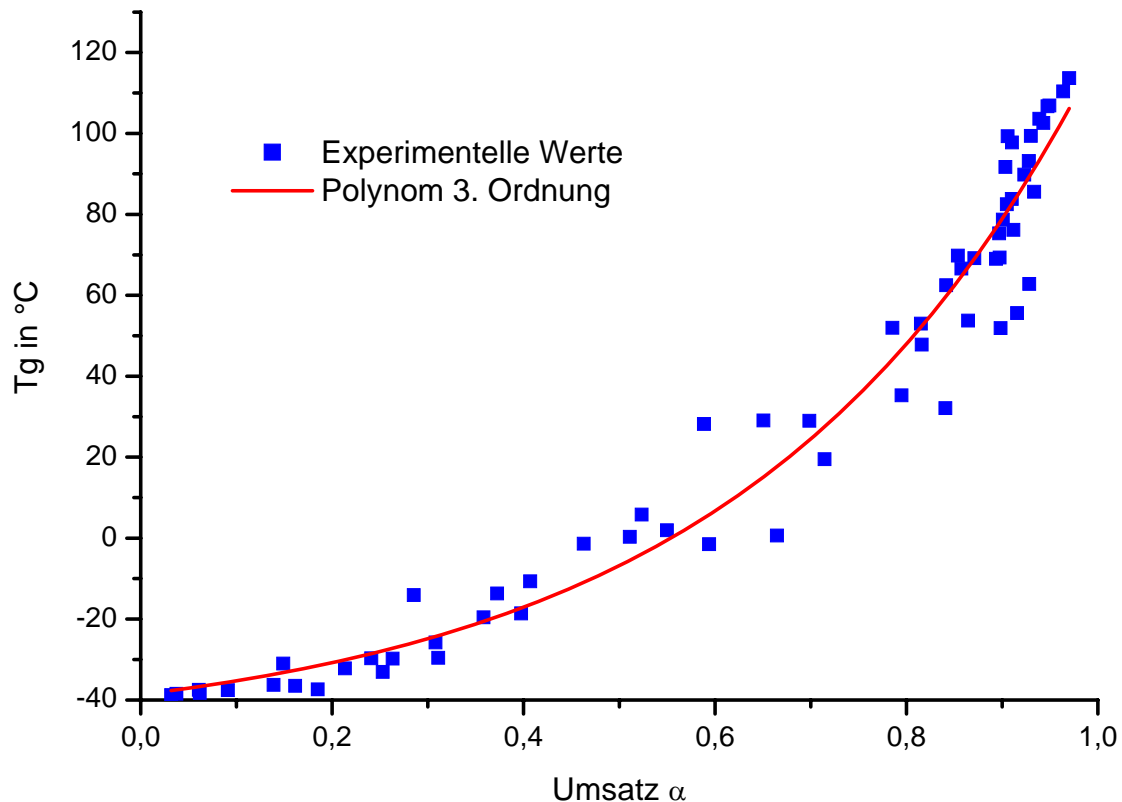


Abbildung 4.2-4: Glasübergangstemperatur gegen Umsatz  $\alpha$  für verschiedene Härtungstemperaturen mit Polynom dritter Ordnung

Durch die Gültigkeit der Eins-zu-Eins-Beziehung zwischen Enthalpie und Glasübergangstemperatur bzw. zwischen dem Umsatz und der Glasübergangstemperatur, darf der in Gleichung 4.2-2 stehende kinetische Ansatz durchgeführt werden.

Gleichung 4.2-2: 
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha)$$

wobei  $k$  = Reaktionskonstante,  $f$  eine Funktion des Umsatzes und  $t$  die Härtungszeit bedeutet. Integration bei  $T = \text{const.}$  führt zu

Gleichung 4.2-3: 
$$\ln\left(\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right) = \ln k(T) + \ln(t)$$

Die linke Seite der Gleichung ist jetzt nur noch eine Funktion des Umsatzes bzw. gleich einer Funktion der Glasübergangstemperatur, anders geschrieben:

Gleichung 4.2-4: 
$$F(T_g) = \ln k(T) + \ln(t)$$

Die Funktion beschreibt die Änderung der Glasübergangstemperatur mit der Härtingszeit und Temperatur. Sie gilt für alle Härtingstemperaturen, solange die Reaktion chemisch kontrolliert verläuft. Mit der Annahme, dass die Glasübergangstemperatur mit  $t_1$  bei  $T_1$  und mit  $t_2$  bei  $T_2$  gleich groß ist, folgt:

Gleichung 4.2-5: 
$$F(T_g) = \ln k(T_1) + \ln(t_1) = \ln k(T_2) + \ln(t_2)$$

$$\Rightarrow \ln(t_1) - \ln(t_2) = [\ln k(T_2) - \ln k(T_1)]$$

Für zwei isotherme Temperaturen ist die rechte Seite der Gleichung 4.2-5 konstant und für eine chemisch kontrollierte Reaktion resultiert allein die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von  $\ln t$ . Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Abbildungen wird die Abszisse (Zeit-Achse) nicht im natürlichen Logarithmus, wie in den vorstehenden Gleichungen beschrieben, sondern im dekadischen Logarithmus dargestellt.

Für die Zunahme der  $T_g$  in Abhängigkeit von Härtingstemperatur und -zeit ist in Abbildung 4.2-5 die Härting des Klebstoffs auf der anodisierten Oberfläche aufgeführt. Die  $T_g$ -log t-Kurven zeigen einen sigmoidalen Verlauf, der in drei Abschnitte eingeteilt werden kann. Im Anfangsbereich der Härting liegt bei niedrigeren Reaktionstemperaturen ein langsamer Anstieg der  $T_g$ -Kurven vor, während sie für die zwei höchsten Reaktionstemperaturen schon nach fünf Minuten Reaktionszeit deutlich stärker ansteigen.

Im mittleren Bereich der Härtingszeit wird ein rascher Anstieg der  $T_g$  detektiert, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass hier nicht, wie in anderen Arbeiten beschrieben, eine hundertprozentige Parallelverschiebung der Steigungen zueinander vorliegt, sondern leichte Abweichungen zu sehen sind. Besonders ausgeprägt sind die Abweichungen bei den niedrigen Härtingstemperaturen 25 °C und 30 °C.

Im Bereich längerer Härtingszeiten werden die Kurvenverläufe wieder flacher, bis sie parallel zur Abszisse verlaufen. Dies gilt nicht für die isothermen Temperaturen 25 °C und 30 °C, da bei diesen Härtingstemperaturen erst nach 24 h der parallele Verlauf zur Zeit-Achse erreicht wird. Die Endwerte der  $T_g$ 's für die einzelnen

Härtungstemperaturen liegen deutlich höher als erwartet, da nach der Theorie die  $T_g$  für eine bestimmte Härtungstemperatur eigentlich nicht höher liegen darf, als die Härtungstemperatur selber. Das Vorliegen der höheren  $T_g$ 's beruht bei diesem Klebstoffsystem auf der Existenz zweier sterisch stark behinderter Benzolringe in der Harzkomponente, wodurch die Rotationsbeweglichkeit der benachbarten aliphatischen Gruppen des vernetzten Klebstoffes gehemmt wird, was zu höheren  $T_g$ -Werten führt.

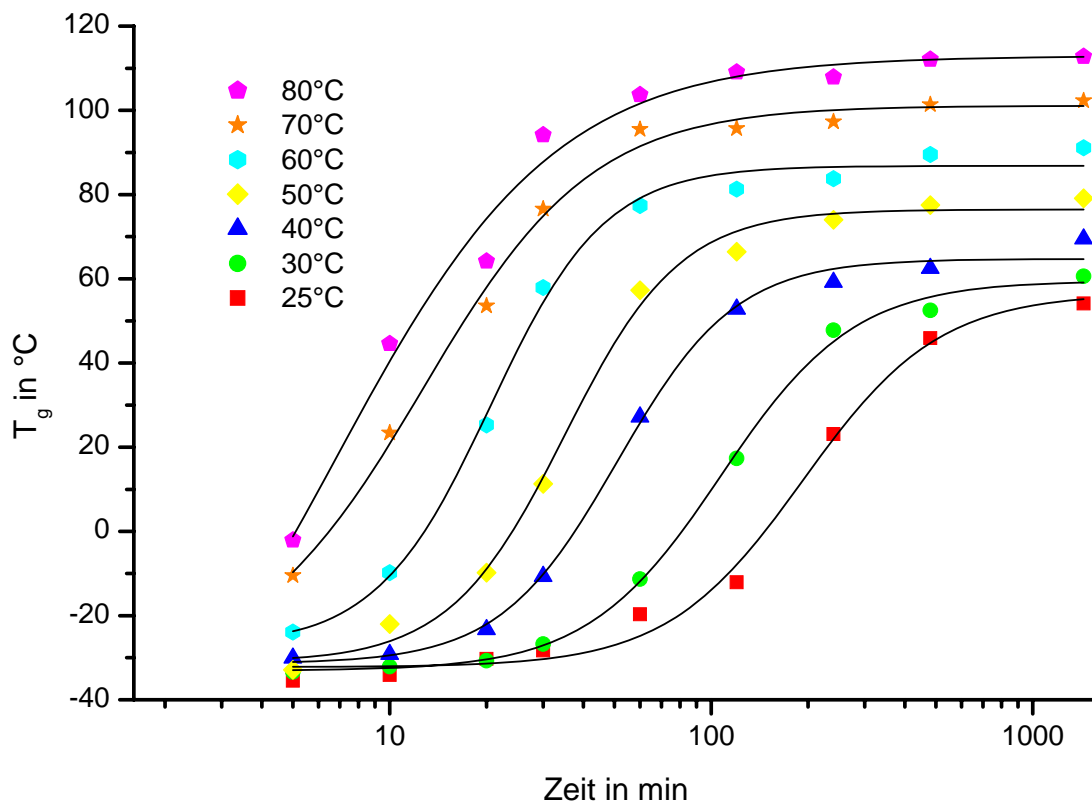


Abbildung 4.2-5: Entwicklung der  $T_g$  mit der Härtungszeit für verschiedene Härtungstemperaturen auf anodisiertem AlMg3

Für die anderen Oberflächenvorbehandlungsverfahren liegen ähnliche Kurvenverläufe vor, die jedoch in den Steigungen zur Härtung auf der anodisierten Oberfläche differieren.

In der Tabelle 4.2-1 sind die  $T_g$ -Werte nach 5 min und 24 h Härtung für die Oberflächenvorbehandlungen und Härtungstemperaturen aufgeführt. Auffällig ist die ähnliche Lage der  $T_g$ -Werte bis zur Härtungstemperatur 50 °C für die fünfminütige Härtungszeit, wobei besonders auf der entfetteten Oberfläche keine signifikanten

Unterschiede zu erkennen sind. Anders verhält es sich für die Oberflächenvorbehandlungen gebeizt bzw. anodisiert, wobei der Anfangswert für die Isothermtemperatur 50 °C auf der anodisierten Oberfläche mit -32,9 °C im Vergleich zum  $T_g$  bei 40 °C und 30 °C zu niedrig liegt.

Härtungstemperatur in °C	Oberflächenvorbehandlung					
	entfettet		gebeizt		anodisiert	
	$T_g$ (5min) in °C	$T_g$ (24h) in °C	$T_g$ (5min) in °C	$T_g$ (24h) in °C	$T_g$ (5min) in °C	$T_g$ (24h) in °C
25	-38,8	47,8	-	-	-35,5	54,1
30	-36,6	55,6	-36,9	61,6	-33,4	60,6
40	-37,5	69,8	-36,6	76,6	-30,1	69,5
50	-36,5	78,7	-34,8	83,5	-32,9	79,1
60	-31	93,2	-32,4	92,6	-23,9	91,1
70	-14,1	102,6	-11,6	100,7	-10,5	102,3
80	1,9	113,7	-1,2	108,7	-2,1	112,8

Tabelle 4.2-1: Vergleich der Anfangs- und End- $T_g$ -Werte für die verschiedenen Härtungstemperaturen

Die Betrachtung der  $T_g$ -Werte nach einer Härtungsdauer von 24 h hingegen zeigt innerhalb einer Oberflächenvorbehandlung signifikante Unterschiede der  $T_g$ 's für die unterschiedlichen Härtungstemperaturen und auch zwischen den Oberflächenvorbehandlungen liegen deutlich differente  $T_g$ 's vor.

Wesentlich genauer treten die Unterschiede in der Lage der  $T_g$ 's für die verschiedenen Oberflächen in den nachstehend zu besprechenden Masterkurven hervor.

Die Verschiebung aller  $T_g$ 's gegen  $\ln t$  für unterschiedliche Härtungstemperaturen relativ zur  $\ln t$ -Achse um einen bestimmten Verschiebungsfaktor (Shift-Faktor)  $A(T)$  zu einer Bezugstemperatur  $T_0$  ist erlaubt, wenn die Reaktion chemisch kontrolliert verläuft.



Gleichung 4.2-6:

$$A(T) = (\ln t_0 - \ln t_T)$$

In Abbildung 4.2-6 bis Abbildung 4.2-8 sind die Masterkurven in Abhängigkeit von den Oberflächenzuständen und für eine Referenztemperatur  $T_0 = 50 \text{ °C}$  wiedergegeben. Die Kurven zeigen eine Abweichung der  $T_g$ -Werte mit längeren Härtingszeiten von den Masterkurven. Die Abweichungen beruhen auf dem Übergang des chemisch kontrollierten Bereichs der Härtingsreaktion in den diffusionskontrollierten Bereich. Das bedeutet einen Übergang des Klebstoffs während der Härtung von dem Sol-Gel-Zustand in den Glaszustand, in dem aufgrund der stark gehemmten Beweglichkeit der Moleküle es nur noch über Diffusionsprozesse zur Reaktion kommt.

Die Masterkurven kennzeichnen also den Übergang des Reaktionsgemisches vom entropie-elastischen in den enthalpie-elastischen Bereich und werden Verglasungskurven genannt. Dies gilt für alle Härtungstemperaturen, die kleiner als die Härtungstemperatur  $80 \text{ °C}$  sind. Weiterhin ist den Diagrammen zu entnehmen, dass für den chemisch kontrollierten Reaktionsbereich einzelne Messwerte nicht auf der Masterkurve, sondern leicht nach rechts oder links versetzt vorliegen. Die Ursache dafür ist die schon oben angesprochene Parallelverschiebung der Steigungen in den  $T_g$ -log t-Kurven, die nicht vollständig gegeben ist und dadurch auch bei der Entwicklung der Masterkurven keine eindeutige Übereinstimmung der verschobenen experimentellen Werte mit den berechneten Masterkurven zeigt. Trotz der Abweichung vom idealen Verlauf der verschobenen experimentellen Werte sind in den Masterkurven für die unterschiedlichen Vorbehandlungen deutliche Unterschiede zu sehen.

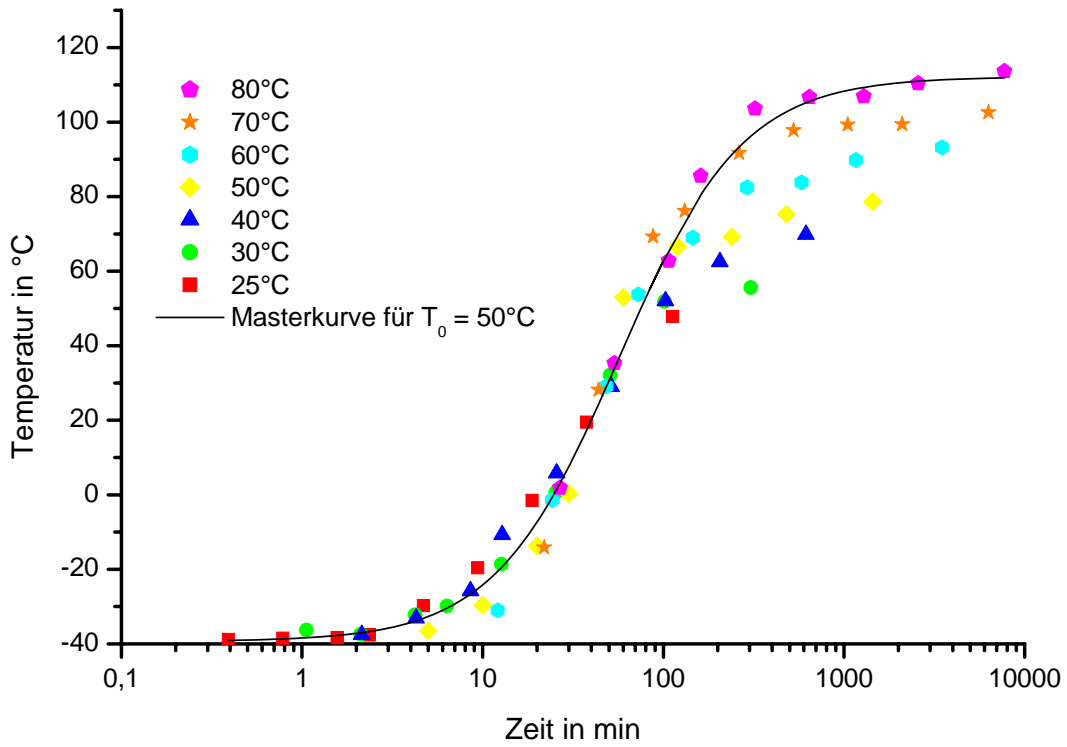


Abbildung 4.2-6: Masterkurve für entfettete Oberfläche und einer Bezugstemperatur  $T_0 = 50 \text{ °C}$

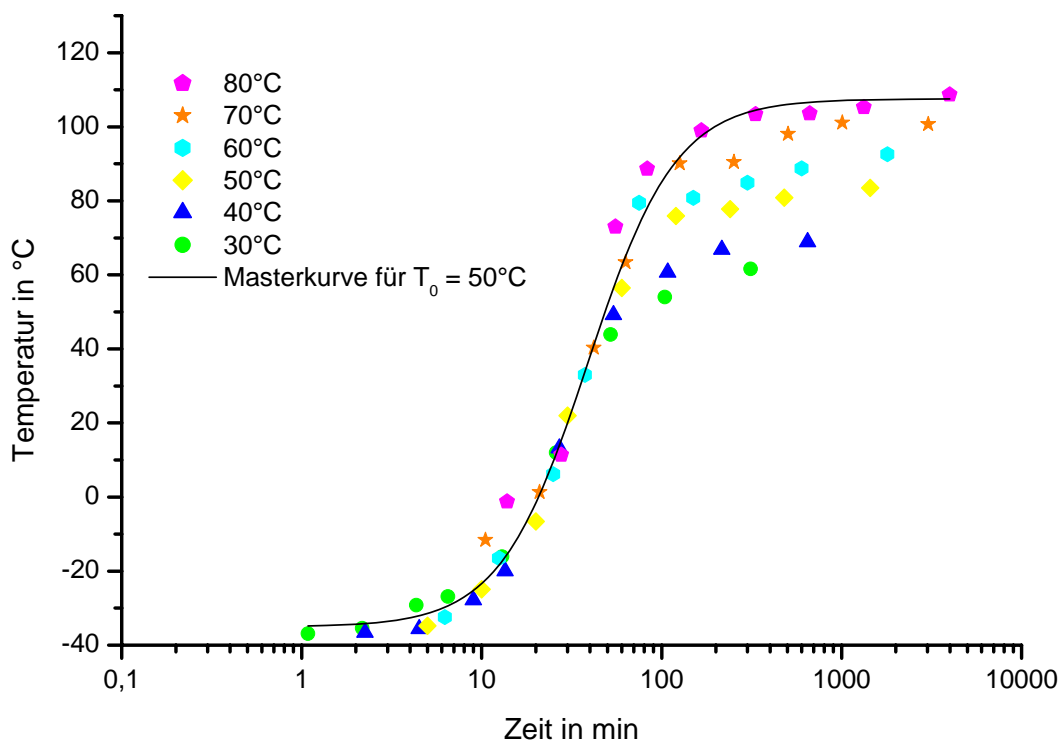


Abbildung 4.2-7: Masterkurve für gebeizte Oberfläche und einer Bezugstemperatur  $T_0 = 50 \text{ °C}$

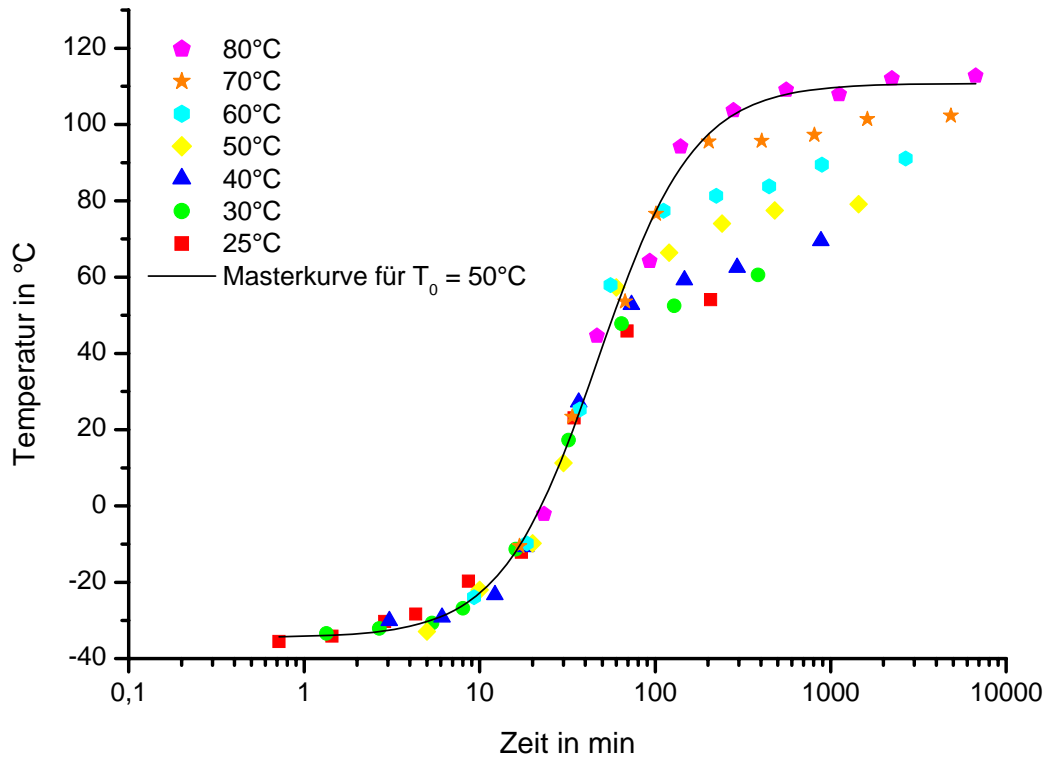


Abbildung 4.2-8: Masterkurve für anodisierte Oberfläche und einer Bezugstemperatur  $T_0 = 50^\circ\text{C}$

So zeigt sich, dass die Reaktion zwischen Epoxid und Amin auf der entfetten Oberfläche langsamer verläuft als auf der gebeizten bzw. anodisierten Oberfläche (siehe Abbildung 4.2-9). Überraschenderweise scheint aber der Härtingsverlauf auf der gebeizten Oberfläche schneller als auf der anodisierten Oberfläche zu erfolgen. Dies gilt insbesondere für den mittleren Härtingszeitraum, in dem wahrscheinlich schon eine größere Anzahl von Oligomereinheiten gebildet wurden, bis zum Verglasungszeitpunkt.

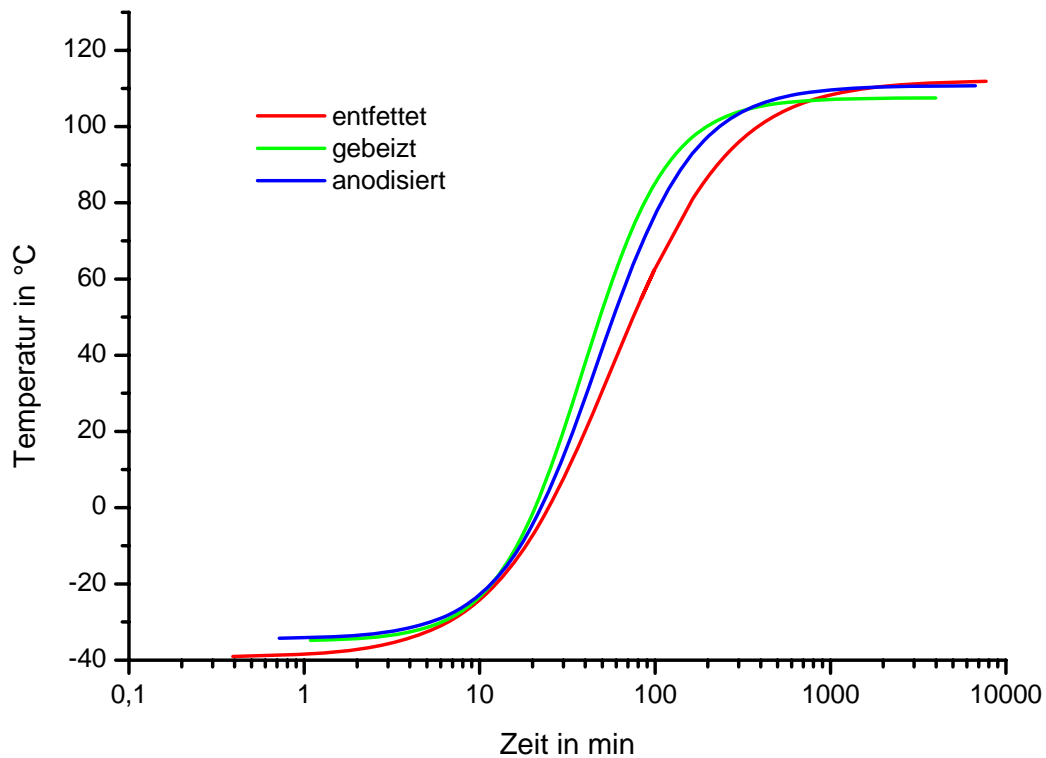


Abbildung 4.2-9: Vergleich der Masterkurven für die Bezugstemperatur  $T_0 = 50 \text{ °C}$

Diese Beobachtung müsste sich auch in der Aktivierungsenergie für die Reaktion ausdrücken.

Für eine chemisch kontrollierte Reaktion gilt für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante in erster Näherung die Arrheniusgleichung:

$$k(T) = A_0 \exp(-E/RT)$$

Durch Umformulierung von Gleichung 4.2-5 kann bei Kenntnis der Verschiebungsfaktoren  $A(T)$  die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Reaktion berechnet werden.

Gleichung 4.2-7:

$$\begin{aligned} A(T) &= \ln(t_{\text{ref}}) - \ln(t_T) = \ln k(T) - \ln k(T_{\text{ref}}) \\ &= -\frac{E_a}{RT} + \frac{E_a}{RT_{\text{ref}}} \end{aligned}$$

In Abbildung 4.2-10 sind die Shift-Faktoren  $A$  gegen die reziproken Härtungstemperaturen aufgetragen. Aus der Steigung der einzelnen Kurven wird die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Reaktion zwischen den Klebstoffkomponenten berechnet. Die Gerade für die entfettete Oberfläche verläuft wesentlich steiler als diejenigen für die gebeizte und anodisierte Oberfläche, wobei der flachste Geradenabfall für die gebeizte Oberfläche vorliegt. Hieraus resultiert auch die niedrigste Aktivierungsenergie für diese Oberfläche, während die höchste Aktivierungsenergie für die Reaktion auf der entfetteten Oberfläche benötigt wird. Die hier benötigte Aktivierungsenergie von 67,1 kJ/mol stimmt mit der Aktivierungsenergie für die Härtung des Modellklebstoffs ohne Oberflächeneinfluss gut überein. C. Guibe et al. bestimmten aus den isothermen Messungen des Modellklebstoffs eine Aktivierungsenergie von 65 kJ/mol. Jedoch wurde in ihren Arbeiten die Masterkurve für eine Bezugstemperatur  $T_0 = 70\text{ °C}$  erstellt, wodurch die Abweichung in der Aktivierungsenergie erklärbar ist<sup>92</sup>.

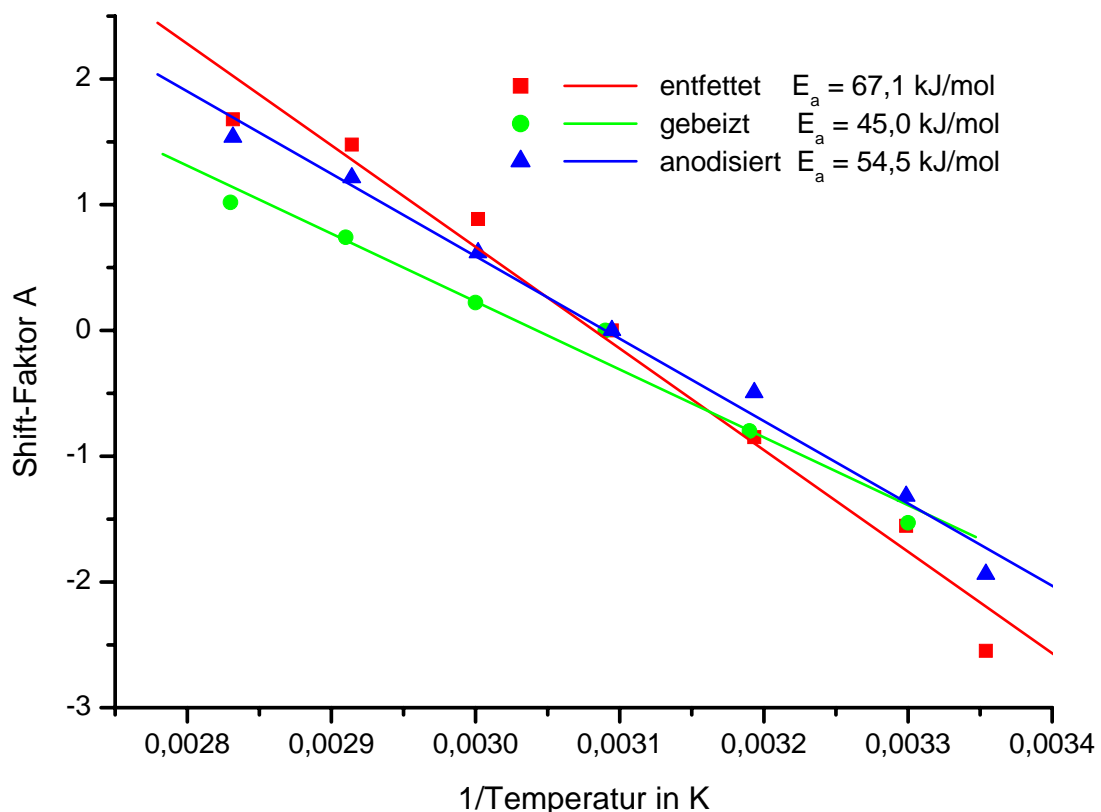


Abbildung 4.2-10: Bestimmung der Aktivierungsenergien

Durch die Kenntnis der Aktivierungsenergie für die Reaktion ist es nun möglich, durch Umformen von Gleichung 4.2-7 in Gleichung 4.2-8 die Zeit zu berechnen, die benötigt wird, um eine gegebene  $T_g$  bei verschiedenen Härtungstemperaturen zu erreichen.

Gleichung 4.2-8: 
$$-\frac{E_a}{RT_1} + \ln t(T_{g1}^*) = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln t(T_{g2}^*)$$

$t(T_{g1}^*)$  ist die Zeit, die benötigt wird, um eine angenommene Glasübergangstemperatur  $T_g^*$  bei einer Härtungstemperatur  $T_1$  zu erreichen und  $t(T_{g2}^*)$  ist die Zeit, welche benötigt wird, um die gleiche  $T_g$  bei einer Härtungstemperatur  $T_2$  zu erreichen. Mit Hilfe von Gleichung 4.2-8 kann bei Kenntnis der Aktivierungsenergie und der Zeit  $t_1$ , die zum Erreichen von  $T_{g1}$  benötigt wird, für jede isotherme Härtungstemperatur  $T_n$ , die Zeit berechnet werden, um  $T_{g1}$  zu erreichen. Hieraus folgt durch Auftragung von  $T_g$  gegen  $\log t$  eine Iso- $T_g$ -Kurve im Zeit-Temperatur-Übergangendiagramm [Time-Temperature-Transition-Diagramm (TTT-Diagramm)]. Weiterhin besteht nun die Möglichkeit, für verschiedene  $T_g$ 's Iso- $T_g$ -Linien in dem chemisch kontrollierten Teil der Reaktion zu entwickeln.

In Abbildung 4.2-11 bis Abbildung 4.2-13 sind die berechneten Iso- $T_g$ -Kurven und die zugehörigen Verglasungskurven für den chemisch kontrollierten Teil der Härtungsreaktion für die einzelnen Oberflächenzustände dargestellt.

Zunächst fällt auf, dass die Iso- $T_g$ -Kurven nicht äquidistant zueinander vorliegen, sondern ihr Abstand sich mit den betrachteten  $T_g$ 's ändert. Dies gilt unabhängig von der betrachteten Oberflächenvorbehandlung. Zu Beginn der Reaktion liegen die Iso- $T_g$ -Linien weiter auseinander als im mittleren Teil des Diagramms, indem sich die Linien immer mehr annähern, und streben mit längeren Härtungszeiten wiederum auseinander. Der Effekt zu Beginn der Reaktion kann durch die Autokatalyse der Reaktion und durch die logarithmische Auftragung erklärt werden. Im mittleren Teil der Reaktion verläuft die Reaktion wegen der höheren Konzentration sekundärer Alkoholgruppen schneller. Mit weiterem Fortschreiten der Reaktion geht das gebildete Polymer vom Sol- bzw. Sol-Gel-Zustand in den Glaszustand über. Hierdurch wird die Reaktion stark beeinflusst und es resultiert eine Hemmung der Beweglichkeit und somit auch eine Reaktivitätsverminderung der vorliegenden

sekundären Aminen. Der Einfluss der diffusionskontrollierten Kinetik wird mit längeren Härtingszeiten immer ausgeprägter.

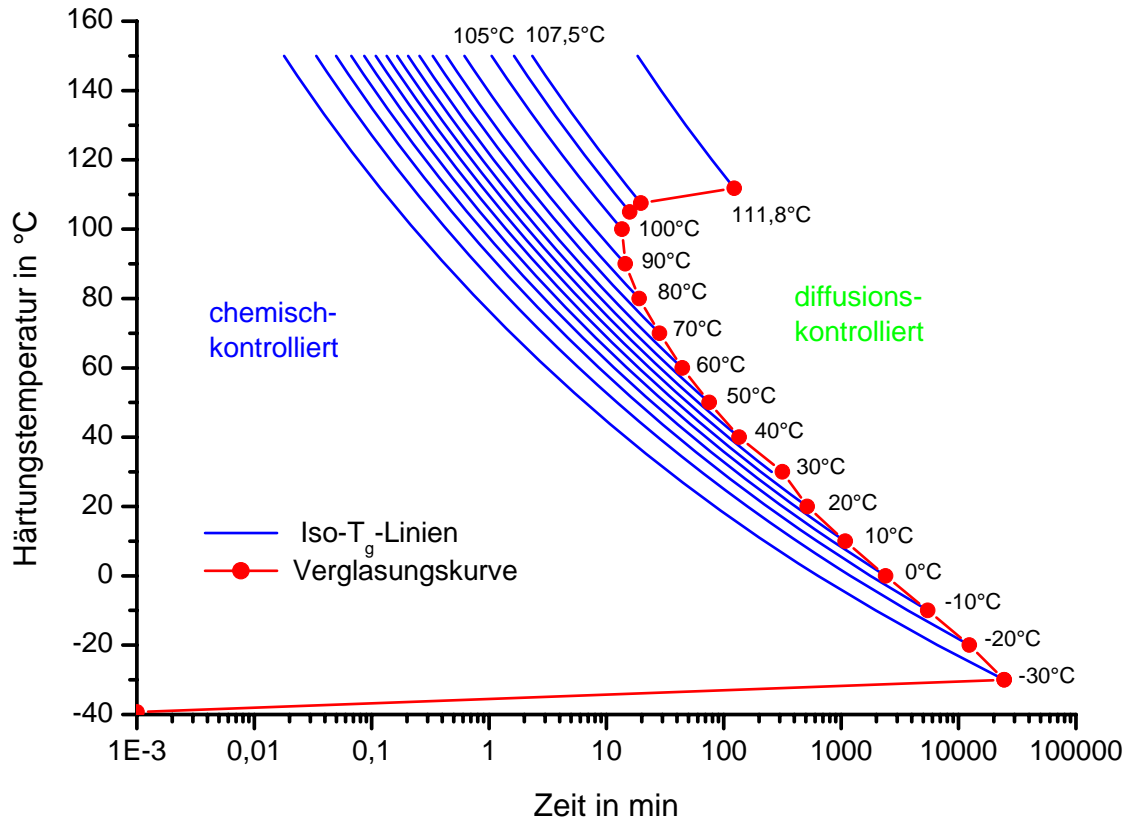


Abbildung 4.2-11: Iso-T<sub>g</sub>-Kurvenschar für die Härtung des Modellklebstoffs auf entfetteter AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche

Als Beispiel hierzu seien die Zeiten aufgeführt, die benötigt werden, um eine T<sub>g</sub> = -20 °C für zwei verschiedenen Härtingstemperaturen auf der entfetteten Oberfläche zu erreichen. Wird der Klebstoff bei 20 °C gehärtet, so werden 160 min zum Erreichen von T<sub>g</sub> = -20 °C benötigt, während bei 80 °C Härtingstemperatur die gleiche T<sub>g</sub> schon nach 2 min erreicht wird. Dagegen ist der Zeitunterschied zwischen den Härtingszeiten, die benötigt werden um eine T<sub>g</sub> = 100 °C zu erreichen trotz der höheren Härtingstemperaturen wesentlich geringer.

Der Vergleich des Härtingverhaltens des Modellklebstoffs auf der entfetteten Aluminiumoberfläche mit dem auf der gebeizten Oberfläche zeigt einen stärkeren Anstieg der Härtingstemperaturen, die zum Erreichen einer bestimmten T<sub>g</sub> benötigt wird und im Anfangsbereich der Reaktion ist der Abstand zwischen den ersten Iso-T<sub>g</sub>-Kurven größer als auf der entfetteten Oberfläche.

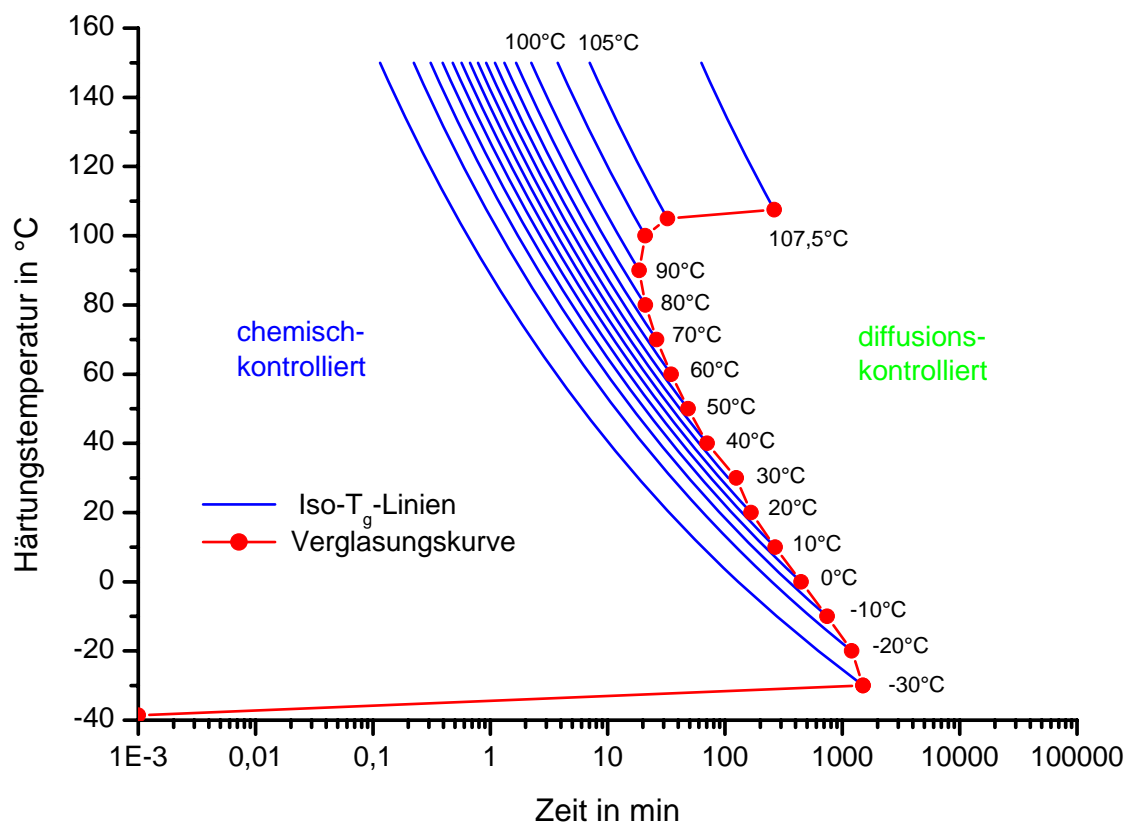


Abbildung 4.2-12: Iso-T<sub>g</sub>-Kurvenschar für die Härtung des Modellklebstoffs auf gebeizter AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche

Die Iso-T<sub>g</sub>-Linien zeigen im Bereich höherer T<sub>g</sub>'s, dass die Reaktion auf der gebeizten Oberfläche langsamer verläuft als auf der entfetteten Oberfläche.

Eine Begründung hierfür ist, dass die Reaktion im mittleren Teil des Reaktionbereiches auf der gebeizten Oberfläche schneller verläuft. Dies äußert sich durch den steileren Anstieg der einzelnen Iso-T<sub>g</sub>-Linien auf der gebeizten Oberfläche in diesem Reaktionsbereich, und das Polymere wird früher in einen Zustand überführt, in dem die Reaktion schon wesentlich gehemmt vorliegt. Dadurch wird zum Reaktionsende hin mehr Zeit benötigt, um eine bestimmte T<sub>g</sub> zu erreichen. Dies bedeutet außerdem, dass unterschiedliche Vernetzungsreaktionen vorliegen können. Die berechnete Iso-T<sub>g</sub>-Kurvenschar für die Reaktion auf der anodisierten Oberfläche zeigt ein Reaktionsverhalten, das zwischen dem Reaktionsverhalten auf entfetteter und gebeizter Oberfläche einzugliedern ist, wobei eine stärkere Übereinstimmung mit der gebeizten Oberfläche vorliegt. Wie schon durch die höhere Aktivierungsenergie



gezeigt, verläuft die Reaktion auf anodisierter Oberfläche langsamer als auf der gebeizten Oberfläche, jedoch wesentlich schneller als auf der entfetteten. Ein Erklärungsansatz wird nach der Besprechung der in Abbildung 4.2-14 dargestellten Verglasungskurven gegeben.

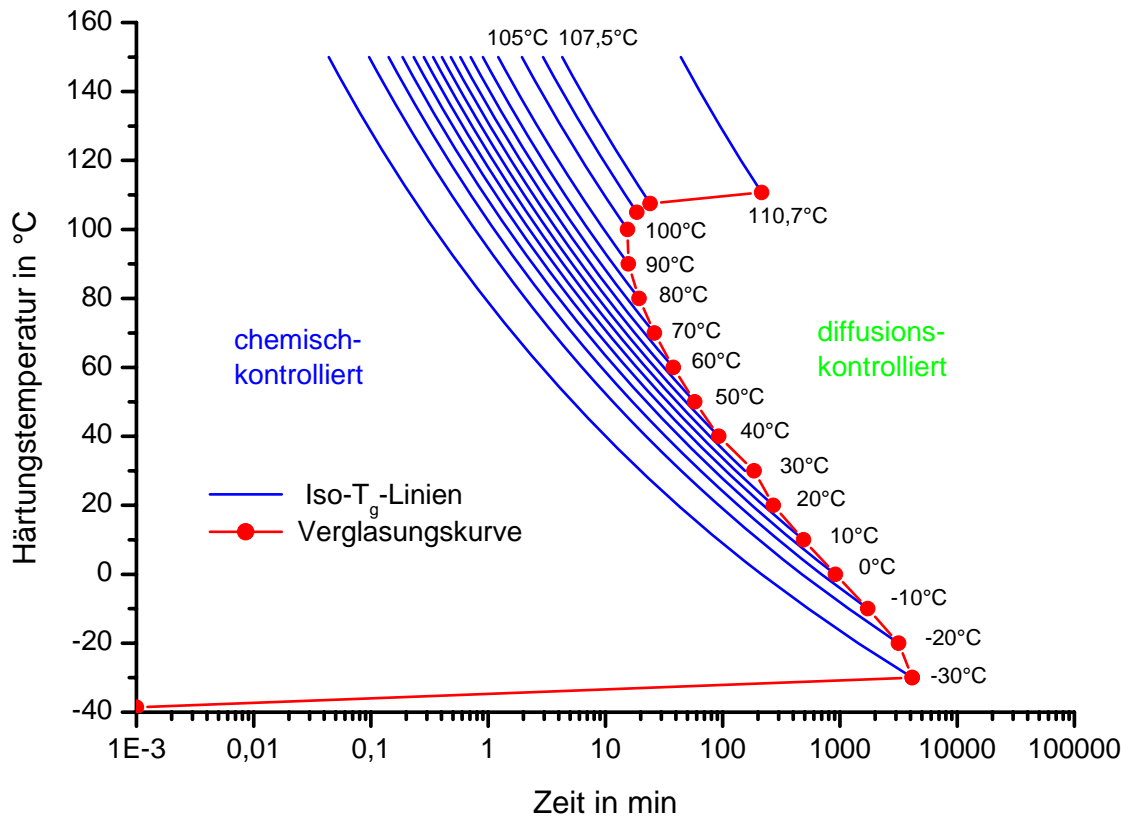


Abbildung 4.2-13: Iso-T<sub>g</sub>-Kurvenschar für die Härtung des Modellklebstoffs auf anodisierter AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche

Die Verglasungskurven der Härtungsreaktion für die Oberflächenzustände zeigen zwei Effekte, die in den Iso-T<sub>g</sub>-Diagrammen nicht einfach zu erkennen sind (siehe Abbildung 4.2-14).

Im Bereich der Härtungstemperaturen von 20 °C bis 40 °C zeigen die Verglasungskurven unabhängig von der Vorbehandlung einen leichten Knick in ihrem Verlauf, der mit kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit ein größeres Temperaturintervall einnimmt. In dieser Temperaturregion schmelzen die kristallinen Anteile der Harzkomponente. Liegt nun eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit vor, ist auch die freigesetzte Reaktionswärme pro Zeiteinheit größer. Hieraus resultiert wiederum, aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Polymeren, eine höhere

Wärmetönung in der Polymermatrix, die wahrscheinlich anteilig für den schneller verlaufenden Schmelzprozess der Harzkomponente verantwortlich ist.

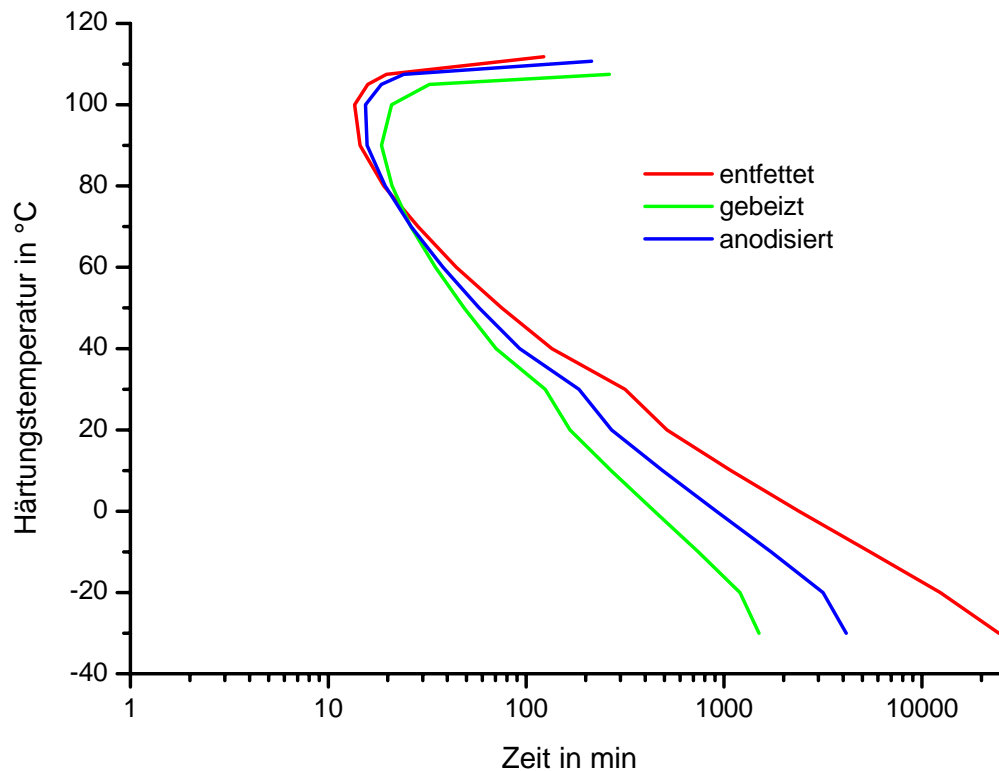


Abbildung 4.2-14: Vergleich der Verglasungskurven für die Oberflächenvorbereitungen

Weiterhin zeigt die Abbildung mit zunehmender Härtungstemperatur eine Annäherung der Kurven. Dies bedeutet eine schnellere Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Klebstoffhärtung auf der gebeizten bzw. eine länger andauernde Zunahme der Reaktion auf der entfetteten Oberfläche. Bei der Härtungstemperatur 70 °C schneiden sich die Verglasungskurven. Die anfänglich langsamere Härtungsgeschwindigkeit auf der entfetteten Oberfläche ist nun höher als auf den anderen betrachteten Oberflächen. Somit folgt eine Aufteilung der Härtungstemperaturen in drei Bereiche.

1. Bereich: Härtungstemperaturen  $T < 70 \text{ °C}$
2. Bereich: Härtungstemperatur  $T = 70 \text{ °C}$
3. Bereich: Härtungstemperaturen  $T > 70 \text{ °C}$ .

Im Weiteren wird zunächst auf den ersten Temperaturbereich eingegangen, da hier der Einfluss der Oberflächenhydroxide auf die Härtungsgeschwindigkeit des Klebstoffs dominant ist.

Aufgrund der Oberflächenhydroxide wird auf der gebeizten Oberfläche pro Zeiteinheit die größte Monomermenge umgesetzt. Diese Annahme wird durch die Sekundärionen-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS), die eine Tiefenprofilmessung verschiedener Elemente oder Elementverbindungen des Substrates ermöglicht, bestätigt. Die SNMS-Analysen der verschiedenen Oberflächen zeigen nach der Normierung  $I(\text{OH})/I(\text{Al})$  eine sehr niedrige Hydroxidkonzentration auf der entfetteten Oberfläche, eine hohe Hydroxidkonzentration mit enger Verteilung auf der gebeizten Oberfläche und eine ebenfalls hohe Hydroxidkonzentration, aber mit breiter Verteilung, auf der anodisierten Oberfläche (siehe Abbildung 4.2-15). Weiterhin ist die Hydroxidkonzentration in Oberflächennähe auf gebeiztem Aluminium höher als auf anodisiertem Aluminium. Dies erklärt die niedrigere Aktivierungsenergie für die Reaktion.

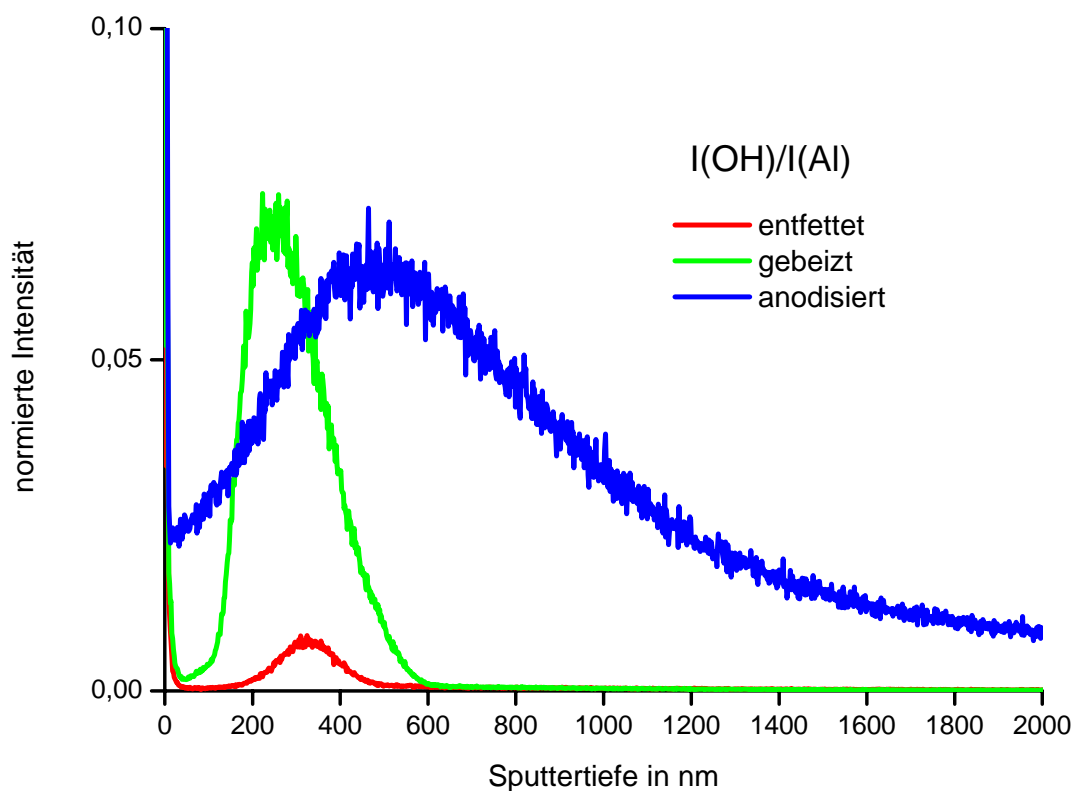


Abbildung 4.2-15: Vergleich der normierten Hydroxidintensitäten aus SNMS-Messungen

Der zweite Bereich beschreibt die Härtungstemperatur, bei der der Einfluss der Oberflächenhydroxide vollständig verschwunden ist und der Katalysatoreinfluss während der Reaktion gebildeter sekundärer Alkohole dominant ist.

Im dritten Bereich der Härtungstemperaturen wird das Reaktionsverhalten schon nach kurzen Härtungszeiten von der Beweglichkeit der Moleküle beherrscht, da hier nach kurzer Zeit schon eine große Zahl an Präpolymeren und/oder Vernetzungspunkten aufgebaut worden sind, ohne dass hierbei der Klebstoff schon in den Glaszustand übergegangen ist. Es liegt zwar eine Einschränkung der Molekülbeweglichkeit vor, die aber so gering ist, dass die Reaktion noch nicht diffusionskontrolliert verläuft.

#### *4.2.2 Dynamisches Experiment*

Die isothermen DSC-Experimente zeigen, dass durch sie die Härtungskinetik eines aminhärtenden Epoxidklebstoffs in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Substratoberfläche beschrieben werden kann.

Im Laufe der isothermen Untersuchungen für die kinetischen Betrachtungen musste eine große Anzahl an DSC-Messungen durchgeführt werden. Darum wird in diesem Teil der Arbeit überprüft, inwieweit die isothermen DSC-Experimente durch dynamische DSC-Versuche für die kinetischen Betrachtungen ersetzt werden können und die daraus resultierenden kinetischen Ansätze adäquate Ergebnisse liefern. Bei Übereinstimmung der kinetischen Modelle würde durch Ersetzen der isothermen Versuche durch dynamische Versuche außerdem die Probenzahl stark minimiert.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den isotherm und dynamisch durchgeführten Experimenten sind die Zustände, die der Klebstoff, wie in Kapitel 3.2 vorgestellt, während der Härtung durchläuft. Im isothermen Versuch erreicht der Klebstoff nach einer gewissen Härtungszeit bei einer Härtungstemperatur den Verglasungszustand. Im dynamischen DSC-Versuch wird der Verglasungszustand während der Polymerisation nicht erreicht, da die momentane Härtungstemperatur immer größer als die momentan erreichte Glasübergangstemperatur ist, solange die Heizrate im DSC-Versuch hoch genug gewählt wird.

Die Klebstoffeinwaage betrug auch in dieser Versuchsreihe 10 mg. Der wesentliche Unterschied zu den isothermen Messungen ist, dass hier die DSC-Messungen bei 25 °C gestartet und direkt auf 200 °C aufgeheizt wird.

Für die kinetischen Betrachtungen aus dynamischen DSC-Experimenten werden Informationen über die Reaktionsenthalpie und über die Lage der Wendepunkttemperatur  $T_{\max}$  in Abhängigkeit von der Heizrate benötigt.

Abbildung 4.2-16 zeigt die DSC-Kurven für die Klebstoffhärtung mit verschiedenen Heizraten. Die Lage von  $T_{\max}$  verschiebt sich mit kleinerer Heizrate zu niedrigeren Temperaturen, wobei sich aber die Flächen unter den Kurven (= Reaktionsenthalpie) nicht signifikant voneinander unterscheiden. Eine Ausnahme bildet hierbei die Messung mit der Heizrate  $\beta = 2$  K/min.

Die Kenntnis der oben erwähnten Größen erlaubt nun im ersten Schritt die Bestimmung der Aktivierungsenergie durch Anwendung der Arrheniusgleichung und der Annahme, dass es sich um eine einstufige Reaktion mit der Reaktionsordnung  $n = 1$  handelt.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie aus der Arrheniusgleichung und alle weiteren kinetischen Betrachtungen wurden mit der Thermokinetik-Software der Firma Netzsch Gerätebau durchgeführt<sup>93</sup>.

Wie Abbildung 4.2-17 zu entnehmen ist, beträgt die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Reaktion auf der anodisierten Oberfläche 53 kJ/mol. Die Werte für die Aktivierungsenergien auf den anderen Oberflächen werden später aufgeführt.

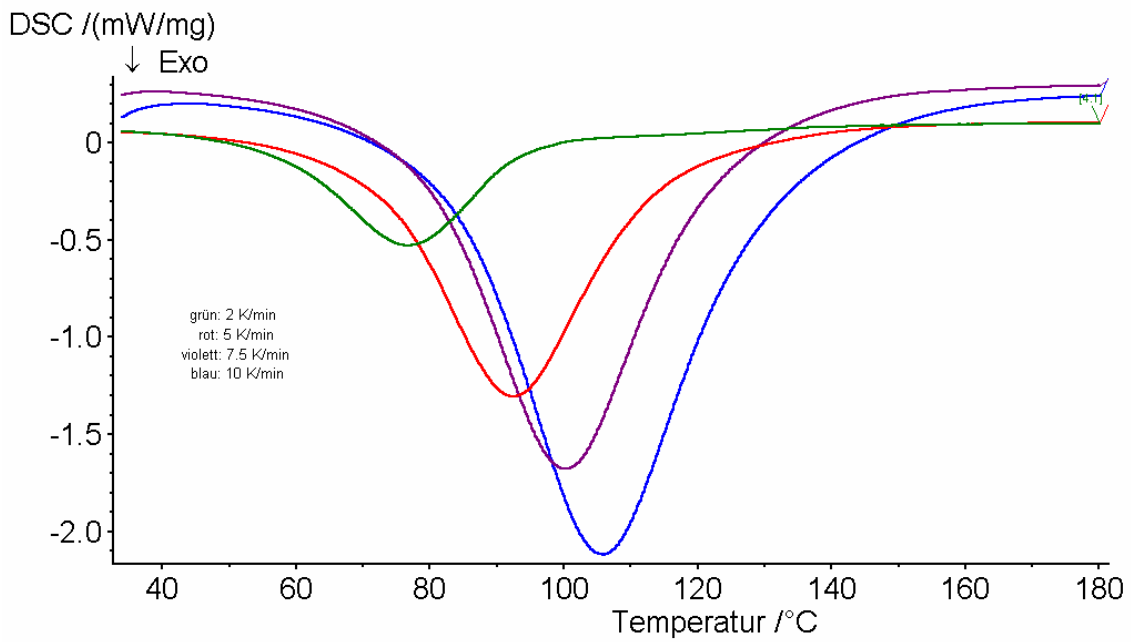


Abbildung 4.2-16: Vergleich der Klebstoffhärtung auf anodisierter Oberfläche mit verschiedenen Heizraten

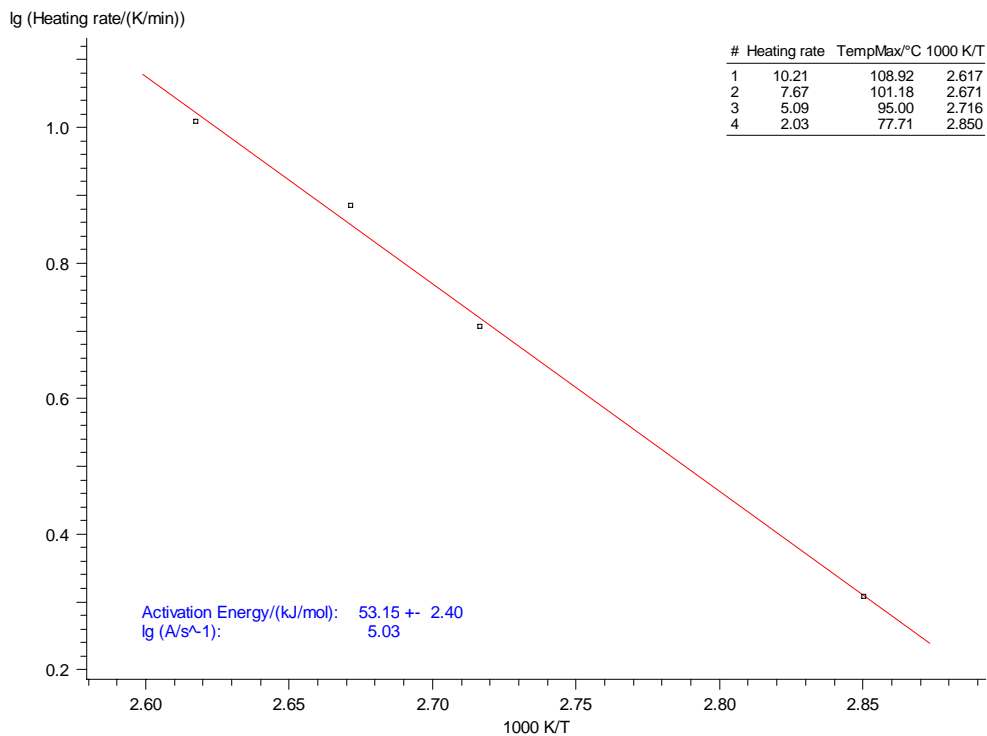


Abbildung 4.2-17: Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Härtung auf anodisierter Oberfläche

Bei der Härtungsreaktion handelt es sich nicht wie angenommen um eine einstufige, sondern um eine mindestens zweistufige Reaktion. Nachstehend sind die physikalischen und chemischen Ereignisse, die während der Klebstoffhärtung auftreten können, aufgeführt:

1. Schmelzen der Harzkomponente (nur beim Vorliegen von Kristallen)
2. Additionsreaktion von Epoxid mit primärem Amin zum sekundären Amin
3. Additionsreaktion von Epoxid mit sekundärem Amin zum tertiären Amin

Zunächst wurde die Nichtlineare Regression für eine zweistufige Reaktion ohne Berücksichtigung des Schmelzens der Harzkomponente durchgeführt, da vor den Experimenten das Harz aufgeschmolzen wurde und somit keine Kristalle vorlagen. Weiterhin wurde angenommen, dass es sich bei der ersten Reaktionsstufe um eine autokatalysierte Reaktion  $n$ -ter Ordnung und bei der zweiten Reaktionsstufe um eine Reaktion  $n$ -ter Ordnung ohne Autokatalyse handelt. Das Ergebnis des Iterationsverfahrens ist in Abbildung 4.2-18 wiedergegeben, wobei die durchgezogenen Linien das Ergebnis der Iteration und die einzelnen Messpunkte die experimentell ermittelten Werte darstellen.

Die Kurven zeigen, dass zwischen Experiment und Regressionsanalyse eine gute Übereinstimmung vorliegt, die sich auch im Korrelationskoeffizient mit einem Wert von 0.999 ausdrückt. Die Korrelation zwischen experimentellen Werten und Regressionsanalyse für die Härtung auf der entfetteten und gebeizten Aluminiumoberfläche zeigen analoge Übereinstimmungen. Aus den Betrachtungen folgt, dass die Reaktion zweistufig ist, wobei die erste Reaktionsstufe mit einer Autokatalyse  $n$ -ter Ordnung vorliegt.

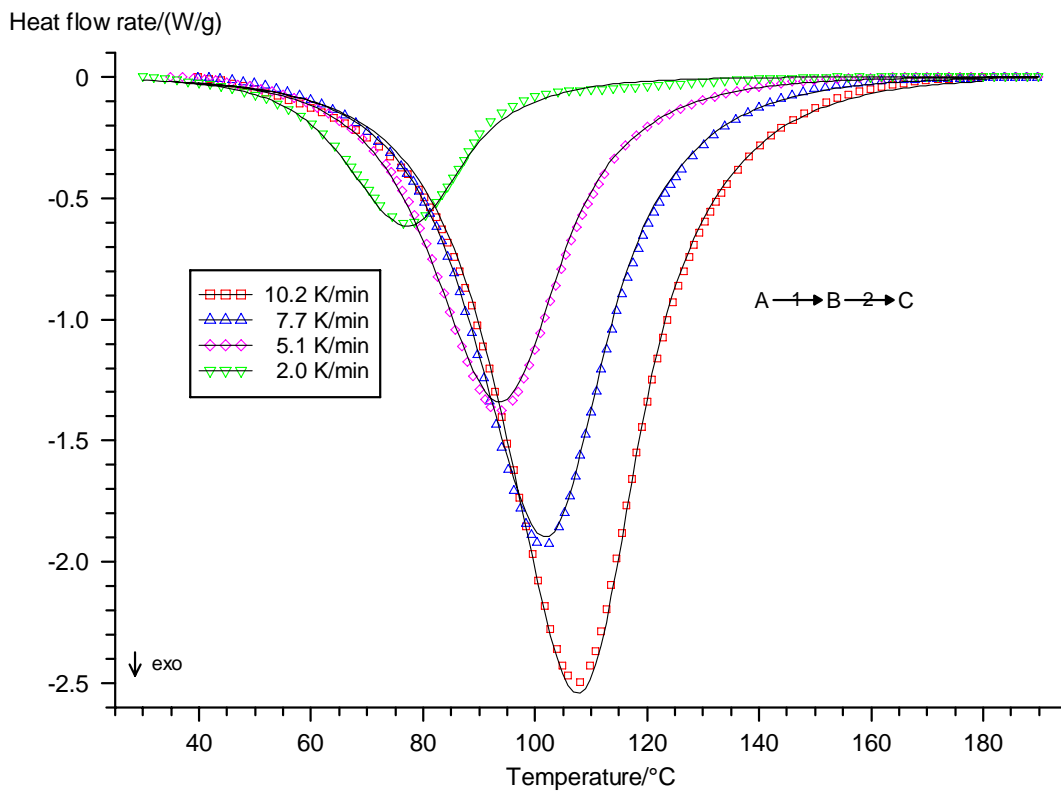


Abbildung 4.2-18: Nichtlineare Regressionsanalyse für die Härtung auf der anodisierte Oberfläche

Der Vergleich der nach verschiedenen kinetischen Ansätzen ermittelten Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung ist in Abbildung 4.2-19 wiedergegeben. Im Diagramm bezeichnet isotherm die Aktivierungsenergie aus den isothermen DSC-Experimenten, Arrhenius den einfachen Ansatz aus den dynamischen DSC-Experimenten und NLR Ea1 die Aktivierungsenergie des ersten Reaktionsschritts und NLR Ea2 die Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionsschritts aus der Regressionsanalyse.



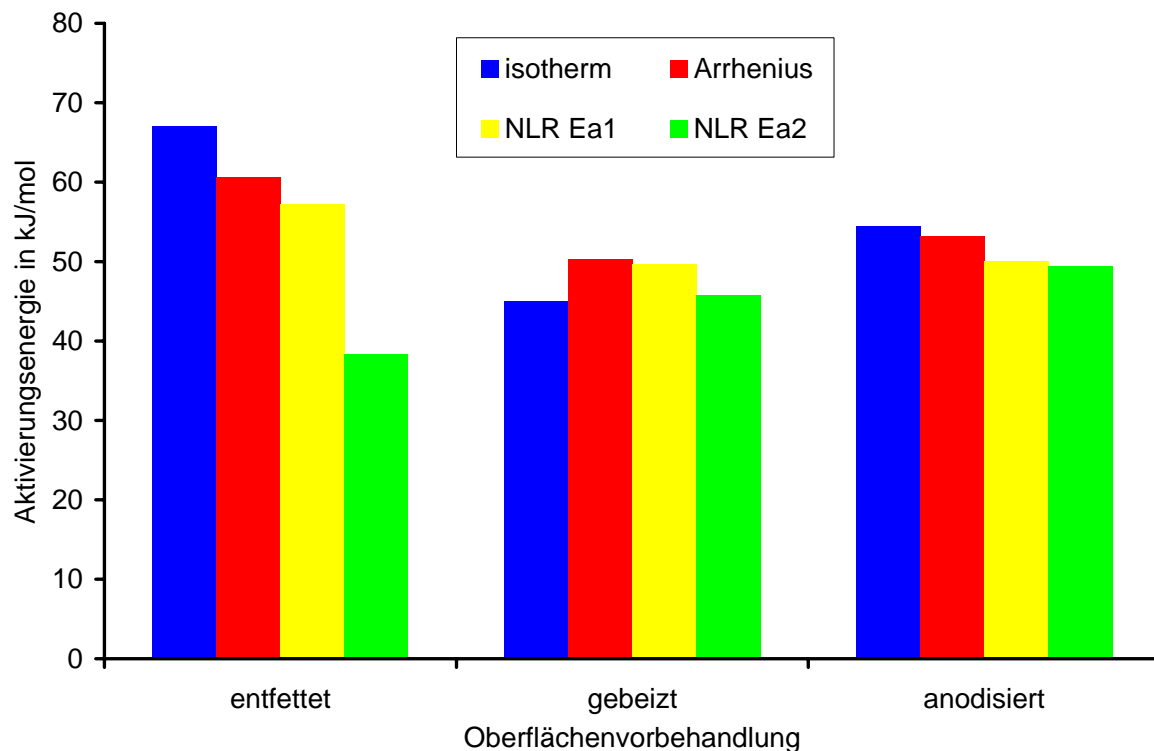


Abbildung 4.2-19: Vergleich der nach verschiedenen kinetischen Verfahren ermittelten Aktivierungsenergien

Das Diagramm zeigt zwar niedrigere Werte für die Aktivierungsenergie auf der entfetteten Oberfläche nach den dynamischen Messungen im Vergleich zum isothermen Experiment und etwas höhere Werte für die Reaktion auf der gebeizten bzw. anodisierten Oberfläche, aber die Unterschiede in den Aktivierungsenergien für die verschiedenen Oberflächen sind immer noch signifikant. Auffällig ist außerdem die niedrigere Aktivierungsenergie NLR Ea2 der Klebstoffhärtung auf der entfetteten Oberfläche gegenüber den Aktivierungsenergien NLR Ea2 der Härtung auf den beiden anderen Oberflächen. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in der insgesamt langsameren Reaktion des Klebstoffs auf der entfetteten Oberfläche begründet. Zu Beginn der zweiten Reaktionsstufe ist die Diffusionskontrolle der Reaktion noch geringer bzw. es liegt noch eine größere Beweglichkeit der Monomere vor als auf den anderen Oberflächen. Somit wird für diese Reaktionsstufe eine geringere Aktivierungsenergie benötigt.

Die verschiedenen angewendeten kinetischen Modelle zeigen für die Härtung der Modellverbindung auf den unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen die gleichen Differenzen in der Aktivierungsenergie. Es stellt sich aber heraus, dass das auf den

isothermen Messungen basierende kinetische Modell eine etwas größere Empfindlichkeit aufweist, die aber nicht den wesentlich höheren experimentellen Aufwand rechtfertigen wird.

Weiterhin zeigen die DSC-Experimente zwar eine deutliche Abhängigkeit der Härtungskinetik von der Oberflächenvorbehandlung auf, doch es besteht nicht die Möglichkeit, insbesondere im isothermen Experiment, die entstehende Polymerstruktur des Klebstoffs zu beschreiben.

Im nächsten Abschnitt werden deswegen DMA-Versuche vorgestellt, in denen versucht wird, nach bestimmten Härtungszeiten und -temperaturen den entstandenen Netzwerkzustand zu beschreiben.

### 4.3 Härtung des Klebstoffs auf Oberflächen im DMA-Versuch

Wie in Kapitel 3.2 dargestellt, durchläuft ein aminhärtender Epoxidklebstoff während der Härtung unterschiedliche Zustände vom flüssigen Ausgangszustand bis zum Duromeren im Glaszustand. In diesem Kapitel werden DMA-Versuche vorgestellt, mit denen es möglich sein sollte, entstandene Netzwerke als Funktion der Härtungszeit, -temperatur, der Oberflächenvorbehandlung und der Schichtdicke zu beschreiben.

Die DMA-Versuche werden in Sandwich-Konfiguration durchgeführt, da diese die einzige Möglichkeit darstellt, den Oberflächeneinfluss des Substrates zu betrachten und den Vorteil einer Schichtdickenvariation aufweisen. Als Schichtdicken werden 200  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  starke Klebstoffschichten ausgesucht. Die 200  $\mu\text{m}$  Schicht wird in Anlehnung an die Schichtdicke von Zugscherproben gewählt und die 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, um sich dem Grenzbereich zwischen Substratoberfläche und Klebstoff anzunähern. Als Deformationsmodus wird für die Versuchsreihe die einarmige Biegung gewählt, da nur in diesem Deformationsmodus eine reproduzierbare Einstellung der Schichtdicke mit den Abstandshaltern gewährleistet ist. In Abbildung 4.3-1 ist schematisch der Aufbau einer Aluminium-Klebstoff-Sandwich-Konfiguration wiedergegeben.

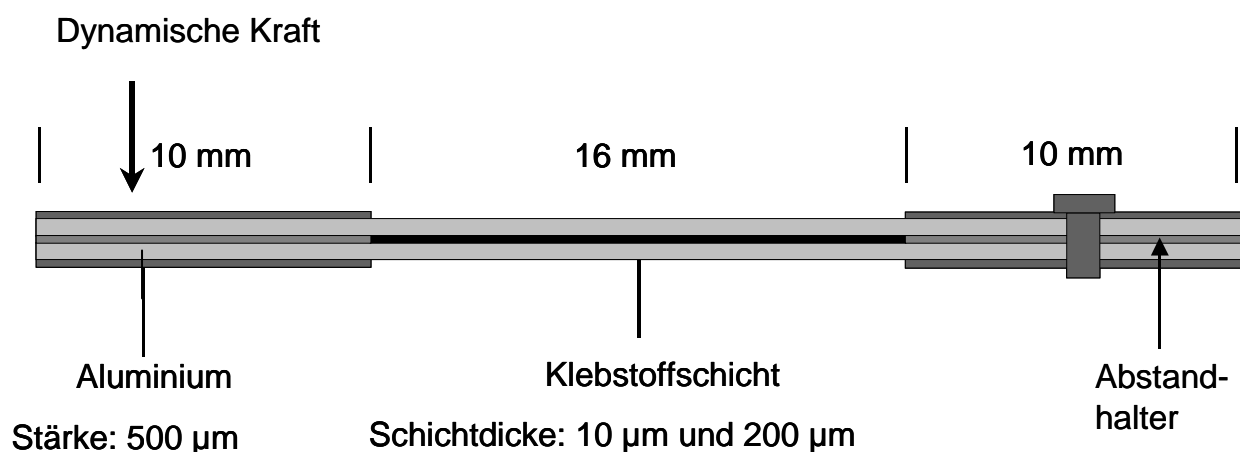


Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung einer DMA-Probe

Zunächst wurde der Klebstoff 24 h isotherm zwischen den Aluminiumplättchen gehärtet und direkt danach dynamisch von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $\beta = 2\text{ K/min}$  aufgeheizt.

Die weiteren Messparameter und die Beschreibung der Probenpräparation sind in Kapitel 7.5 aufgeführt.

#### 4.3.1 Isotherme DMA-Versuche

In Abbildung 4.3-2 sind die DMA-Messungen der Klebstoffhärtung bei 25 °C über 24 h zwischen entfetteten AlMg3-Proben für eine Schichtdicke von 10 µm und 200 µm wiedergegeben. Die roten Kurven beschreiben den Verlauf der Klebstoffhärtung in 200 µm Schichtdicke und die blauen Kurven die Härtung in 10 µm Schichtdicke.

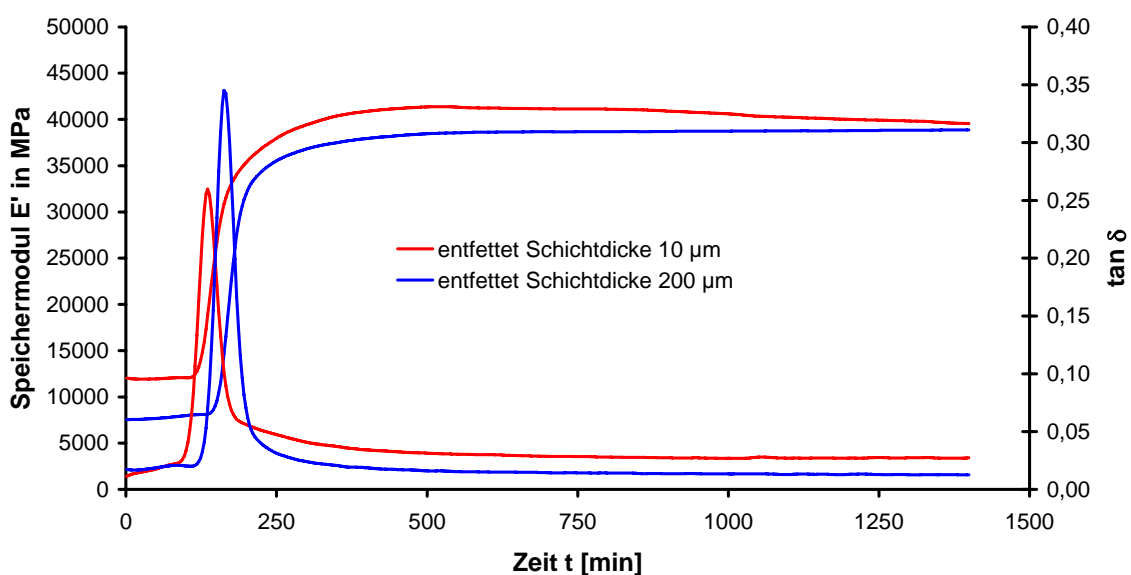


Abbildung 4.3-2: Härtung einer 200 µm und 10 µm Klebstoffschicht zwischen entfettetem AlMg3-Substrat bei 25 °C

Zu Beginn der Messung verläuft die Speichermodulkurve für beide Schichtdicken parallel zur Abszisse. Der Anstieg in der E'-Kurve bzw. in der tan δ-Kurve beginnt für die 10 µm Schichtdicke früher und führt zu höheren E'-Werten, wobei aber der Maximalwert des Verlustfaktors niedriger liegt. Auffällig ist bei der gezeigten Messung ein geringer Abfall der E'-Kurve für die Probe mit geringerer

Klebschichtdicke. Die weitere Beschreibung der Messkurven erfolgt exemplarisch für die 200  $\mu\text{m}$  Klebschicht. Nach 153 min (extrapolierte Onsetzeit) steigt die  $E'$ -Kurve stark an und nach einer Reaktionszeit von 198 min (extrapolierte Endsetzeit) beginnt sie wiederum flacher zu verlaufen, bis mit längeren Reaktionszeiten nur noch ein minimaler Anstieg des Speichermoduls vorliegt.

Der Verlauf der  $\tan \delta$ -Kurve ist zunächst parallel zur Abszisse, steigt ab einer extrapolierten Härtungszeit von 125 min an und durchläuft bei  $t = 165$  min sein Maximum. Nach  $t = 210$  min verläuft die Kurve wiederum parallel zur Abszisse. Die Betrachtung der Speichermodul- sowie der  $\tan \delta$ -Kurve kann zur Beschreibung der unterschiedlichen Polymerzustände verwendet werden.

In Abbildung 4.3-3 ist eine Modellvorstellung für die auftretenden Polymerstrukturen während des isothermen Härtungsverlaufs wiedergegeben.

Direkt nach dem Vermischen liegt der Klebstoff niedrigviskos vor und es werden zunächst Oligomere gebildet, die wiederum zu linearen Makromolekülen weiter reagieren, ohne dass direkt eine Weiterreaktion der gebildeten sekundären zu tertiären Aminen vorliegt.

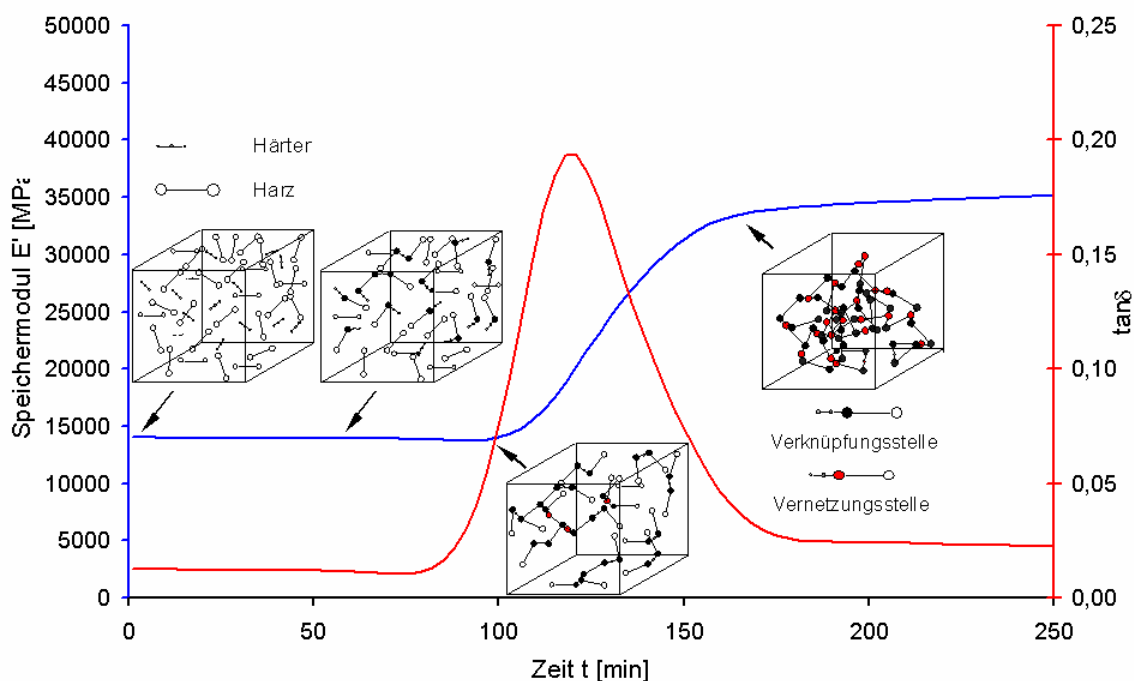


Abbildung 4.3-3: Modellvorstellung der Vernetzungsreaktion während der isothermen Härtung

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Additionsreaktion zunächst zu linearen Makromolekülen führen, ist groß, da aufgrund der höheren Nucleophilie der primären Amine gegenüber derjenigen der sekundären Amine dieser Schritt in diesem Reaktionsstadium bevorzugt wird.

Der Beginn des Anstiegs in der  $E'$ -Kurve bzw. in der  $\tan \delta$ -Kurve kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Die erste Ursache beruht auf Bildung von ersten Quervernetzungen, wodurch das Polymere von dem Sol- in den Gelzustand überführt wird und somit einen Anstieg von  $E'$  initiiert.

Die zweite Ursache für den Kurvenanstieg ist in der Bildung sehr langer linearer Makromoleküle entweder durch Verschlaufungen untereinander oder in der Bildung ausgeprägter Wasserstoffbrückenbindungen zu sehen. Beide Effekte führen zu einer starken physikalischen Vernetzung und tragen ebenfalls zu einem Anstieg von  $E'$  bei. Eine Aussage darüber, welche der beiden Ursachen für den Beginn des Anstiegs der Speichermodul-Kurve dominant ist, kann momentan noch nicht gemacht werden.

In Abbildung 4.3-4 sind die  $\tan \delta$ -Maximawerte der Klebstoffhärtung für die beiden Schichtdicken in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung bei Raumtemperatur aufgeführt. Das Diagramm zeigt eine schnellere Härtung des Klebstoffs in der dünnen Schicht und tendenziell wird auch die Abhängigkeit der Härtungskinetik von der Oberflächenvorbehandlung deutlicher als für die dicke Schicht, für die kein Unterschied in der Härtungszeit zu beobachten ist.

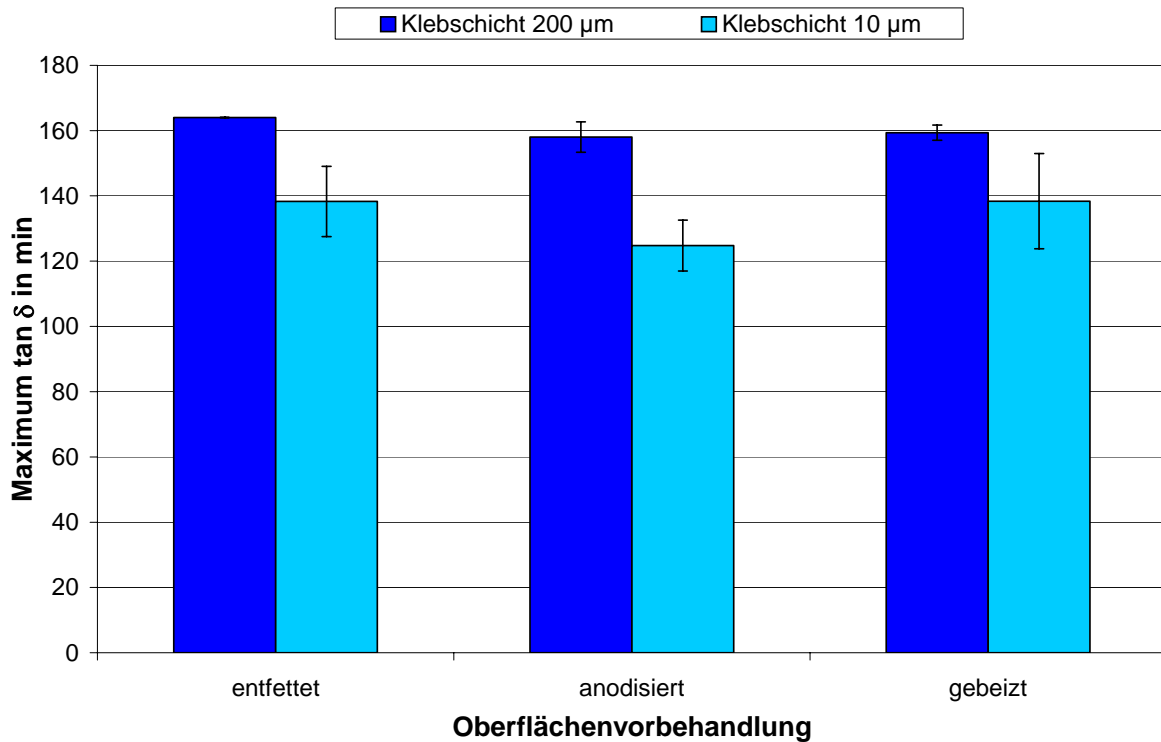


Abbildung 4.3-4: Vergleich der Klebstoffhärtung für unterschiedliche Schichtdicken auf den verschieden vorbehandelten AlMg3-Oberflächen bei 25 °C

Die Härtung des Klebstoffs bei 50 °C für die beiden Schichtdicken und den Oberflächenvorbehandlungen in Abbildung 4.3-5 zeigen analoge Tendenzen wie für die Raumtemperaturhärtung. Allgemein ist die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der höheren Aktivierungstemperatur größer als bei der Raumtemperaturhärtung. Während für die Schichtdicke 200  $\mu\text{m}$  bei der Raumtemperaturhärtung keine Unterschiede auftreten, ist hier eine signifikante Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung zu sehen. Die Reaktion verläuft auf der anodisierten Oberfläche langsamer als auf den anderen Oberflächen, aber in der dünneren Klebschicht tendenziell wiederum am Schnellsten. Die Reaktion des Klebstoffs auf der gebeizten Oberfläche zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Schichtdicke.

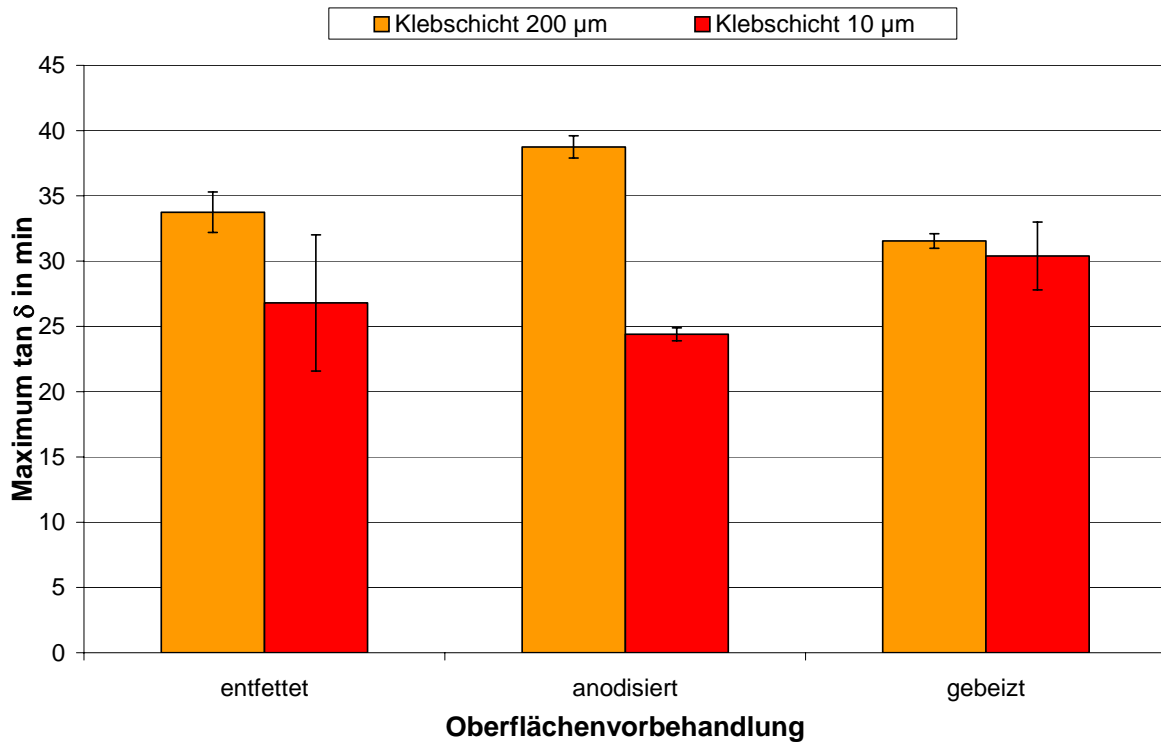


Abbildung 4.3-5: Vergleich der Klebstoffhärtung für unterschiedliche Schichtdicken auf den verschiedenen vorbehandelten AlMg3-Oberflächen bei 50 °C

Überraschend ist, dass die Härtung des Klebstoffs im DMA-Experiment auf der anodisierten Oberfläche tendenziell schneller verläuft als auf der gebeizten Oberfläche. Alleinige Ausnahme ist die Härtung des Klebstoffs bei 50 °C und einer Schichtdicke von 200 μm. Dieses Ergebnis erscheint zunächst konträr zu den vorgestellten kinetischen Ergebnissen aus den DSC-Versuchen. Werden aber nachstehende Unterschiede zwischen den Messmethoden, wie in Tabelle 4.3-1 aufgeführt, berücksichtigt, kann dieses Verhalten erklärt werden. Die einzelnen Punkte sind in der Tabelle nach steigender Priorität geordnet. Die höchste Priorität hat Punkt vier, da die Zeit bis zum Start der Messungen nach der Härterzugabe zum Harz bei der DMA aus applikatorischen Gründen wesentlich länger dauert. Dies hat zur Folge, dass schon eine minimale Oligomerbildung bis zum Start der Messung vorliegt. Die zweithöchste Priorität hat Punkt drei, da bei den DMA-Messungen im Gegensatz zu den DSC-Untersuchungen beide Oberflächen der Substratoberfläche entsprechen, während bei den DSC-Messungen nur eine Substratoberfläche die Härtung beeinflusst. Die andere Oberfläche bildet bei den DSC-Versuchen die Inertgasatmosphäre.

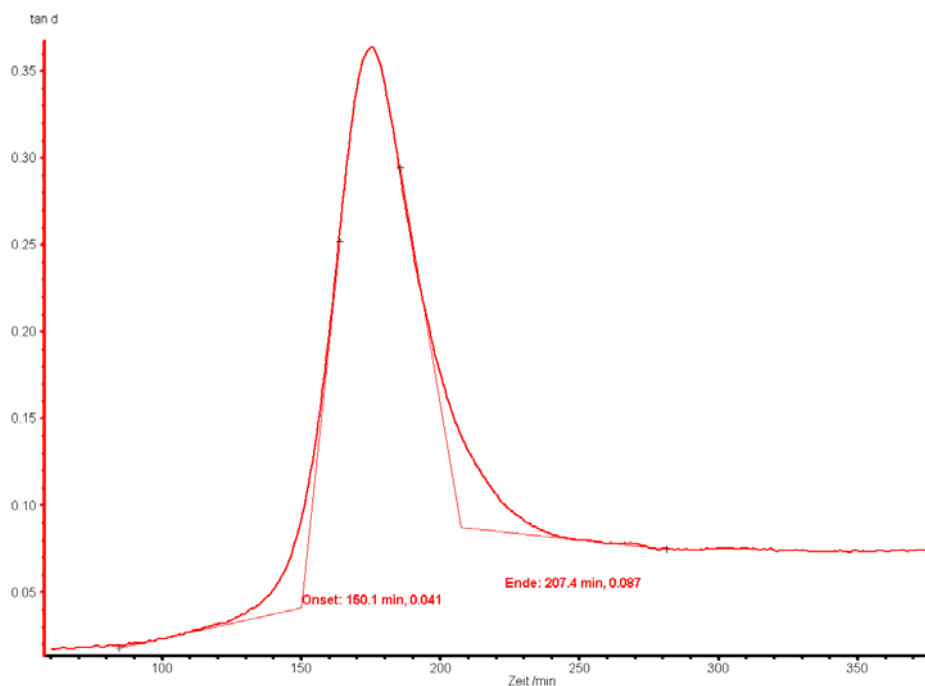


	DSC	DMA
1.	statisch	dynamisch
2.	Keine Kraft mit Frequenzüberlagerung	Kraft mit Frequenz- überlagerung
3.	Offene Klebung	Geschlossene Klebung
4.	Zeit bis zum Start der Messung 5 min	Zeit bis zum Start der Messung 15 min

Tabelle 4.3-1: Unterschiede zwischen den Messmethoden DSC und DMA

Die Punkte eins und zwei haben die niedrigste Priorität, wobei aber bisher noch nicht geklärt ist, inwiefern sich dynamische frequenzabhängige Belastungen auf die Härtung eines Reaktionsklebstoffs auswirken können.

Wie oben beschrieben beginnt bei Erreichen des extrapolierten Onsets des Verlustfaktors die Quervernetzung des Klebstoffs und der extrapolierte Endset des Verlustfaktors beschreibt den Übergang der Reaktion von chemisch kontrollierten in den diffusionskontrollierten Teil der Reaktion. Im Folgenden wurde, wie in Abbildung 4.3-6 gezeigt, die Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen Endset und Onset bestimmt, um eventuelle Unterschiede im Quervernetzungsverhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Oberflächenvorbereitung zu erkennen.

Abbildung 4.3-6: Ermittlung von  $\Delta t = t_{\text{end}} - t_{\text{on}}$

In Abbildung 4.3-7 sind die  $t_{\text{end}}-t_{\text{on}}$ -Werte für die einzelnen Klebstoffhärtungen aufgeführt. Die  $\Delta t$ -Werte zeigen zwar eine Abhängigkeit von der Härtungstemperatur, aber sie sind unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung und der Schichtdicke für eine Härtungstemperatur.

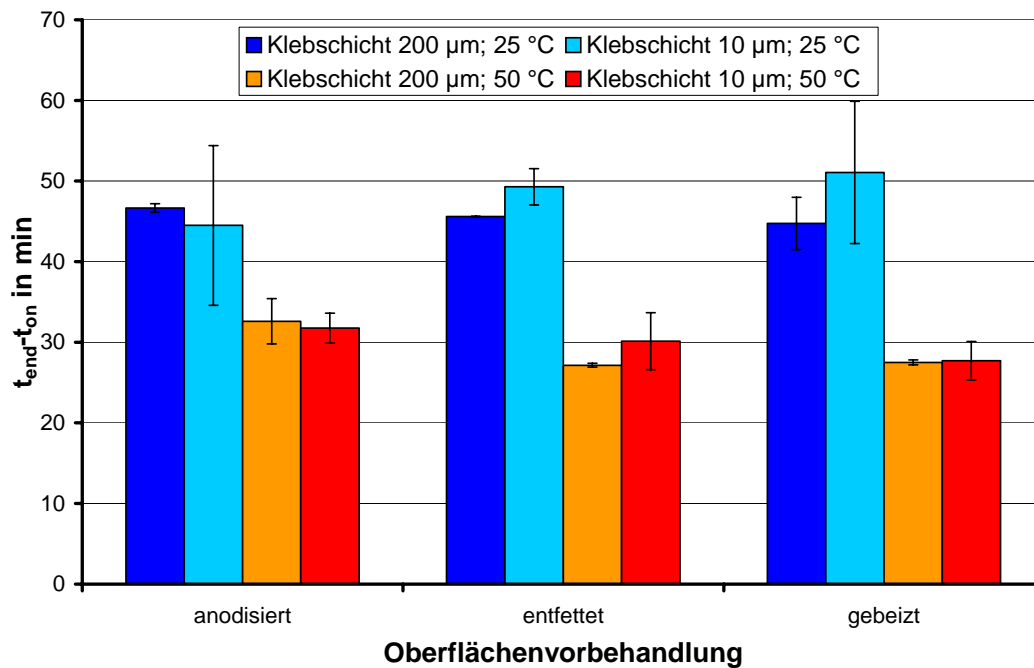


Abbildung 4.3-7: Vergleich von  $\Delta t = t_{\text{end}}-t_{\text{on}}$  als Funktion von T, d und OV

Dieser Effekt kann erstens durch die beginnende Gelbildung des Polymeren und der daraus resultierenden Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Einschränkung der Molekülbeweglichkeit erklärt werden. Zweitens ist zum Startpunkt der Vernetzung, unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung, die Konzentration an sekundären Alkoholen in dem Klebstoff ungefähr gleich. Drittens wird die Reaktion in diesem Härtungsstadium nicht mehr dominant von den Oberflächenhydroxiden katalysiert, sondern sie ist von der Konzentration der gebildeten sekundären Alkoholen abhängig, und somit liegt, unabhängig von der Substratoberfläche und Schichtdicke, die gleiche Härtungskinetik vor. Diese Ergebnisse stimmen mit dem beschriebenen kinetischen Modell aus Kapitel 4.2.2 überein.

Unter diesen Annahmen erklärt sich, warum  $\Delta t$  unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung und der Schichtdicke ist. Weiterhin wird hierdurch das

Modell für die oben aufgeführten Polymerzustände des Klebstoffs während der isothermen Härtung bestätigt.

Im folgendem Abschnitt wird auf die weiterführenden dynamischen DMA-Versuche zur Beschreibung der entstandenen Netzwerkstrukturen eingegangen.

#### 4.3.2 Dynamische DMA-Versuche

Die dynamischen DMA-Messungen schließen sich direkt an die isothermen Messungen an, ohne dass die Proben zwischendurch aus der Halterung entfernt werden. Nach definiertem Abkühlen auf  $-100\text{ °C}$  werden die Proben mit  $2\text{ K/min}$  auf  $220\text{ °C}$  erwärmt. Im ersten Teil des Abschnitts werden die DMA-Versuche vorgestellt und deren Reproduzierbarkeit diskutiert, während im zweiten Teil auf die entstandenen Vernetzungsstrukturen eingegangen wird.

In Abbildung 4.3-8 ist der Einfluss der Schichtdicke auf den Polymerzustand nach der isothermen Härtung bei  $25\text{ °C}$  für die entfetteten Proben dargestellt.

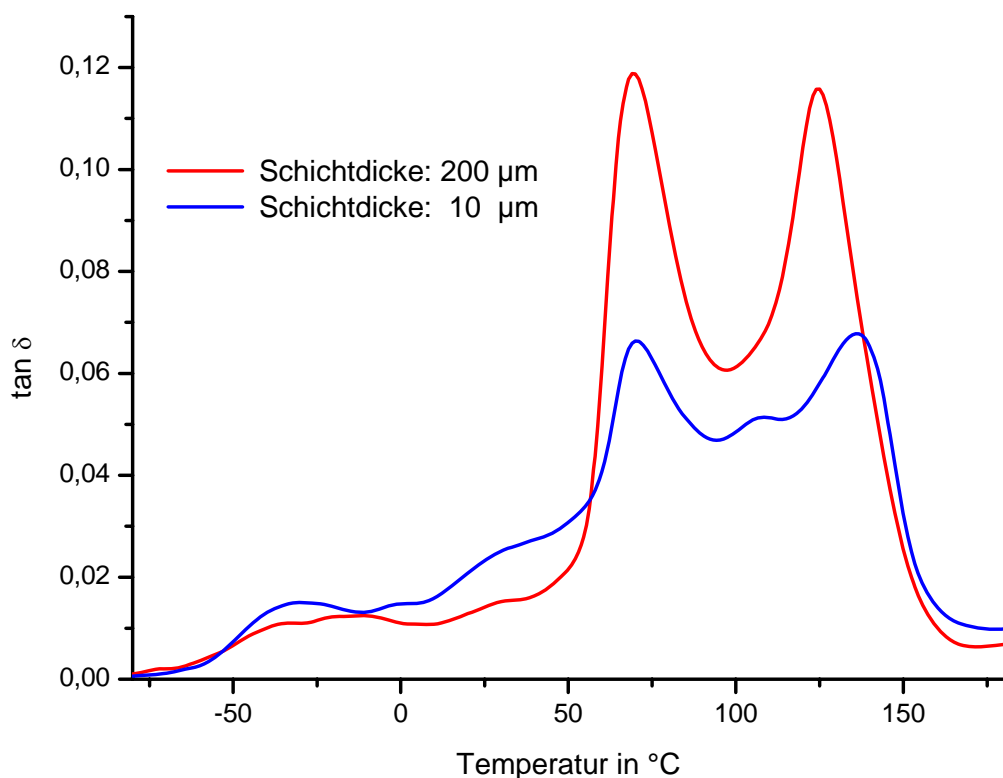


Abbildung 4.3-8: Vergleich des Polymerzustandes nach 24 h Härtung bei RT für zwei Schichtdicken für die entfetteten Proben

Die  $\tan \delta$ -Kurve für die Klebstoffhärtung in 200  $\mu\text{m}$  Schichtdicke weist nur ansatzweise auf die  $\beta$ -Relaxation des Klebstoffs hin und sie zeigt weiterhin vor der  $T_g$  der isothermen Härtung bei 69 °C zwei Nebenmaxima bei -13 °C und 30 °C auf.

Die  $T_g$  des Epoxidharzsystems nach der Nachhärtung liegt bei 125 °C. Im Vergleich dazu ist in der  $\tan \delta$ -Kurve für die Probe mit 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke im Bereich der Nebenrelaxation ein ausgeprägtes Nebenmaximum bei -30 °C zu sehen, und im weiteren Verlauf der Messkurve sind zwei weitere Maxima bei 0 °C und 27 °C zu erkennen. Die Glasübergangstemperatur für die isotherme Härtung liegt bei 70 °C und die  $T_g$  nach der Nachhärtung bei 136 °C und es tritt noch ein kleines Maximum bei 107 °C auf.

Auffällig sind weiterhin die wesentlich höheren Maximalwerte von  $\tan \delta$  für die Probe mit 200  $\mu\text{m}$  Schichtdicke gegenüber der Probe mit 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, was für ein wesentlich besseres mechanisches Dämpfungsverhalten spricht.

Die bisher aufgeführten Messungen zeigen, dass generell eine Unterscheidung zwischen dem Polymerzustand in Abhängigkeit von der Schichtdicke möglich ist. Jedoch tritt in der Versuchsreihe das Problem einer guten Reproduzierbarkeit der Messungen auf. Als Extrembeispiele für auftretende Ungenauigkeiten in den Messungen sind in Abbildung 4.3-9 die Verläufe der  $\tan \delta$ -Kurve für gebeizte Proben mit einer Klebstoffschichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  und in Abbildung 4.3-10 für die Schichtdicke 10  $\mu\text{m}$  aufgeführt.

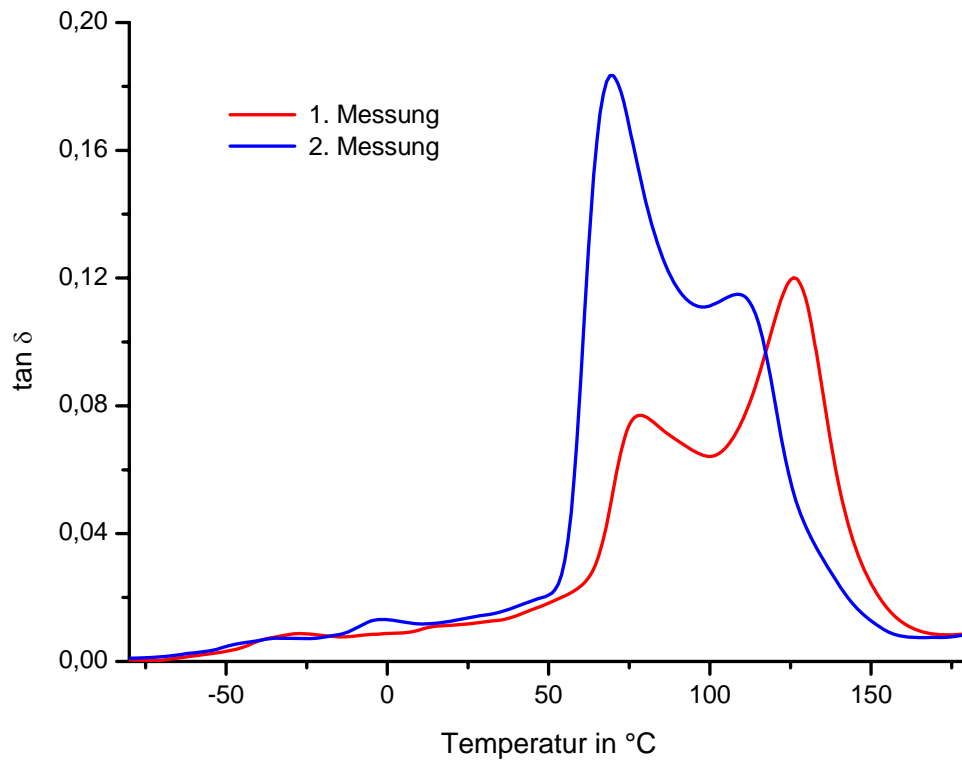


Abbildung 4.3-9: Vergleich der DMA-Messungen auf gebeizter Oberfläche und 200 µm Schichtdicke

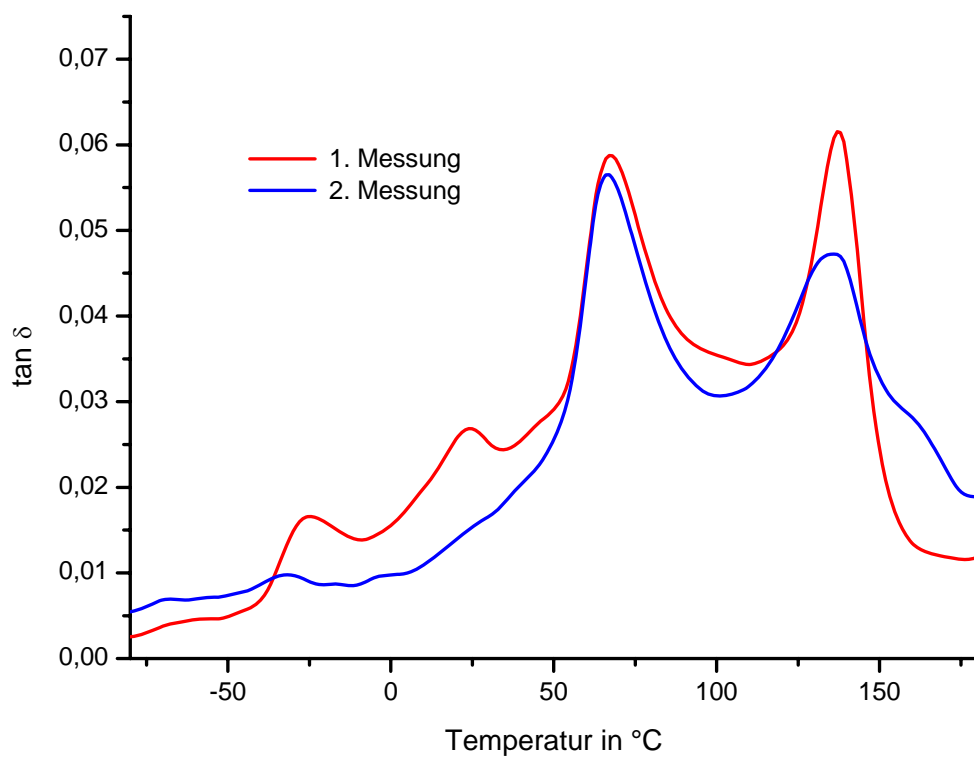


Abbildung 4.3-10: Vergleich der DMA-Messungen auf gebeizter Oberfläche und 10 µm Schichtdicke

Bevor auf die Interpretation der Sandwichproben eingegangen wird, muss zunächst auf die DMA-Messung des Bulk-Polymeren nach der isothermen Härtung bei 25 °C über 24 h als Referenz eingegangen werden. In Abbildung 4.3-11 sind die Messkurven für  $E'$  und  $\tan \delta$  aufgeführt. Für einen besseren Vergleich mit den Sandwich-Proben ist der Bereich des Verlustfaktors nur bis zu Werten von 0.2 dargestellt. Der Verlauf der  $E'$ -Kurve zeigt im Tieftemperaturbereich eine langsame Abnahme des Speichermoduls und im Bereich der  $\alpha$ -Relaxation innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls eine starke Abnahme. Nach dem Übergang in den entropie-elastischen Bereich steigen die  $E'$ -Modulwerte wiederum minimal aufgrund der Nachhärtung an und fallen im Bereich der  $\alpha$ -Relaxation der Nachvernetzung wiederum ab. Die  $\tan \delta$ -Kurve weist im Temperaturbereich von -80 °C bis -30 °C ein Nebenmaximum auf, das der  $\beta$ -Relaxation zugeordnet wird. Diesem Nebenmaximum schließt sich direkt ein weiteres Maximum im Temperaturintervall von -30 °C bis 15 °C an, das wahrscheinlich auf minimal vernetzte Domänen oder linearen Makromolekülen beruht.

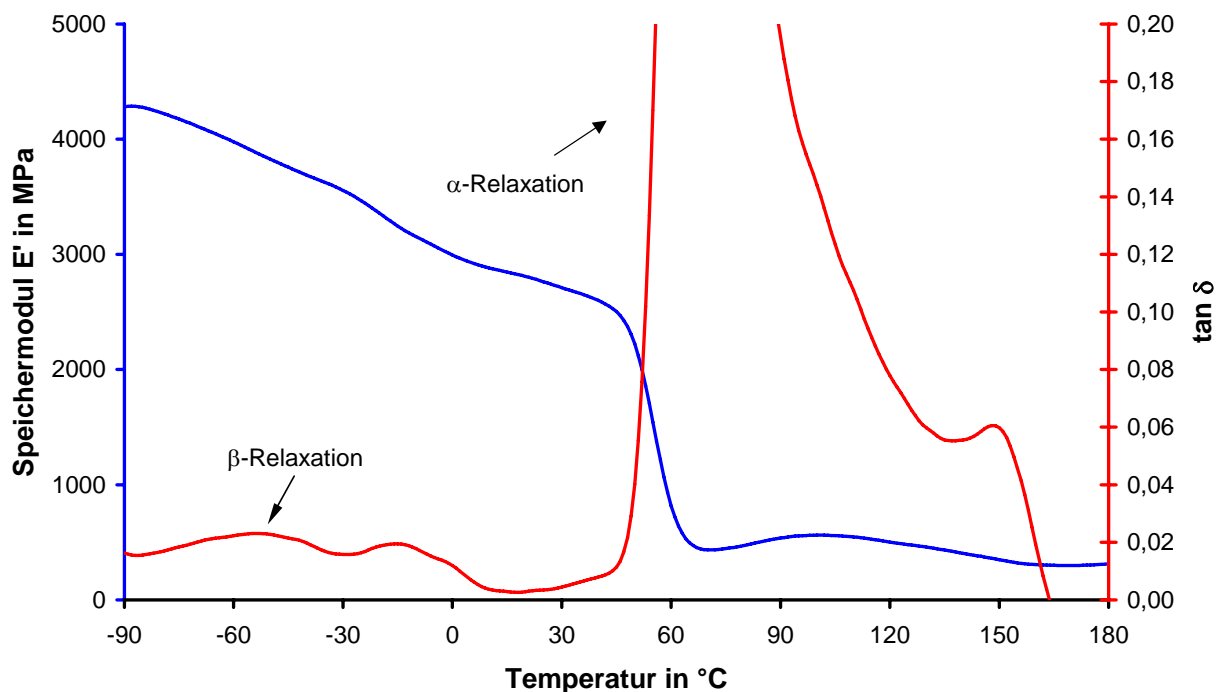


Abbildung 4.3-11: DMA-Messung des Bulk-Polymeren nach isothermer Härtung bei 25 °C für 24 h

Das Maximum der Hauptrelaxation nach dem isothermen Härten liegt bei 75 °C und das Maximum der Nachvernetzung liegt bei ungewöhnlich hohen 151 °C. Für die weiteren Betrachtungen der gebildeten Netzwerkstrukturen ist in Abbildung 4.3-12 nochmals der dynamische DMA-Versuch für eine Klebstoffprobe zwischen entfettetem Aluminium nach 24 h Härtung und einer Schichtdicke von 10 µm bei Raumtemperatur wiedergegeben. Der Verlauf der  $\tan \delta$ -Kurve zeigt im Gegensatz zum Verlauf der  $\tan \delta$ -Kurve des Bulkpolymeren nach dem Durchlaufen der  $\beta$ -Relaxation kein Absinken auf die Basis, sondern es ist ein stetiger Anstieg mit verschiedenen Maxima zu beobachten. Der Verlauf der  $\tan \delta$ -Kurve lässt sich in drei Bereiche einteilen. Der Bereich (1) beschreibt den Netzwerkzustand des Klebstoffs nach der isothermen Härtung bis zur Hauptglasübergangstemperatur. Der sich anschließende Bereich (2) wird von der Nachhärtung des Klebstoffs dominiert, da er sich im entropie-elastischen Bereich befindet und so Reaktionen zwischen den noch nicht verbrauchten Monomeren möglich sind.

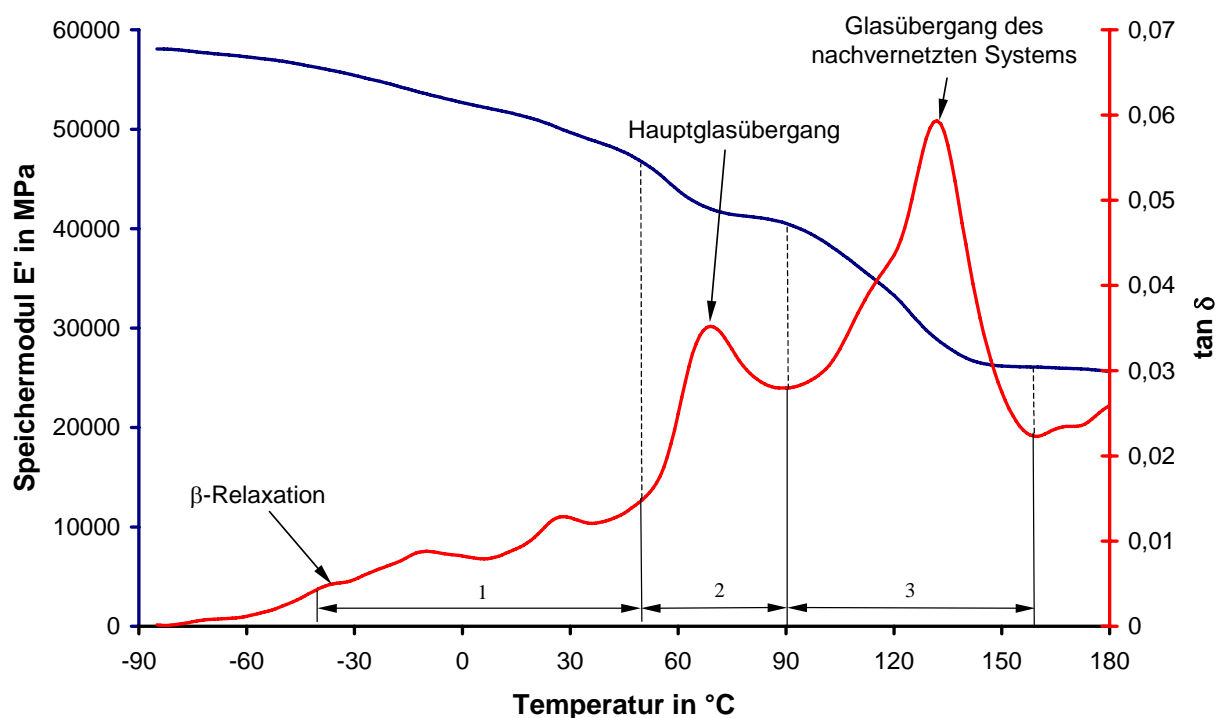


Abbildung 4.3-12: Dynamische DMA-Messung für eine Klebstoffprobe zwischen entfettetem Aluminium und einer Schichtdicke von 10 µm nach 24 h Härtung bei RT

Der dritte Bereich kann der Glasübergangstemperatur des nun vollständig gehärteten Systems zugeordnet werden, wobei aber, wegen der auftretenden Schulter im

Kurvenverlauf, keine exakte Differenzierung zwischen Ende der Nachhärtung und Beginn des Erweichens des vollständig gehärteten Klebstoffs möglich ist.

Für die Beschreibung des Netzwerkzustands nach der isothermen Härtung ist eine genauere Analyse des Bereichs (1) von Interesse. Aus DSC-Messungen ist bekannt, dass das Modellsystem direkt nach dem Vermischen der Klebstoffkomponenten eine  $T_g$  von  $-40\text{ °C}$  aufweist. Die in Abbildung 4.3-12 aufgeführte  $\beta$ -Relaxation mit einem Maximum bei  $-37\text{ °C}$  wird ab ca.  $-26\text{ °C}$  von dem Glasübergangsbereich verschiedener Strukturelemente überlagert. Diese Strukturelemente müssen entweder aus extrem schwach vernetzten Polymerketten oder linearen Makromolekülen bestehen.

Die erste polydisperse Domäne erstreckt sich von  $-26\text{ °C}$  bis  $6\text{ °C}$  mit einem Maximum bei  $-11\text{ °C}$ . Die zweite Domäne wird im Temperaturintervall von  $6\text{ °C}$  bis  $39\text{ °C}$  mit einem Maximum bei  $27\text{ °C}$  beobachtet, während sich die dritte polydisperse Phase von  $39\text{ °C}$  bis zum Übergang in den entropie-elastischen Bereich erstreckt.

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, besteht die Möglichkeit, die Glasübergangstemperatur von amingehärteten Epoxidharzklebstoffen bei Kenntnis der rotationsfähigen Strukturelemente und der Kohäsionsenergie zu berechnen. Umgekehrt besteht wiederum bei Kenntnis der Glasübergangstemperatur die Möglichkeit die Anzahl der rotationsfähigen Strukturelemente zwischen den Vernetzungsstellen durch Umformung von Gleichung 3.2-2 zu ermitteln. Die Umformung der Gleichung führt zu nachstehenden Ausdruck.

Gleichung 4.3-1:

$$\sum_i a_i = A \frac{E_{\text{coh},298\text{K}}}{(T_g - C - K_v)}$$

In Kapitel 3.2.3 wird allgemein die Ermittlung der Konstanten A und C durch lineare Regression für säureanhydrid- und amingehärtete Epoxidharze vorgestellt. Nun besteht die Möglichkeit diese Konstanten nur für Epoxidharze, die mit aliphatischen Diaminen gehärtet werden, zu ermitteln. Dadurch werden die Differenzen zwischen den experimentellen und berechneten  $T_g$ -Werten ohne Berücksichtigung von  $K_v$  für den hochvernetzten Zustand geringer, so dass Gleichung 4.3-1 in



Gleichung 4.3-2: 
$$\sum_i a_i = A \frac{E_{\text{coh},298\text{K}}}{T_g - C}$$

übergeht.

Die Bestimmung von A und C ist in Abbildung 4.3-13 aufgeführt und es folgen nachstehende Werte für die Konstanten:

$$A = 0.01834 \text{ Kmol/J} \pm 0.001 \text{ Kmol/J}$$

$$C = 158 \text{ K} \pm 13 \text{ K}$$

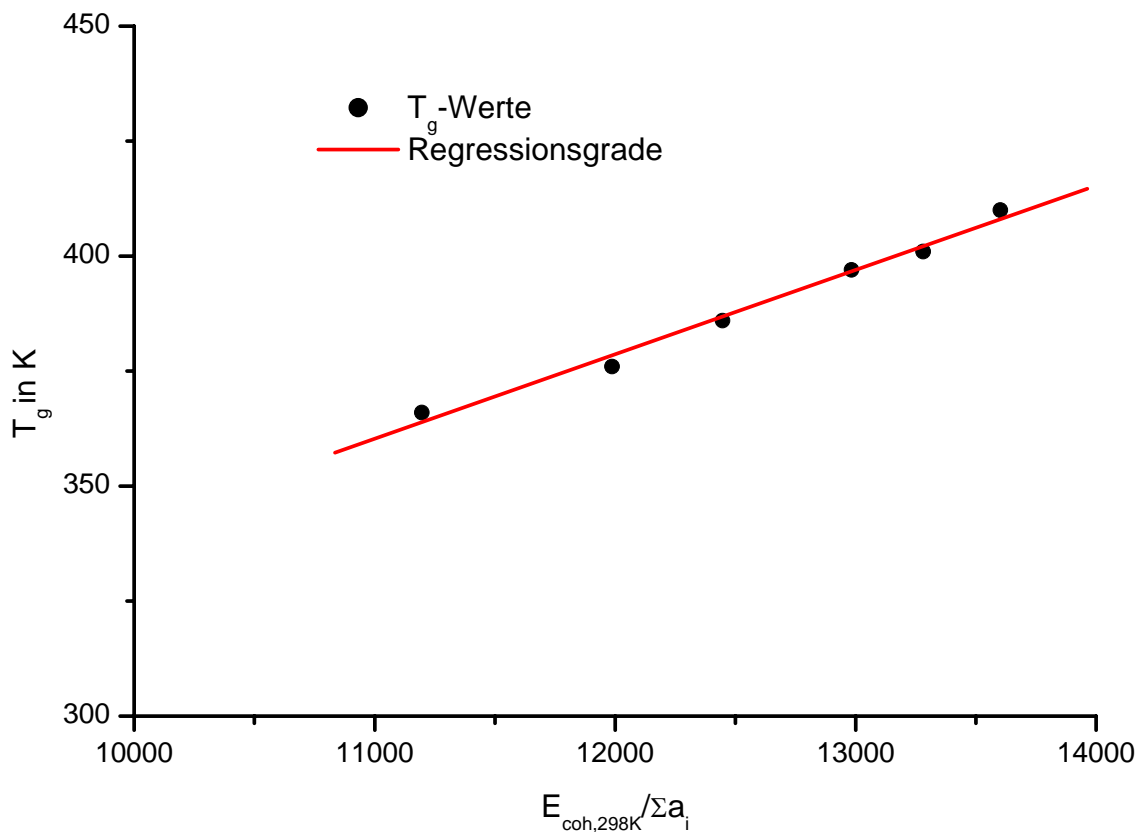


Abbildung 4.3-13: Bestimmung der Konstanten A und C für Epoxidharze mit aliphatischen Diaminen gehärtet

Die Berechnung der rotationsfähigen Strukturelemente ohne Berücksichtigung von  $K_v$  für die auftretenden Maxima in der  $\tan \delta$ -Kurve und die theoretischen Werte für

$$\sum_i a_i = f(T_g)$$

sind in Abbildung 4.3-14 graphisch dargestellt. Deutlich ist der Einfluss der Summe der rotationsfähigen Strukturelemente auf die Lage der Glasübergangstemperatur zu erkennen. Im schwachvernetzten Bereich wirkt sich eine Änderung der Anzahl von rotatorischen Gruppen nur schwach auf eine Änderung der  $T_g$ -Lage aus, während eine geringe Änderung der rotationsfähigen Gruppen im höhervernetzten Zustand sich stark auf die Glasübergangstemperatur auswirkt. Weiterhin ist dem Diagramm zu entnehmen, dass im hochvernetzten Bereich die berechneten Werte aus den DMA-Messungen gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen, aber ab einer  $T_g$  von 340 K größere Differenzen zwischen berechneten und theoretischen Werten auftreten. Diese Differenzen entstehen durch die Vernachlässigung des Terms  $K_v$ , der noch die Anzahl der Atome zwischen den Vernetzungsstellen beinhaltet und für den schwachvernetzten Zustand genau berechnet werden sollte.

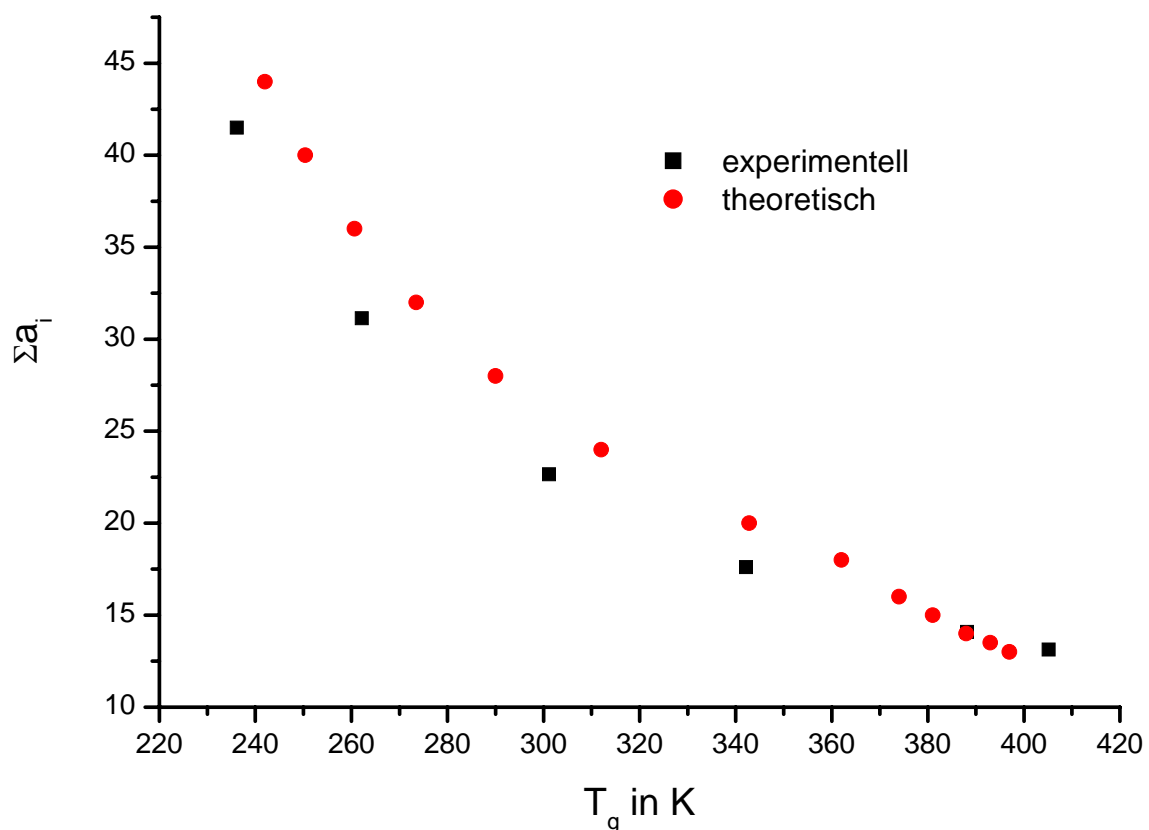


Abbildung 4.3-14: Berechnung der rotationsfähigen Strukturelemente für die auftretenden Maxima in der  $\tan \delta$ -Kurve einer entfetteten Probe nach Härtung bei RT und einer Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$

Weiterhin muß angemerkt werden, dass die theoretischen Werte für die Anzahl der rotatorischen Strukturelemente im Temperaturintervall von 240 K bis 315 K mit dem Kohäsionsenergiewert für die Reaktion von DGEBA mit 1,12-Diaminododecan berechnet werden und somit auch einen Beitrag zu den auftretenden Differenzen liefert, während die höheren  $T_g$ -Werte Literaturstelle 71 entnommen sind.

Nun besteht die Möglichkeit, aus verschiedenen Reaktionsstadien der Härtung von DGEBA mit Diethylentriamin (DETA) modellhaft rotationsfähige Strukturelemente zwischen verschiedenen Vernetzungspunkten zu bestimmen. Diese erlauben anschließend die Berechnung der zugehörigen theoretischen Glasübergangstemperaturen.

In Abbildung 4.3-15 und Abbildung 4.3-16 sind schematisch mögliche Polymerbildungen aus der Reaktion zwischen DGEBA und DETA dargestellt. Jedes DGEBA-Molekül trägt 9 rotatorische Strukturelemente zur Gesamtheit der Rotationsgruppe bei und jedes DETA-Molekül ohne Vernetzungspunkte 7 Rotationsgruppen. Hieraus folgt, dass nur bestimmte Summen rotationsfähiger Strukturelemente in der Polymerstruktur des Klebstoffs vorliegen können.

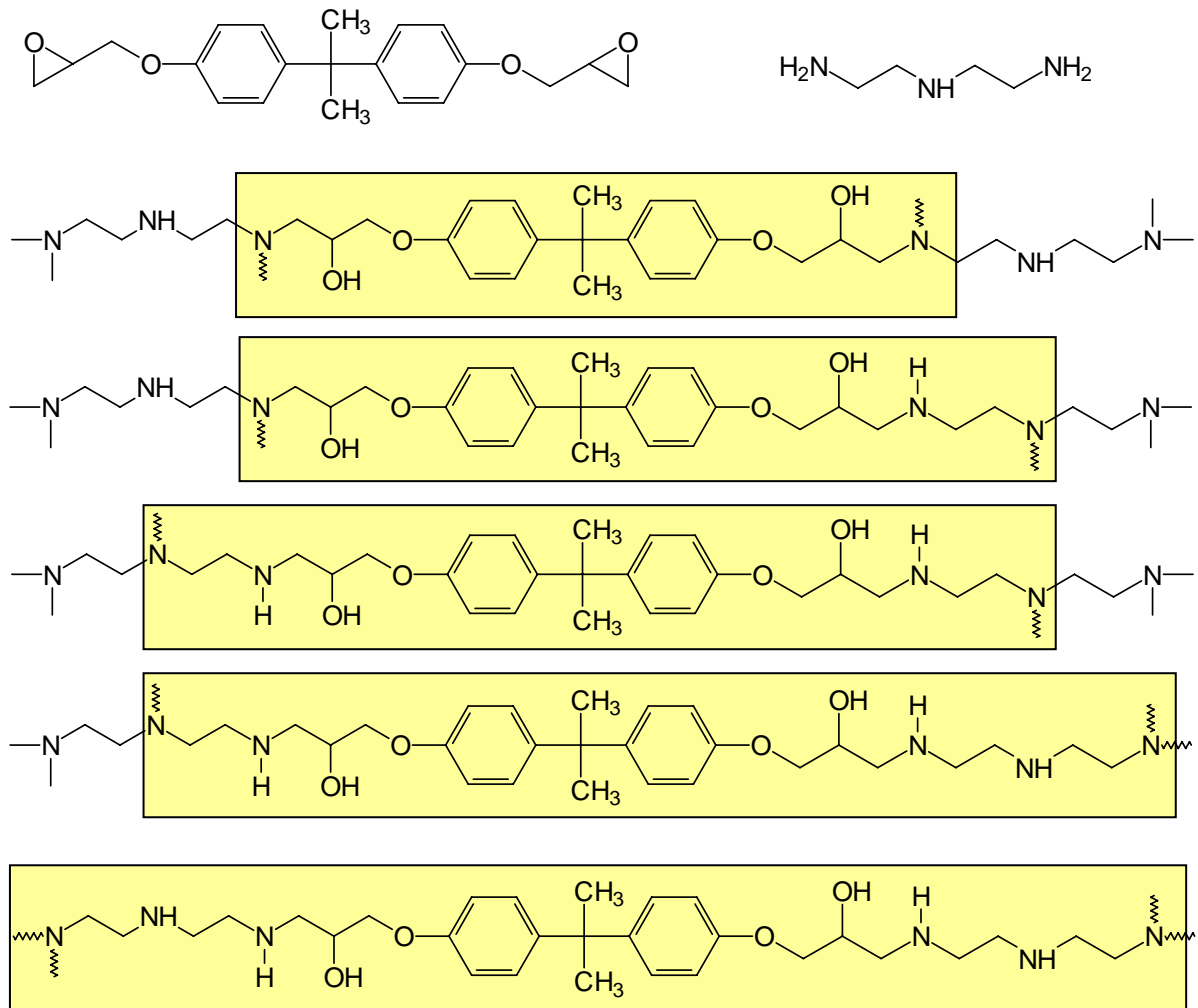


Abbildung 4.3-15: Schematische Darstellung der Reaktion von DGEBA mit DETA zur Bestimmung der rotationsfähigen Strukturelemente im hochvernetzten Bereich mit  $\Sigma a_i = 13, 16, 19, 22$  und  $25$  (von oben nach unten)

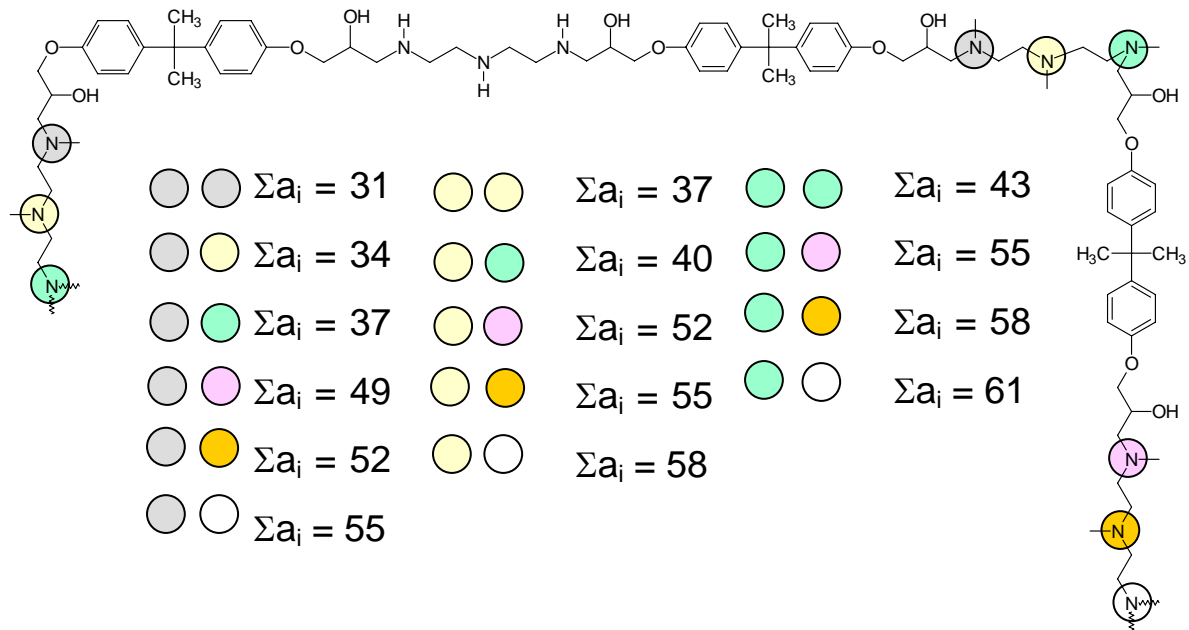


Abbildung 4.3-16: Schematische Darstellung der Reaktion von DGEBA mit DETA zur Bestimmung der rotationsfähigen Strukturelemente im niedrigvernetzten Bereich

Für die Bestimmung der rotationsfähigen Strukturelemente wird zunächst in den  $\tan \delta$ -Kurven der einzelnen DMA-Messungen eine Integration über den Kurvenverlauf bis zum Ende der  $T_g$  der isothermen Härtung durchgeführt. Die Integration beginnt erst bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , da bei dieser Temperatur der Klebstoff im ungehärteten Zustand seine  $T_g$  hat und unter Einbeziehung niedrigerer Temperaturen außerdem die Überlagerung mit der  $\beta$ -Relaxation zu hohen Fehlern führen würde.

Nach der Integration der Einzelkurven für eine Vorbehandlung, eine Temperatur und eine Schichtdicke wird hierfür jeweils eine Mittelwertkurve gebildet. In Abbildung 4.3-17 ist die Vorgehensweise für die Integration und den daraus resultierenden berechneten Strukturelementen aufgeführt. In der Betrachtung ist der Nachvernetzbereich des Klebstoffs ausgeschlossen, da er nur indirekt zur Charakteristik des Klebstoffs nach der isothermen Härtung beiträgt.

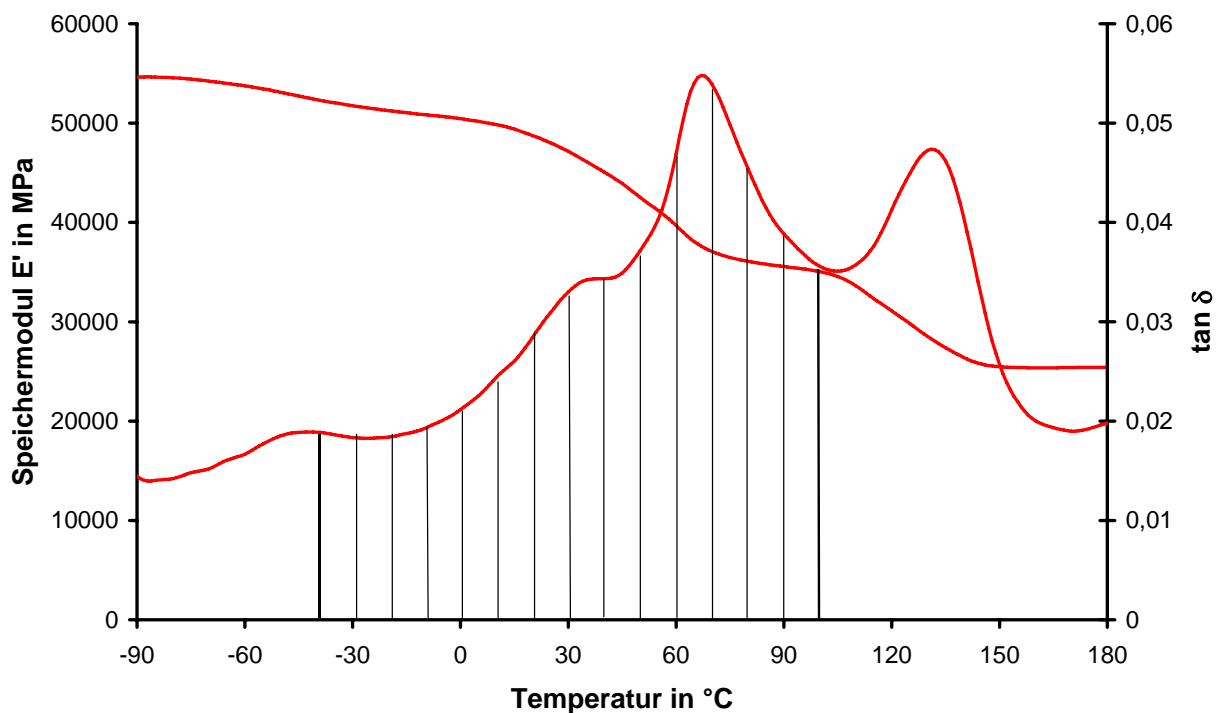


Abbildung 4.3-17: Bestimmung der  $\Delta T$ -Werte für die Integration

Als Referenzzustand ist in Abbildung 4.3-18 zusätzlich die Häufigkeitsverteilung der rotationsfähigen Strukturelemente zwischen zwei Vernetzungspunkten für den Bulk-Klebstoff aufgeführt.

Die Kurvenverläufe der Sandwich-Proben zeigen einen großen Unterschied zu dem Kurvenverlauf der Bulk-Probe. So sind in dem Bulk-Polymeren Strukturelemente höherer Molekularität nur maximal mit einem Prozent vertreten, während die Sandwichproben, unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung des Substrates, Werte in diesem Bereich zwischen drei und fünf Prozent aufweisen. Die prozentuale Häufigkeit im höher vernetzten Bereich zwischen 24 und 17 rotationsfähigen Strukturelementen steigt für die Klebstoffprobe im Gegensatz zu den Sandwich-Proben stark an.

Der Vergleich der Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung weist nur tendenzielle Unterschiede auf, die aufgrund der Standardabweichungen (nicht eingezeichnet) keine signifikanten Unterschiede in der Häufigkeitsverteilung für die einzelnen Oberflächenvorbehandlungen zulässt.

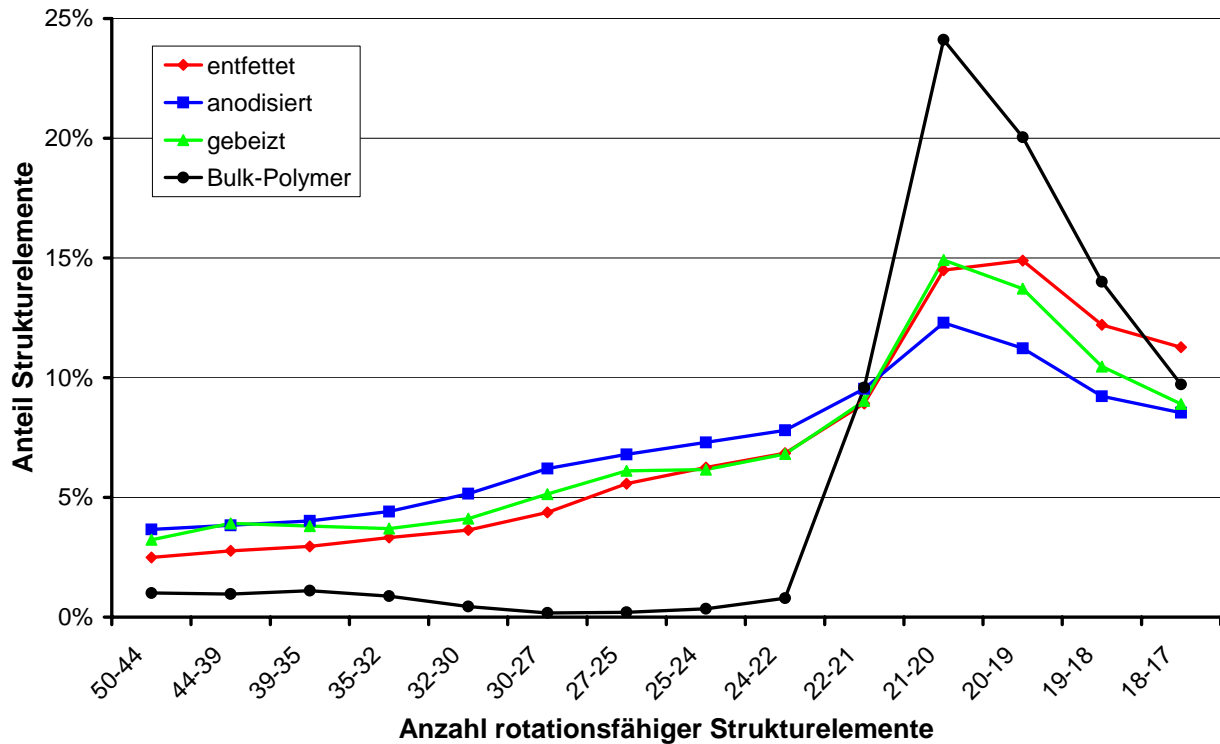
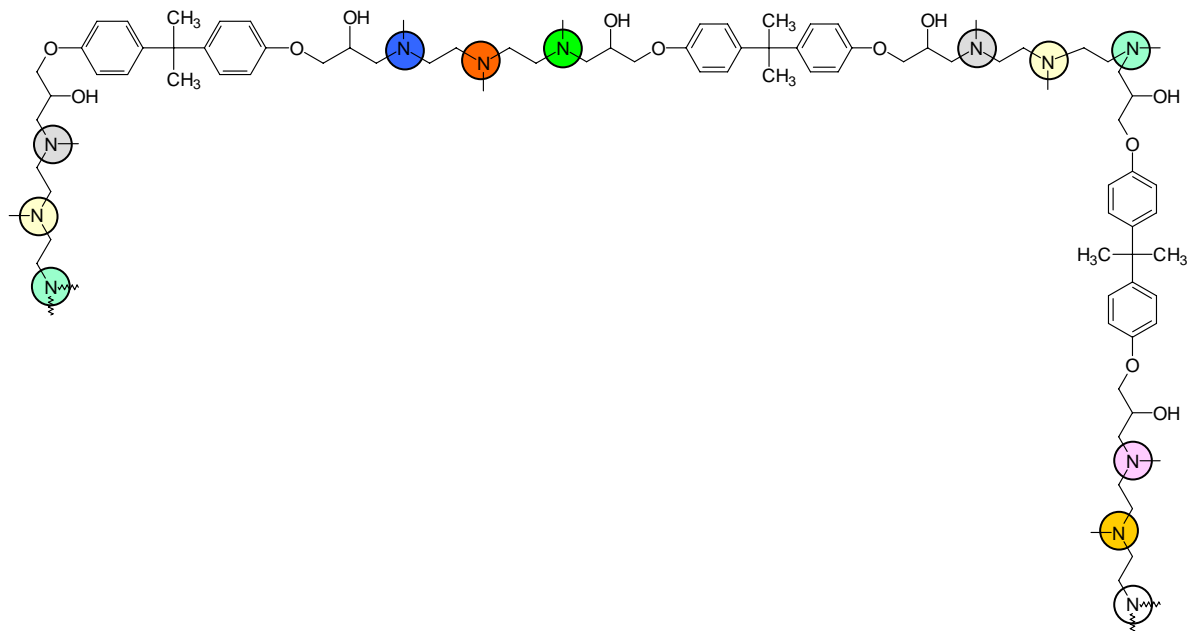


Abbildung 4.3-18: Häufigkeitsverteilung der rotationsfähigen Strukturelemente für eine Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  und Härtungstemperatur von 25  $^{\circ}\text{C}$

Im nächsten Schritt ist es von Interesse, die auf der Abszisse aufgetragenen berechneten rotationsfähigen Strukturelemente real auftretenden Strukturelementen zu zuordnen. Ausgehend von Abbildung 4.3-15 und Abbildung 4.3-16 sind in der nachfolgenden Abbildung die in der Realität vorkommenden rotationsfähigen Strukturelemente zwischen den Vernetzungsstellen aufgeführt. Die Vernetzung der Epoxidmatrix über die sekundären Alkohole wird dabei vernachlässigt, da sie erst bei erhöhten Temperaturen und im basischen Milieu stattfindet.

Der Tabelle in Abbildung 4.3-15 ist zu entnehmen, dass im Bereich niedrigerer Vernetzung die Häufigkeit der unterschiedlichen Strukturelemente für die Sandwich-Proben tendenziell gleich ist, während das Bulk-Polymerer signifikante Unterschiede hierzu aufweist. Im weiteren Bereich der höhervernetzten Strukturen zeigt sich die Problematik, dass dem gewählten Temperaturbereich nicht immer eine bestimmte Anzahl der rotationsfähigen Strukturelemente zugeordnet werden kann. Der Grund hierfür ist, wie oben schon erwähnt, der Wegfall eines DGEBA-Moleküls zwischen den Vernetzungspunkten und den daraus resultierenden geringeren Rotationselementen. Aus diesem Grund werden verschiedene Bereiche dieser

Strukturelemente anderen Bereichen anteilmäßig zugeordnet. In der Tabelle sind die Häufigkeitsanteile für zusammengefasste Bereiche rot dargestellt.



Vernetzungspunkte	$\Sigma a_i$	Häufigkeitsverteilung in Prozent			
		Bulk-Polymer	entfettet	gebeizt	anodisiert
	49	1	2,5	3	4
	43 + 41	1	2,5	3,5	4
	37	1	3	4	4
	34	1	4,5	4	4,5
	31	0,5	6,5	7	8
	25	0,5	13,5	14	18,5
	22	22,5	23,5	23,5	21,5
	19	56	44	41	35,5
	$\Sigma\%$	<b>83,5</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Abbildung 4.3-19: Häufigkeitsverteilung, der in der Realität vorkommenden rotationsfähigen Strukturelemente für 10  $\mu\text{m}$  Schicht und 25°C Härtungstemperatur

Auffällig an den Ergebnissen ist, dass die Häufigkeitsverteilung für das Bulk-Polymer keine 100 Prozent erreicht. Dies liegt daran, dass im Gegensatz zu den anderen Proben noch Strukturelemente geringerer Rotationsfähigkeit vorkommen,



deren Anteil an der Gesamthäufigkeit, wie in Abbildung 4.3-20 dargestellt, insgesamt 16,5 Prozent beträgt.

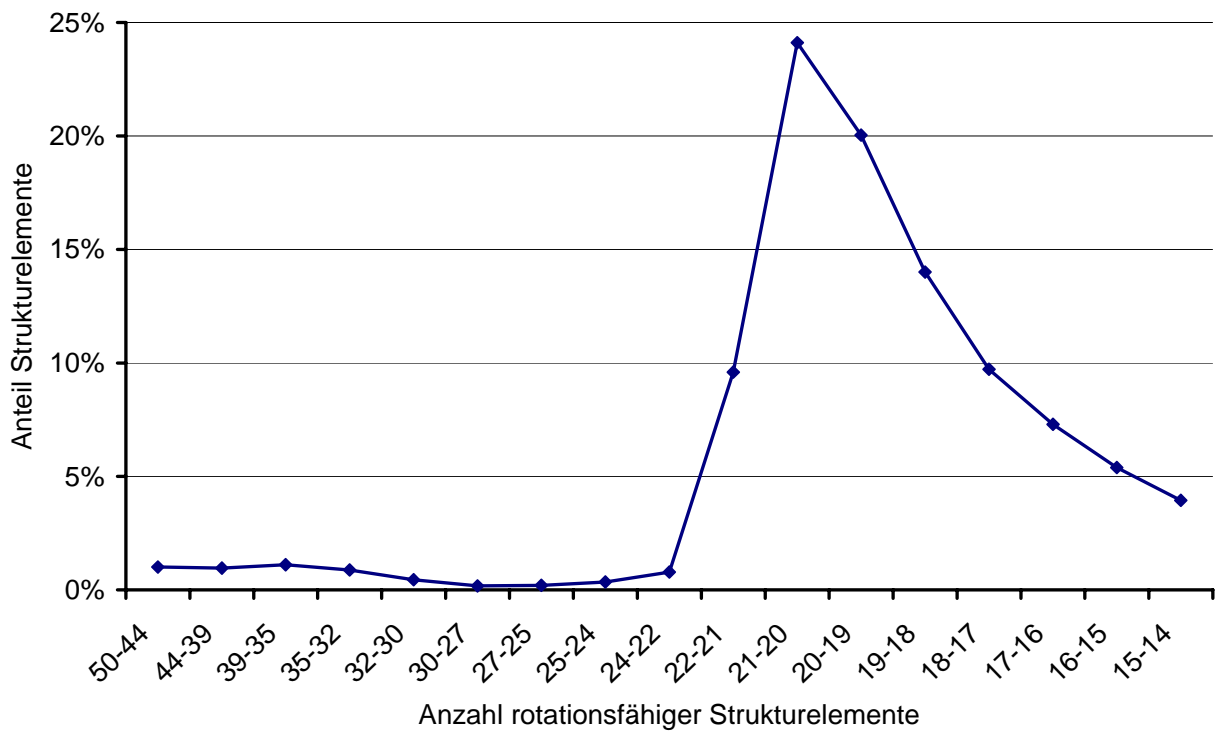


Abbildung 4.3-20: Häufigkeitsverteilung der rotationsfähigen Strukturelemente im Bulk-Polymeren

Weiterhin zeigen die Tabelle und die aufgeführten Strukturen einen erheblichen Unterschied auch nach der Anpassung zwischen den Sandwich-Proben und dem Bulk-Polymeren. So ist der Anteil von niedrigvernetzten Bereichen in dem Klebstoff selber nach der Raumtemperaturhärtung als sehr gering anzusehen und die enger vernetzten Bereiche sind in der Netzwerkstruktur dominant. Im Gegensatz hierzu zeigen die Netzwerkstrukturen des Klebstoffs der Sandwichproben keine hochvernetzten Bereiche, in denen rotationsfähige Strukturelemente mit der Zahl 16 oder 13 vorliegen.

Der Vergleich der Sandwich-Proben mit den unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen untereinander weist insbesondere im höhervernetzten Bereich deutliche Unterschiede zwischen der anodisierten Oberfläche und den beiden anderen Vorbehandlungsverfahren auf. So liegt der Häufigkeitsanteil an rotationsfähigen Strukturelementen bei den anodisierten Proben acht bzw. fünf Prozent niedriger. Aufgrund der Porenstruktur der anodisierten Aluminiumoberfläche

und dem Abstand der einzelnen Aluminiumoxidhydroxidkanäle besteht die Möglichkeit, dass eine Komponente des Klebstoffs bevorzugt in die Anodisierschicht diffundiert und dadurch eine Verarmung an dieser Komponente im Klebstoff selber vorliegt. Hieraus resultiert dann eine weniger stark vernetzte Struktur. Es darf aber nicht außer acht gelassen werden, dass nicht auch ein Teil der anderen Klebstoffkomponente in die Oxidstruktur diffundiert und somit innerhalb der Porenstruktur auch eine Polymerbildung stattfindet. Über die Art und den Grad der Vernetzung des an diesen Stellen gebildeten Polymeren können bislang keine Aussagen gemacht werden.

Nachdem bisher nur auf die raumtemperaturgehärteten Proben mit einer Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  eingegangen wurde, wird im folgendem die Härtung des Klebstoffs bei 50  $^{\circ}\text{C}$  und einer Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  besprochen.

Die Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 4.3-21 zeigen für diese Härtungstemperatur deutlichere Abhängigkeiten von der Oberflächenbehandlung als diejenigen für die bei 25  $^{\circ}\text{C}$  gehärteten Proben. Interessant ist der Verlauf der Häufigkeitskurve für die entfettete Probe.

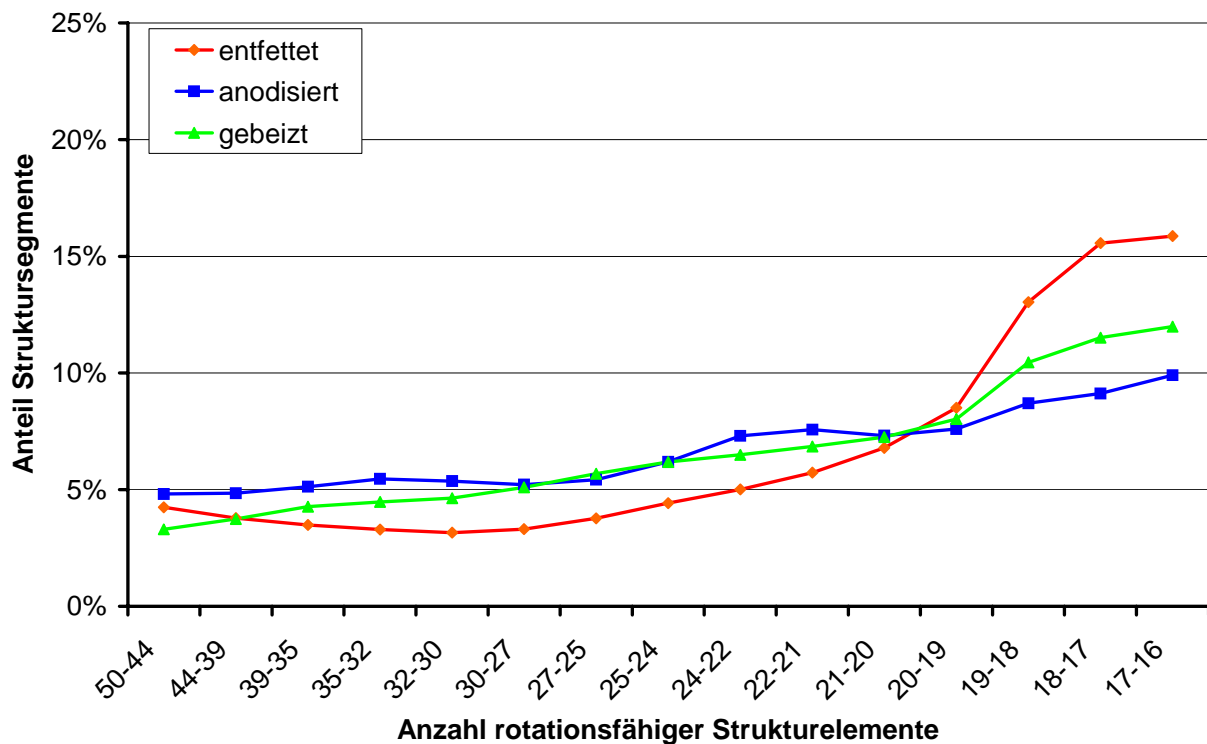


Abbildung 4.3-21: Häufigkeitsverteilung der rotationsfähigen Strukturelemente für eine Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  und Härtungstemperatur von 50  $^{\circ}\text{C}$

Im Bereich der niedrigvernetzten Strukturen fällt die Kurve zunächst ab, steigt erst ab einer Anzahl von 30-27 rotationsfähigen Strukturelementen wieder an und der Bereich mit hochvernetzten Segmenten ist dominant. Im Gegensatz zu dieser Häufigkeitsverteilung steigen diejenigen für die beiden anderen Vorbehandlungsverfahren von niedrigvernetzten zu hochvernetzten Bereichen an. Dabei setzt sich der Trend fort, dass auf der anodisierten Oberfläche der Anteil an den Bereichen mit geringem freiem Volumen am niedrigsten ist.

Wie bei den raumtemperaturgehärteten Proben wird in einem weiteren Schritt die Anpassung der Häufigkeitsverteilung an real vorkommende Strukturelemente, wie in Abbildung 4.3-19 dargestellt, durchgeführt. Wie aus Tabelle 4.3-2 ersichtlich ist auch nach der Korrektur der Häufigkeitsverteilung auffallend, dass auf der entfetteten Oberfläche der geringste Anteil an weitmaschigen Netzwerkstrukturen vorliegt.


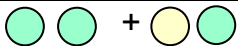
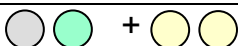






Vernetzungspunkte	$\Sigma a_i$	Häufigkeitsverteilung in Prozent		
		entfettet	gebeizt	anodisiert
	49	4,5	3,5	5
	43 + 41	4	4	5
	37	3	4,5	5
	34	2,5	4,5	5,5
	31	4	7	8
	25	9,5	13,5	15
	22	11	14	14,5
	19	30	25,5	23
	16	31,5	23,5	19
	$\Sigma\%$	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Tabelle 4.3-2: Häufigkeitsverteilung, der in der Realität vorkommenden rotationsfähigen Strukturelemente für 10  $\mu\text{m}$  Schicht und 50°C Härtungstemperatur

Nach der Anpassung der Häufigkeitsverteilung zeigt sich für die anodisierte Oberfläche auch hier der gleiche Trend, bei welcher der Anteil des engmaschigen Netzwerkes am Niedrigsten ist.

Der Vergleich des Netzwerkaufbaus für die beiden Härtungstemperaturen nach Anpassung an real vorkommenden rotationsfähigen Strukturelementen ist in Abbildung 4.3-22 unter Einbezug des niedrigsten möglichen Strukturelementes dargestellt. Auffällig ist, dass die Härtung des Klebstoffs auf der entfetteten Oberfläche bei 50 °C einen geringeren Anteil an niedrig vernetzten Segmenten aufweist als bei der Härtung bei 25 °C, dafür aber insgesamt die Anteile an engmaschigen Polymerstrukturen signifikant am Höchsten ist.

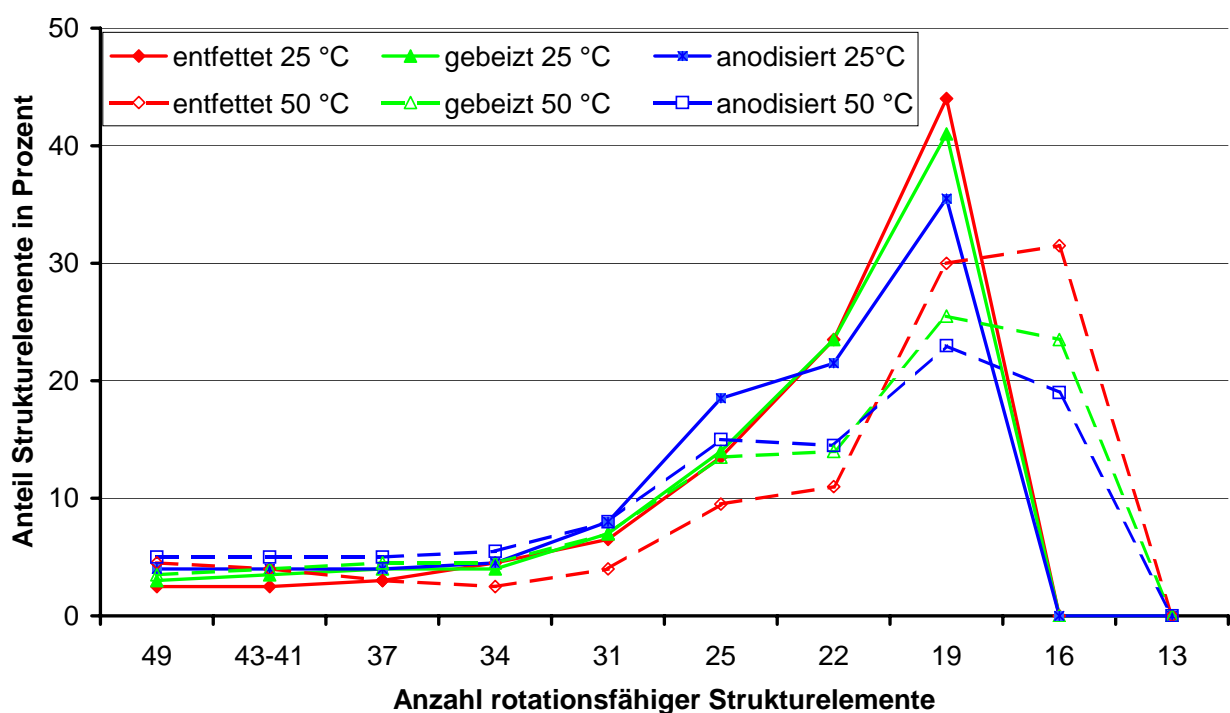


Abbildung 4.3-22: Vergleich der korrigierten Häufigkeitsverteilung für die verschiedenen Härtungstemperaturen und Oberflächenvorbearbeitungen für die Schichtdicke 10 µm

Im Gegensatz hierzu wird der Anteil an weitmaschigen Bereichen auf den beiden anderen Oberflächen durch die Verdoppelung der Härtungstemperatur nur minimal beeinflusst und es liegt im hochvernetzten Bereich nur eine andere Verteilung der vorkommenden rotationsfähigen Strukturelemente vor.

Auf die Darstellung der Häufigkeitsverteilung der 200 µm Schichten wird verzichtet, da sie keine neuen Erkenntnisse für die Strukturaufklärung beinhaltet.

Die DMA-Untersuchungen in Sandwich-Konfiguration haben gezeigt, dass eine Netzwerkstrukturbeschreibung in Abhängigkeit von der Substratoberfläche möglich ist. Hierbei wird jedoch deutlich, dass in den DMA-Messungen nur eine integrale Betrachtung der Netzwerkstrukturen möglich ist und dadurch keine Aussage getroffen werden kann, in welchem Bereich der Klebschicht die weitmaschigen bzw. engmaschigen Netzwerkdomänen vorliegen.

Eine weitere Möglichkeit das Auftreten verschiedener Netzwerkstrukturen, sowohl physikalischer als auch chemischer Natur zu beschreiben, wäre wahrscheinlich die frequenzabhängige Messung des Verlustmoduls im DMA-Experiment. Hieraus sollten in Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen unterschiedliche Maxima des Verlustmoduls für die verschiedene Polymerzustände resultieren.

Im nächsten Kapitel werden aus diesem Grund Versuchsreihen vorgestellt, in denen die Reaktivität der Einzelkomponenten und die des Klebstoffs auf den Substratoberflächen in dünnen Schichten betrachtet werden. Für die Analyse werden oberflächensensitive Messverfahren herangezogen.

#### 4.4 Oberflächenanalytische Untersuchungen an Zugscherproben

Die Untersuchungen in den vorherigen Kapiteln haben gezeigt, dass sowohl die Härtungskinetik als auch die gebildeten Netzwerkstrukturen im Mikrometerbereich von der Oberflächenvorbehandlung abhängig sind. Doch können durch die gewählten Messverfahren keine Informationen über physikalische und chemische Wechselwirkungen der Reaktionspartner mit der Substratoberfläche, die wahrscheinlich für das differente Verhalten verantwortlich sind, gewonnen werden.

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, können auf Aluminiumoberflächen wegen des Lewis-Säure und Brönstedt-Säure Charakters komplexe Reaktionen stattfinden.

In den folgenden Versuchsreihen werden die Bruchflächen von Klebungen mit oberflächenanalytischen Verfahren untersucht, da erstens aus früheren Arbeiten bekannt ist, dass der Bruch grenzschichtnah im Klebstoff verläuft und zweitens daraus resultierend der grenzschichtnahe Bereich der Klebung für die Analytik zugänglich wird.

Als analytische Methoden werden die ToF-SIMS, die Weisslichtinterferometrie und die SNMS eingesetzt. Die Messprinzipien der Verfahren sind in Kapitel 7 beschrieben.

Ausgehend von den kinetischen Betrachtungen in Kapitel 4-1 werden die Proben 24 h bei 50 °C gehärtet. Um ein makroskopisch adhäsives Bruchbild zu erreichen, werden die Zugscherproben anschließend 1 h bei 120 °C nachgehärtet.

Sowohl an der Substratseite als auch an der Klebstoffseite der Bruchfläche werden ToF-SIMS-Messungen durchgeführt. Da aber nicht nur die Strukturaufklärung des Klebstoffs in der Grenzschicht von Interesse ist, sondern auch die Schichtdicke des Klebstoffrests auf der Substratseite und die Schichtdicke des Aluminiums auf der Klebstoffseite werden für die Tiefenprofilmessungen die SNMS-Methode verwendet.

Zunächst wird bei den jeweiligen Messmethoden auf die Charakterisierung der Substratoberfläche eingegangen, bevor die Bruchflächen der Klebungen diskutiert werden.

#### 4.4.1 Oberflächenanalytische Untersuchungen an entfetteten Zugscherproben

Das ToF-SIMS-Spektrum der entfetteten Oberfläche weist auch im höheren Molekulargewichtsbereich Peaks auf, die auf der Oberfläche befindlichen Walzölen zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.4-1). Die Fragmentierung der Walzöle dominiert das Spektrum und es können nur vereinzelt signifikante Massenpeaks der Substratoberfläche zugeordnet werden, wobei sie meistens im niedrigeren Massenbereich auftreten. So ist deutlich das  $\text{Mg}^+$ -Ion mit  $m/z = 24$ , das  $\text{Al}^+$ -Ion mit  $m/z = 27$  und das  $\text{AlO}^+$ -Ion mit  $m/z = 43$  zu identifizieren.

Hingegen ist die Zuordnung höherer Verbindungen von Aluminiumoxid, -oxidhydroxid oder -hydroxid-Fragmenten nicht eindeutig möglich, da sie von Fragmenten der Walzöle überlagert werden. Als Beispiel hierfür sei das Fragment mit  $m/z = 77$  aufgeführt. In dem Spektrum ist deutlich die Aneinanderreihung von Fragmenten zu erkennen, die sich nur in der Kommastelle von  $m/z = 77$  unterscheiden. Für ein postuliertes  $\text{AlO}(\text{OH})_2^+$ -Fragment ist die exakte Massenzahl  $m/z = 76.99554$ . Daneben gibt es aber auch noch organische Fragmente, deren exakte Masse auch nur gering von  $m/z = 77$  abweichen. Des Weiteren ist in dem Massenspektrum der entfetteten Oberfläche kein Massenpeak mit  $m/z = 18$  zu detektieren, was für die Anwesenheit von Wasser auf der Oberfläche oder für die Kondensationsreaktion von Aluminiumhydroxiden zu Aluminiumoxid spräche.

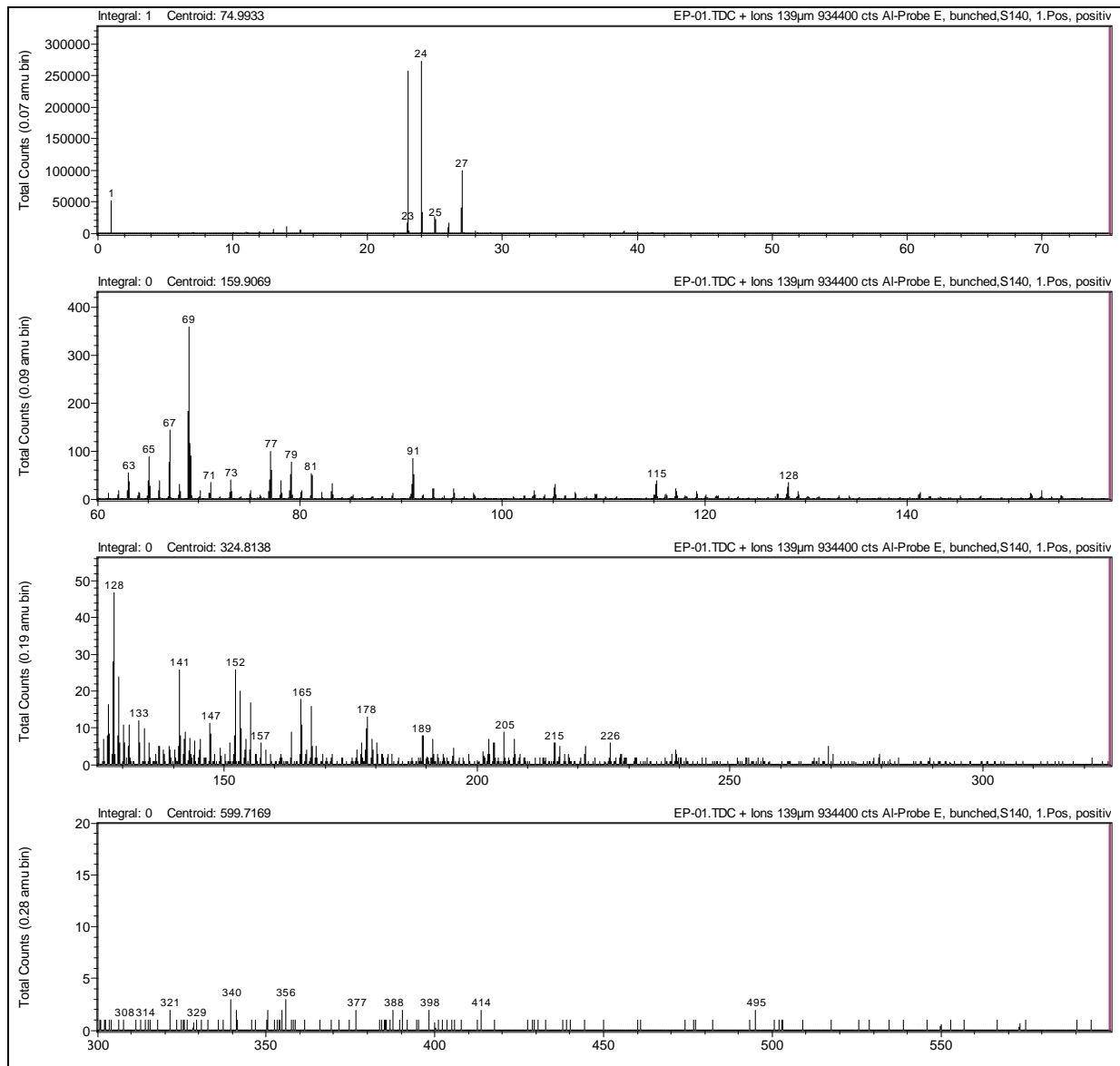


Abbildung 4.4-1: ToF-SIMS-Messung der entfetteten AlMg3-Oberfläche

Nachdem die Substratoberfläche selbst charakterisiert wurde, wird nachstehend auf die Charakterisierung der Bruchflächen eingegangen.

Das Massenspektrum der positiven Sekundärionen der Bruchfläche der Substratseite weist im höheren Molekulargewichtsbereich eine sehr geringe Intensität der detektierten Fragmente auf (siehe Abbildung 4.4-2). Im Massenbereich zwischen 300 und 600 ist  $m/z = 435$  als höchste Masse angegeben, wobei bei näherer Betrachtung noch  $m/z = 441$  angegeben werden muss. Das dominierende Fragment in diesem Massenbereich ist  $m/z = 325$ . Im Massenbereich von 60 bis 300 ist eine starke Intensitätssteigerung mit geringerem Molekulargewicht zu sehen und im Bereich von 1 bis 60 ist  $m/z = 27$  extrem prägnant. Diese Masse kann teilweise den  $Al^+$ -Ionen mit



$m/z = 26.98154$  zu geordnet werden. Weiterhin sind in diesem Massenbereich die Fragmente  $m/z = 29$  für ein  $\text{CH}_3\text{N}^+$ -Fragment und  $m/z = 43$  für ein  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ -Fragment von Bedeutung.

Ein Vergleich mit dem Massenspektrum der entfetteten Oberfläche zeigt im Bereich von  $m/z = 300$  bis  $600$  keine vergleichbaren Massenpeaks.

Aufgrund der Komplexität des Massenspektrums besteht die Möglichkeit einer Interpretation nur unter Einbezug von Fragmentierungsreihen. Ausgehend von dem Fragment mit  $m/z = 325$  wird zunächst versucht, unter Addition von sinnvollen Molekülgruppen, welche schon vorher abgespalten wurden, zu höheren Molekulargewichten zu gelangen, bevor der Rückschluss auf die einzelnen Fragmentreihen und möglichen Reaktionen vollzogen wird.

Das Fragment mit  $m/z = 325$  kann eindeutig der Harzkomponente des Klebstoffs, wie in 4.1.2.2 beschrieben, zugeordnet werden. Zur Bildung des Carbeniumions mit  $m/z = 341$  wird  $m/z = 16$  benötigt (formal ein Methanmolekül), die durch Hinzufügen einer Methylgruppe und Protonierung einer Epoxidgruppe erreicht wird. Die weiterführenden Fragmente in Abbildung 4.4-2 beruhen auf Addition von Klebstofffragmenten zu diesem Carbeniumion.

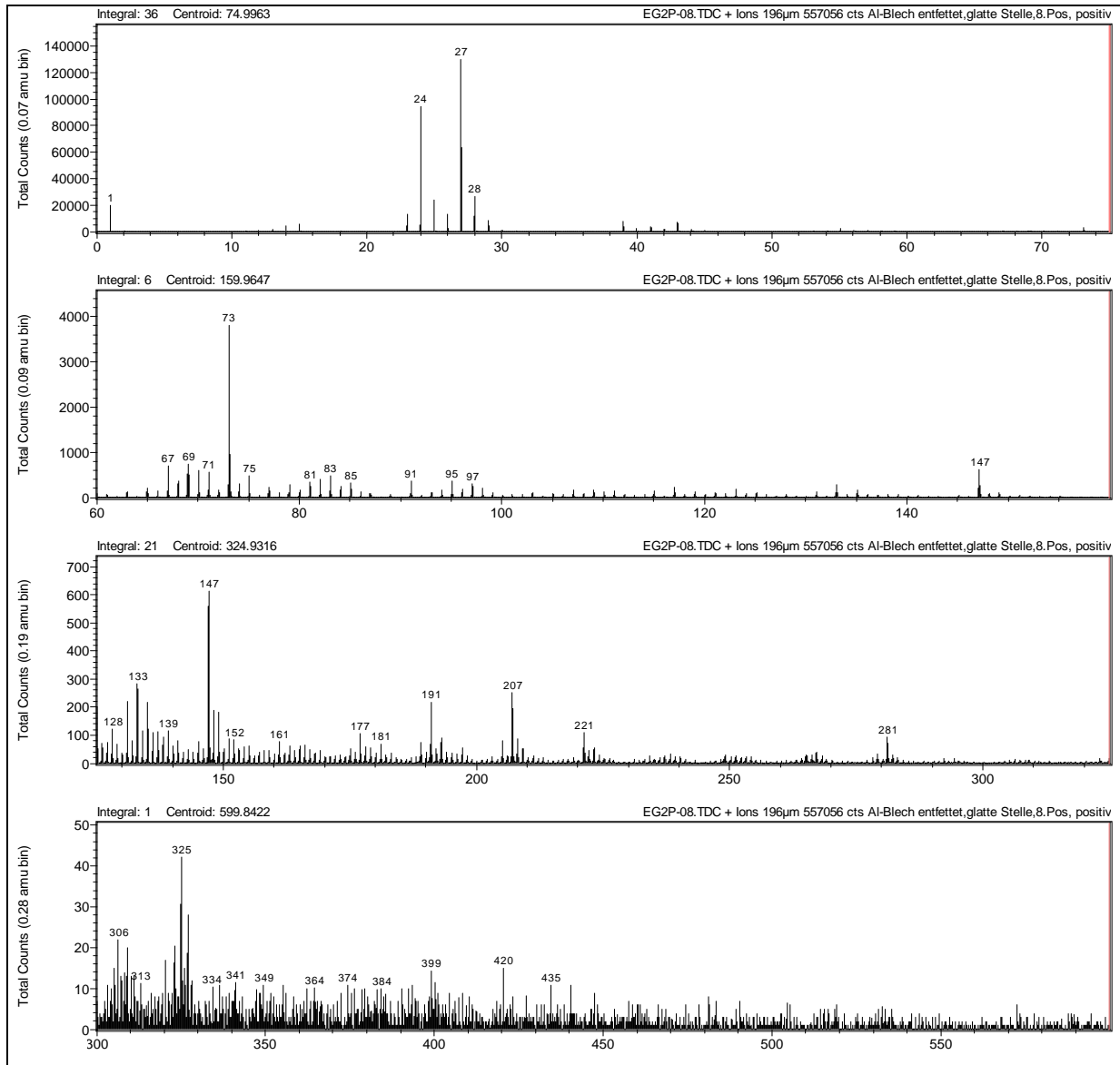


Abbildung 4.4-2: ToF-SIMS-Messung der positiven Sekundärionen der Bruchfläche der Substratseite einer entfetteten Zugscherprobe

So werden für  $m/z = 384$  zwei Konstitutionsisomere vorgeschlagen, wobei das erste ein sekundäres Amin und das zweite ein tertiäres Amin darstellt.

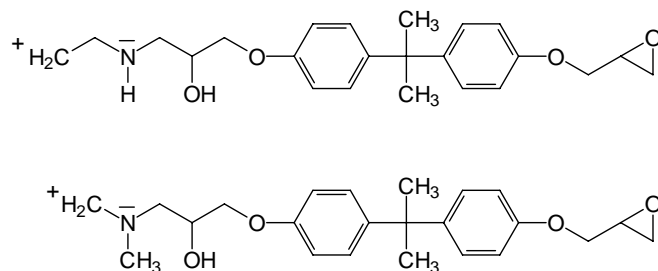


Abbildung 4.4-3: Konstitutionsisomere für  $m/z = 384$

Welches der Isomere vorliegt, kann eventuell durch weitere auftretende Fragmente geklärt werden. Das nächsthöhere Bruchstück ist bei  $m/z = 399$  zu sehen, wobei ausgehend von  $m/z = 384$  als sekundäre Aminstruktur es sich nur um die Anlagerung einer NH-Gruppe handeln kann. Würde sich an  $m/z = 384$  ausgehend von der tertiären Aminstruktur zunächst eine  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe addieren, so müssten Fragmente mit  $m/z = 398$  bzw.  $m/z = 413$  in dem Massenspektrum auftreten. Als nächste Addition einer organischen Gruppe käme eine  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppe zu  $m/z = 427$  in Frage. Theoretische Betrachtungen weisen für dieses Fragment aufgrund der möglichen Reaktionen auf vier Konstitutionsisomere hin.

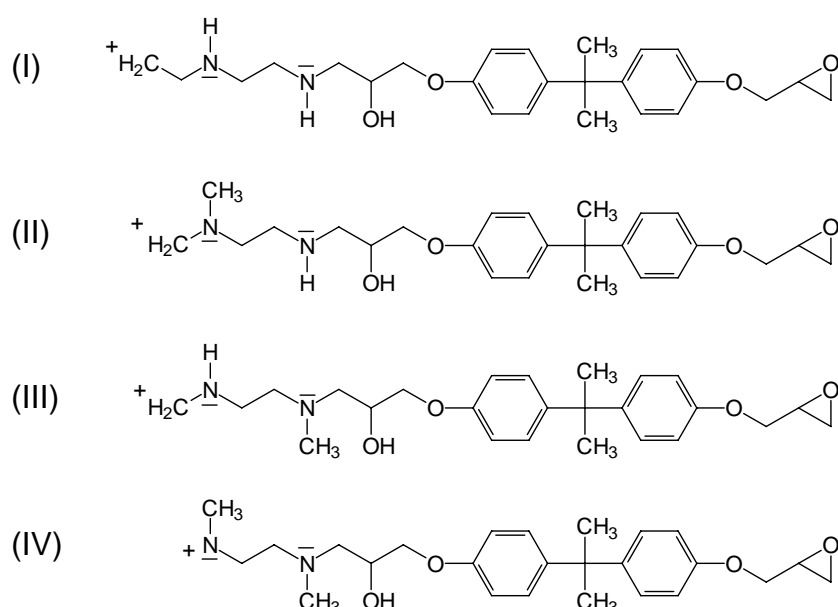


Abbildung 4.4-4: Konstitutionsisomere für  $m/z = 427$

Der Retroschritt für die Fragmentierung, wie in Abbildung 4.4-5 vorgeschlagen, geht von dem Isomeren mit der reinen sekundären Aminstruktur (I) unter Einbezug des Fragmentes  $m/z = 399$  aus, da ausgehend von Struktur (III) oder (IV) durch Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{N}^+$  ein Fragment mit  $m/z = 398$  im Spektrum vorliegen müsste. Anders verhält es sich mit dem Fragmentierungsschritt zu  $m/z = 384$ , das durch die Abspaltung eines  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ -Ions mit  $m/z = 43$  aus den anderen Isomeren direkt in seinen beiden Isomerstrukturen gebildet wird (siehe Abbildung 4.4-6).

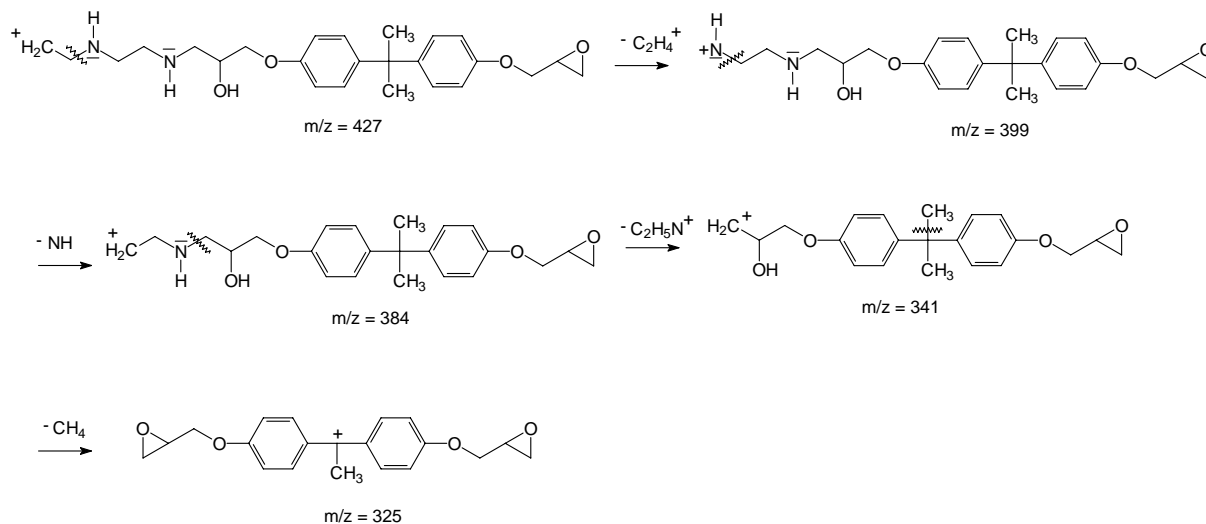


Abbildung 4.4-5: Fragmentierungsvorschlag für die Substratseite auf entfettetem AIMg3 ausgehend vom Konstitutionsisomeren (I) und unter Berücksichtigung von  $m/z = 399$

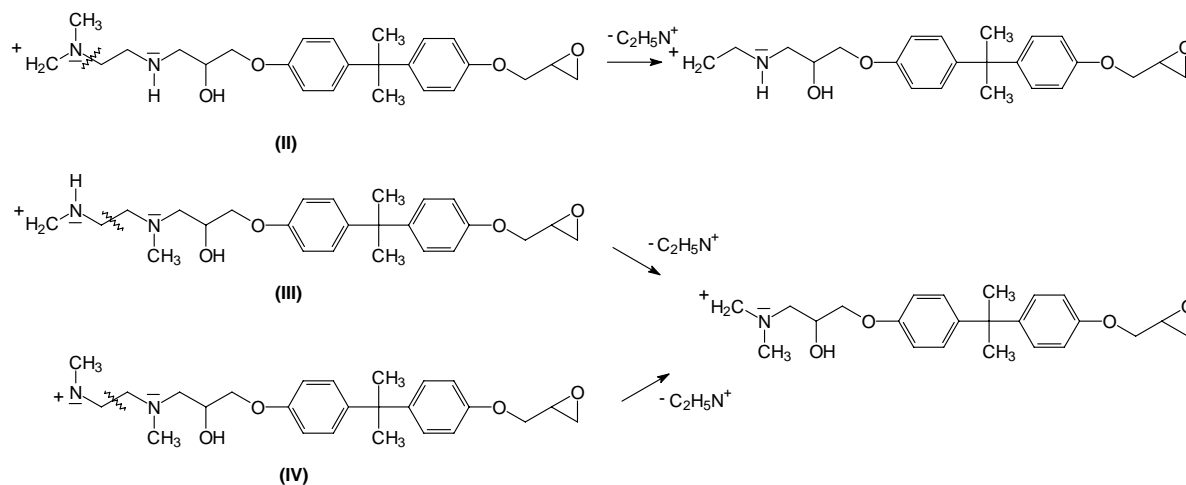


Abbildung 4.4-6: Bildung des Fragmentes  $m/z = 384$  aus den Konstitutionsisomeren (II) bis (IV)

Die bisherige Interpretation des Massenspektrums hat gezeigt, dass alle Fragmentierungsschritte der Stickstoffregel gehorchen und auch in diesem grenzschichtnahem Bereich Strukturen auftreten, die unterschiedlichen Netzwerksstrukturen zugehörig sind.

Durch diese Interpretation können aber nicht alle im Spektrum auftretenden Fragmente erklärt werden. Auffällig ist, dass bisher nur Fragmente unter Erhalt einer Epoxidgruppe beschrieben wurden. Im nächsten Schritt wird deshalb die Betrachtung

auf Fragmente fokussiert, bei denen beide Oxirangruppen reagiert haben. Ein Indiz für das Vorliegen solcher Strukturen ist  $m/z = 401$ . Unter Einbehaltung der möglichen Reaktionen zwischen Harz und Härter können für diese Masse drei Konstitutionsisomere formuliert werden (siehe Abbildung 4.4-7).

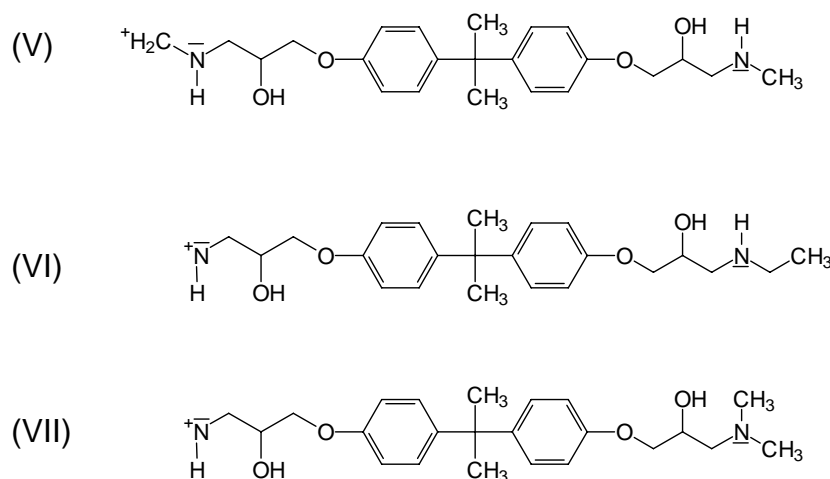


Abbildung 4.4-7: Konstitutionsisomere für  $m/z = 401$

Die Analyse zu theoretisch möglichen höhermolekularen Strukturen weist auf keine im Spektrum auftretenden Massenzahlen hin. So müsste im Massenspektrum durch Addition einer  $\text{CH}_3\text{N}^+$ -Gruppe  $m/z = 430$  und durch Addition einer  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ -Gruppe an das Isomere (V) in Abbildung 4.4-7  $m/z = 444$  auftreten. Analog verhält es sich für die beiden anderen Isomeren (VI) und (VII). Weiterhin sind in dem Massenspektrum der Substratseite keine weiterführenden Abbauprodukte dieser Isomeren zu sehen, da ihre Intensitäten wahrscheinlich zu gering sind.

Weitere auftretende Massenpeaks, wie  $m/z = 435$  und  $m/z = 420$  usw. können momentan durch die Fragmentierungen nicht erklärt werden.

In Abbildung 4.4-8 ist das Massenspektrum der kohäsiven Bruchfläche für die entfettete Probe wiedergegeben. Im niedrigen Molekulargewichtsbereich sind signifikante Massen, die sowohl aus der organischen Matrix, als auch aus Aluminiumverbindungen stammen können, zu erkennen. Die Masse  $m/z = 27$  wird durch das  $\text{Al}^+$ -Ion und dem  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ -Ion bewirkt, die Masse  $m/z = 29$  ist gleich dem Fragment  $\text{CH}_3\text{N}^+$  und  $m/z = 30$  und  $m/z = 43$  werden den typischen Fragmenten  $\text{CH}_4\text{N}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  aus der  $\alpha$ -Spaltung der Aminkomponente zugeordnet. Das Massenspektrum zeigt außerdem das Vorliegen eines weiteren Fragmentes bei

$m/z = 43$ , das durch  $Al=O^+$ -Ionen oder  $C_2H_5N^+$  verursacht wird. Im weiteren Verlauf der Fragmentierung sind deutlich Massen zu sehen, die der Fragmentierung der Harzkomponente zugeordnet werden können. Als Beispiel seien die signifikanten Massen  $m/z = 147$ ,  $m/z = 191$  und  $m/z = 325$  genannt.

Bei genauer Betrachtung des  $m/z$ -Bereichs von 300 bis 600 sind Fragmente zu erkennen, die aus der Netzwerkstruktur gebildet werden. Auffällig hierbei sind wiederum die Fragmente mit  $m/z = 325$  und  $m/z = 341$ .

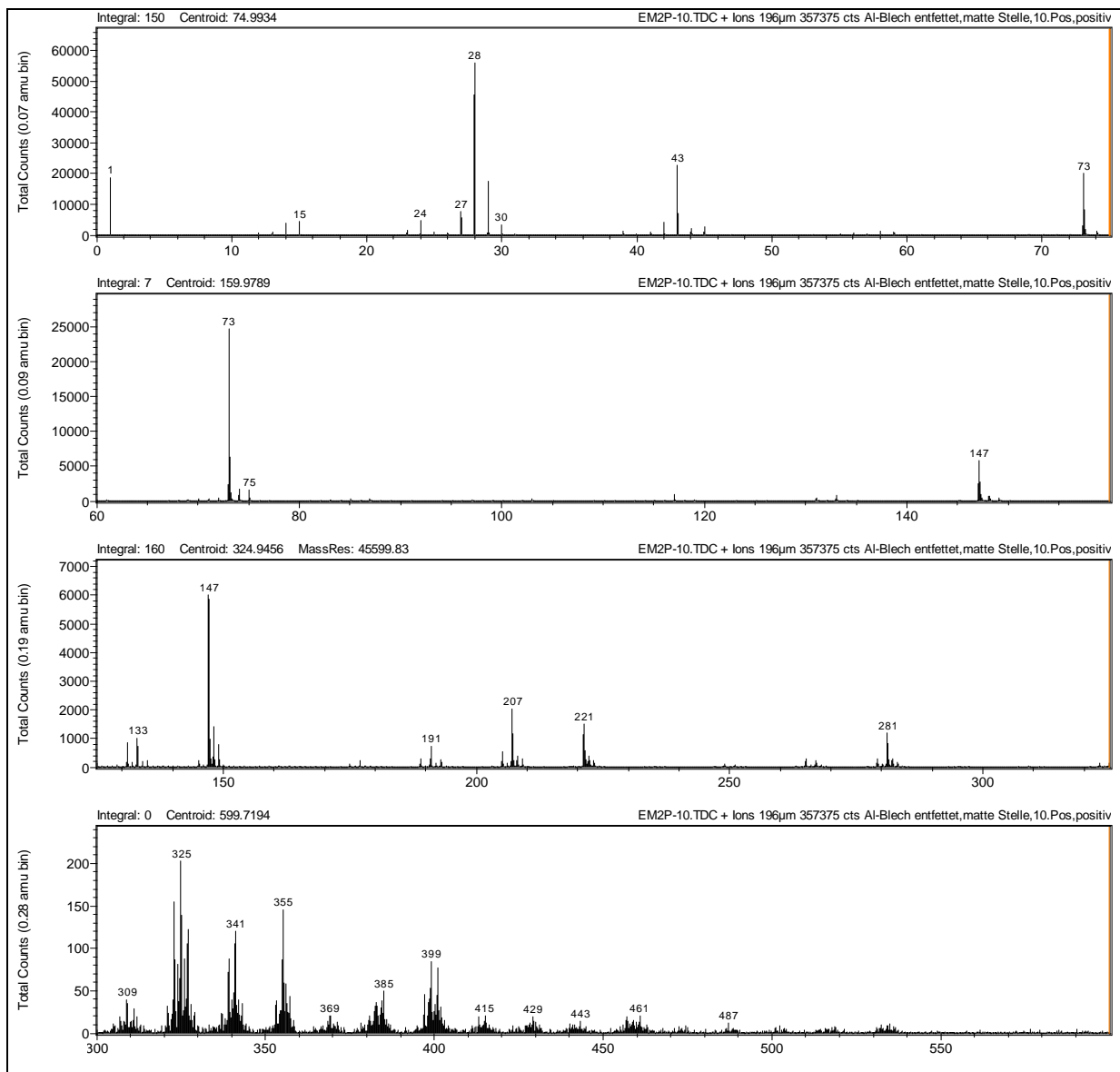


Abbildung 4.4-8: ToF-SIMS-Messung der positiven Sekundärionen der Klebstoffseite einer entfetteten Zugscherprobe

In Abbildung 4.4-9 ist dieser Fragmentierungsbereich für Messungen der Klebstoffseite an zwei Stellen einer Probe dargestellt. Der Vergleich der Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung im Bereich von  $m/z = 300$  bis  $m/z = 400$ , während im höheren Massenbereich deutliche Unterschiede auftreten. Im oberen Spektrum wird noch deutlich eine Masse  $m/z = 487$  detektiert, während das untere Spektrum nur noch einen Peak mit  $m/z = 459$  aufweist.

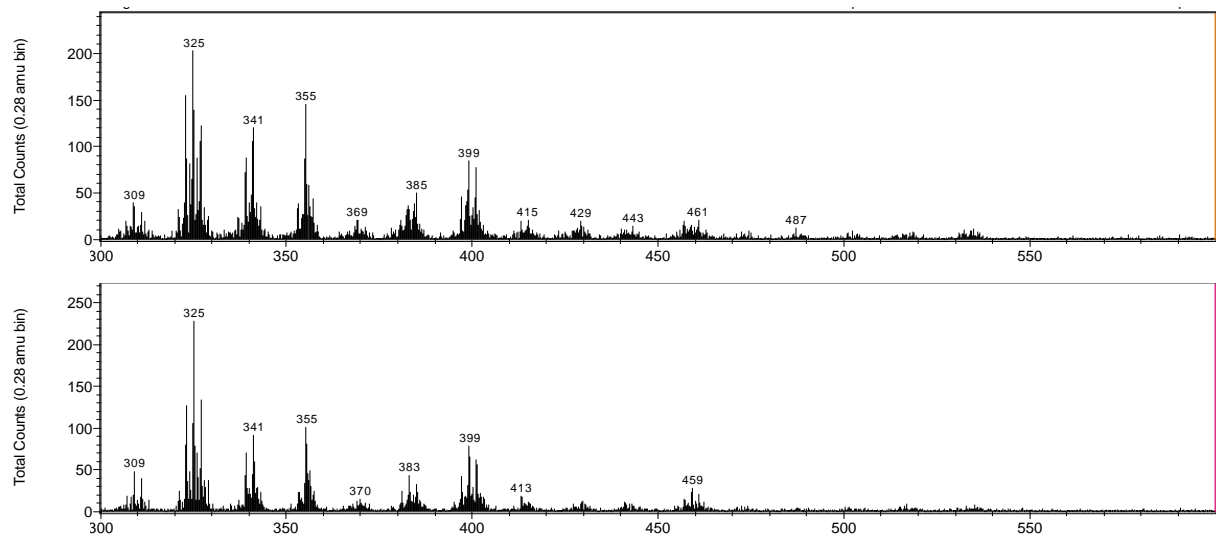
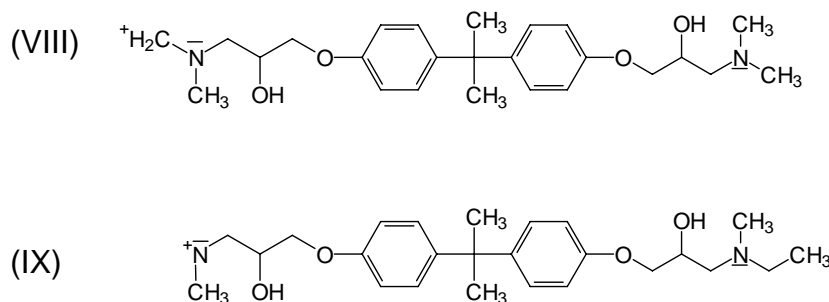


Abbildung 4.4-9: Vergleich des Massenzahlbereichs von 300 bis 600 der Klebstoffseite zweier Messstellen einer entfetteten Zugscherprobe

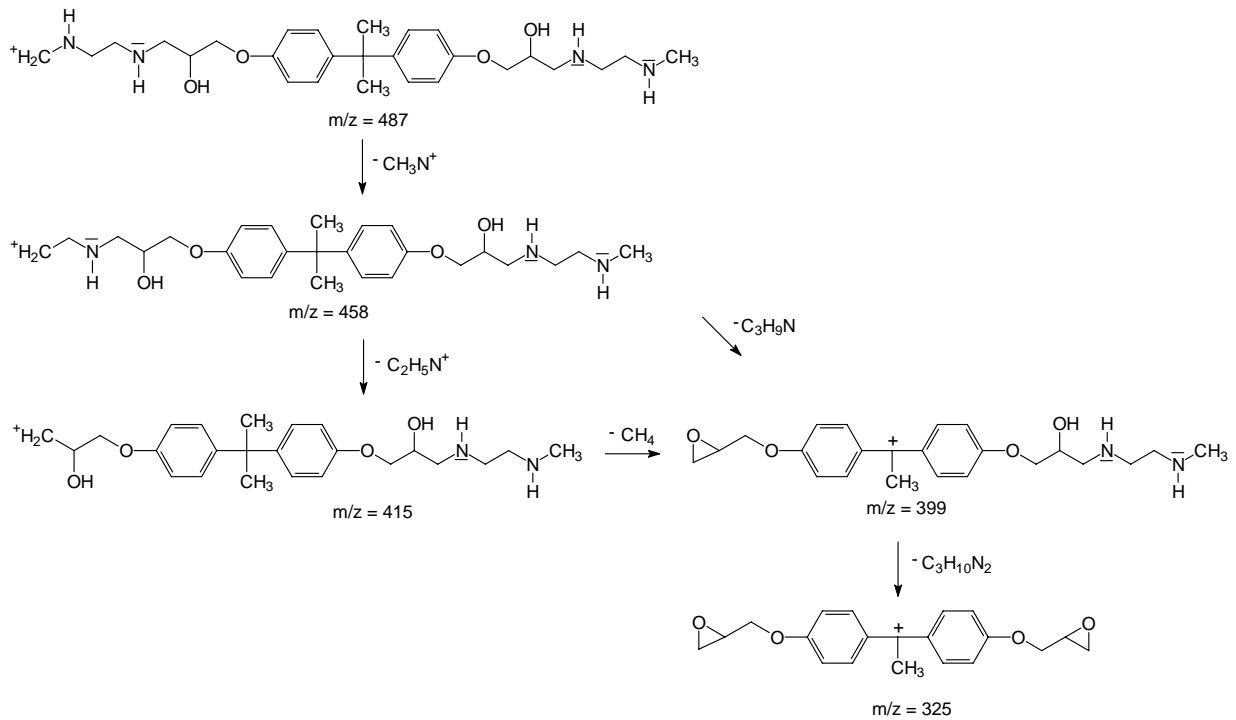
Die Zuordnung von Fragmenten aus den Netzwerkstrukturen führt für  $m/z = 429$  zu zwei Konstitutionsisomeren (siehe Abbildung 4.4-10). Die Addition einer  $\text{CH}_2^+$ -Gruppe an die Isomeren führt zu dem Fragment  $m/z = 443$  und eine weitere Addition von  $\text{CH}_3\text{N}^+$  an das Isomere (VIII) würde zu  $m/z = 472$  führen. Diese Massenzahl ist im Spektrum aber nicht detektierbar. Durch die Einführung einer weiteren  $\text{CH}_2^+$ -Gruppe in das Isomere (IX) gelangt man zu dem Fragment mit  $m/z = 457$ .

Abbildung 4.4-10: Konstitutionsisomere für  $m/z = 429$ 

Die Fragmentreihe deutet daraufhin, dass für  $m/z = 429$  eher das Isomere (IX) und nicht das Isomere (VIII) vorliegt. Auf die Darstellung des Mechanismus der Fragmentierung wird an dieser Stelle verzichtet.

Außer den bisher gezeigten Fragmenten tritt bei einer Messstelle noch ein Massenpeak  $m/z = 487$  auf, der ebenfalls den Netzwerkstrukturen entstammt, jedoch nur auf die Bildung von sekundären Aminen zurückzuführen ist. Der Fragmentierungsvorschlag für diesen Massenpeak ist in Abbildung 4.4-11 dargestellt. Zunächst erfolgt die Abspaltung eines  $\text{CH}_3\text{N}^+$ -Ions zu  $m/z = 458$ . Für die weitere Fragmentierung werden zwei Wege diskutiert. Der erste Weg führt über das Fragment  $m/z = 415$  mit nachfolgender H-Abstraktion und Abspaltung von Methan zu dem stabilen Carbeniumion mit  $m/z = 399$ . Der zweite Weg führt direkt zu dem Fragment  $m/z = 399$ . Um dies zu erreichen, muss jedoch zunächst eine Methylgruppenwanderung stattfinden, und aus dem primären Carbeniumion wird ein stabileres tertiäres Carbeniumion gebildet. Welcher Weg bevorzugt abläuft, kann nicht gesagt werden.



Abbildung 4.4-11: Fragmentierungsvorschlag für  $m/z = 487$ 

Die bisher vorgestellten Strukturen entstammen Fragmenten des Klebstoffnetzwerkes. Für einen Erklärungsansatz zum Auftreten einer Masse  $m/z = 459$  müssen Reaktionen zwischen Substratoberfläche und Klebstoffkomponenten bedacht werden.

Das Fragment  $m/z = 459$  kann keiner der theoretisch möglichen Carbeniumionen-Strukturen aus dem Netzwerk zu geordnet werden. Erst unter Einbezug von Reaktionen der Harzkomponente mit der Substratoberfläche ist eine eindeutige Zuordnung möglich. In Abbildung 4.4-12 ist ein mögliches Fragmentierungsmuster ausgehend von dem Carbeniumion mit  $m/z = 459$  wiedergegeben.

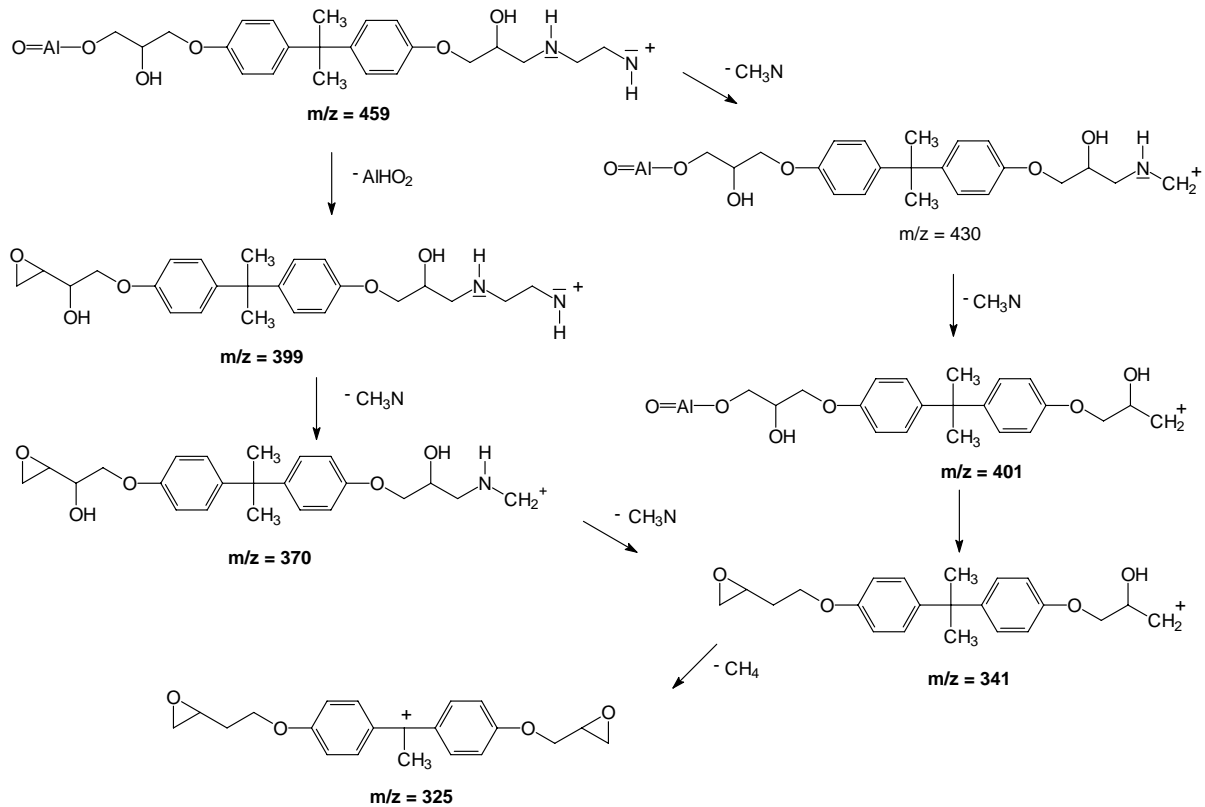


Abbildung 4.4-12: Fragmentierungsvorschlag für die Klebstoffseite auf entfettetem AlMg3

Vergleicht man die möglichen Bruchstellen mit den auftretenden Massen im Massenspektrum der Klebstoffseite, so sind ausgehend von  $m/z = 459$  zwei Fragmente, die durch den Verlust von einer Masse von 30 gebildet werden, bei  $m/z = 429$  und  $m/z = 399$  zu sehen. Weiterhin deutet  $m/z = 459$  unter der Annahme, dass ein Molekülradikalkation vorliegt, auf eine ungerade Anzahl von Stickstoffatomen (Stickstoffregel) hin. Hierbei handelt es sich nur um eine Vermutung, da aus den ToF-SIMS-Messungen nicht eindeutig hervor geht, inwiefern noch höhermolekulare Fragmente vorliegen. Handelt es sich bei der Masse  $m/z = 459$  um ein Molekülkation, muss das Fragment eine gerade Anzahl von Stickstoffatomen besitzen.

Weiterhin zeigt das Spektrum in Abbildung 4.4-8 ausgehend von  $m/z = 413$  ein zweites Fragmentierungsmuster. Hier wird durch Abspaltung eines  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ -Kations ein Fragment mit  $m/z = 370$  gebildet und weiter durch Eliminierung vom  $\text{CH}_3\text{N}^+$ -Ion  $m/z = 341$  gebildet. In dem Fragment  $m/z = 413$  kann nach der Stickstoffregel nur eine gerade Anzahl an Stickstoffatomen vorhanden sein.

Die ToF-SIMS-Messungen zeigen, abhängig von der Messstelle an einer Probe, andere Fragmente in ihrem Spektrum bzw. von den gleichen Fragmenten unterschiedliche Intensitäten (siehe Abbildung 4.4-9).

Ein indirekter Beweis für die Bildung eines Polyethers wird durch Untersuchungen gegeben, in denen das Harz aus verdünnter acetonischer Lösung auf die Substratoberfläche appliziert, anschließend für 1 h bei 120 °C temperiert und nach drei Desorptionen über 16 h in dem reinen Lösungsmittel wiederum mit der ToF-SIMS analysiert wird.

Nach der Desorption zeigt das Massenspektrum Unterschiede im Fragmentierungsmuster zu Massenspektren vor der Desorption, wobei aber gravimetrische Bestimmungen noch auf Belegung der Substratoberfläche mit dem Harz hinweisen.

Es sind deutlich Fragmente mit höheren Massenzahlen als  $m/z = 340$  mit teilweise sehr geringen Intensitäten zu sehen. Ungewöhnlich ist wiederum das Auftreten der Massenzahl  $m/z = 355$  mit einer im Vergleich zu den anderen Massenpeaks sehr hohen Intensität. Die Interpretation des Spektrums erfolgt aus den oben genannten Gründen ohne Berücksichtigung dieses Massenpeaks.

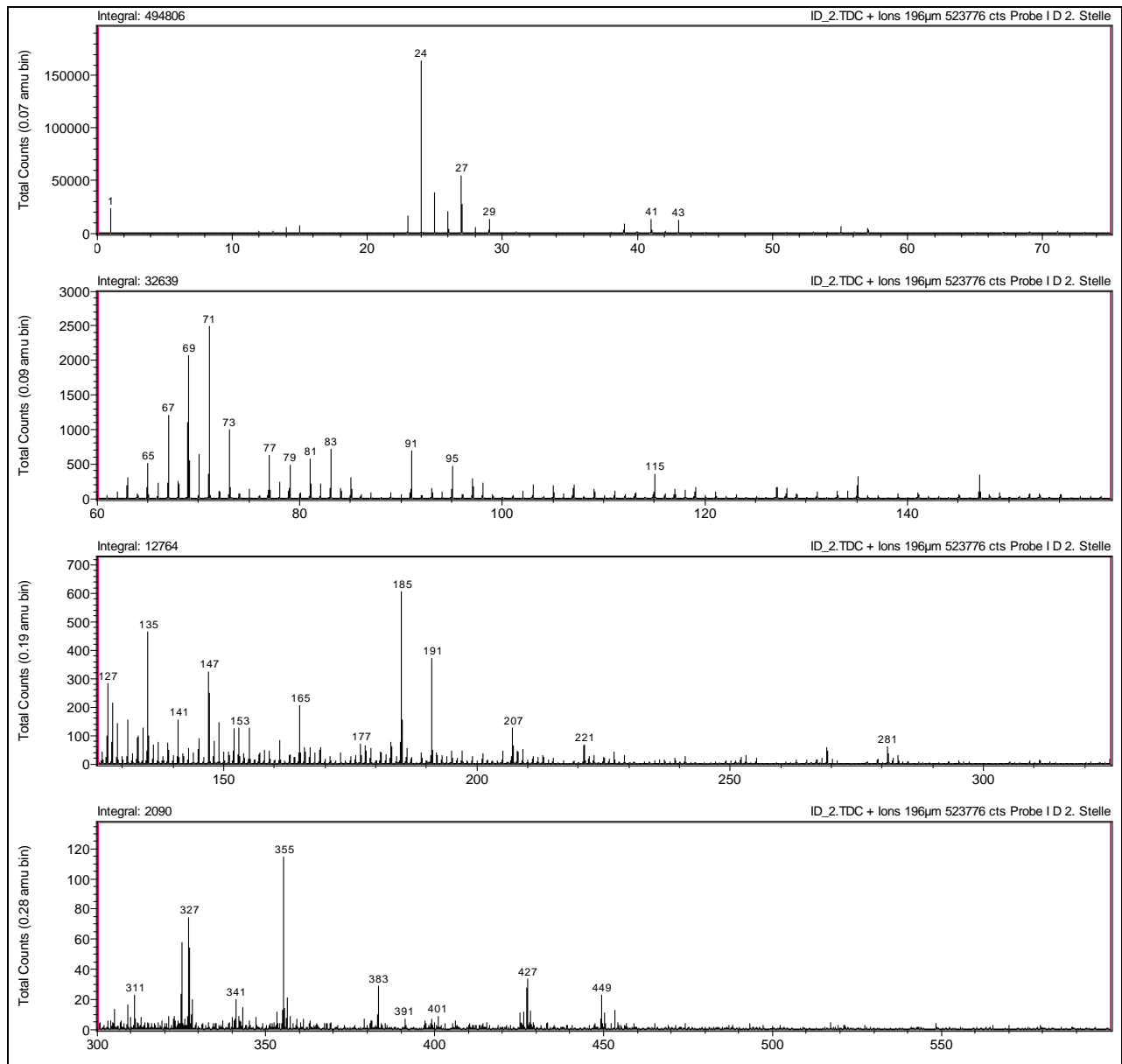


Abbildung 4.4-13: ToF-SIMS-Spektrum von DGEBA nach Desorption auf der entfetteten Oberfläche

Ausgehend von der Massenzahl  $m/z$  427 wird für die Fragmentierung der entstandenen Substanz nachstehender Mechanismus in Abbildung 4.4-14 vorgeschlagen.

Das Aluminiumorganylkatation mit  $m/z$  427 zerfällt unter Abspaltung von  $C_2H_4O$  zu einem stabileren sekundären Carbeniumion, welches unter Verlust eines  $C_3H_4O$ -Fragmentes zu einem Kation mit phenolischer Gruppe zerfällt. Das Fragment mit  $m/z = 269$  wird durch Abspaltung eines Aluminiumoxid-Kations  $AlO^+$  mit  $m/z = 43$  und durch Ringschluss zu einer Oxirangruppe gebildet. Die Triebkraft für dieses

Reaktionsverhalten ist die gleichzeitige Abspaltung einer Methylgruppe der Isopropylgruppe, die zu einem stabilen tertiären Carbeniumion führt.

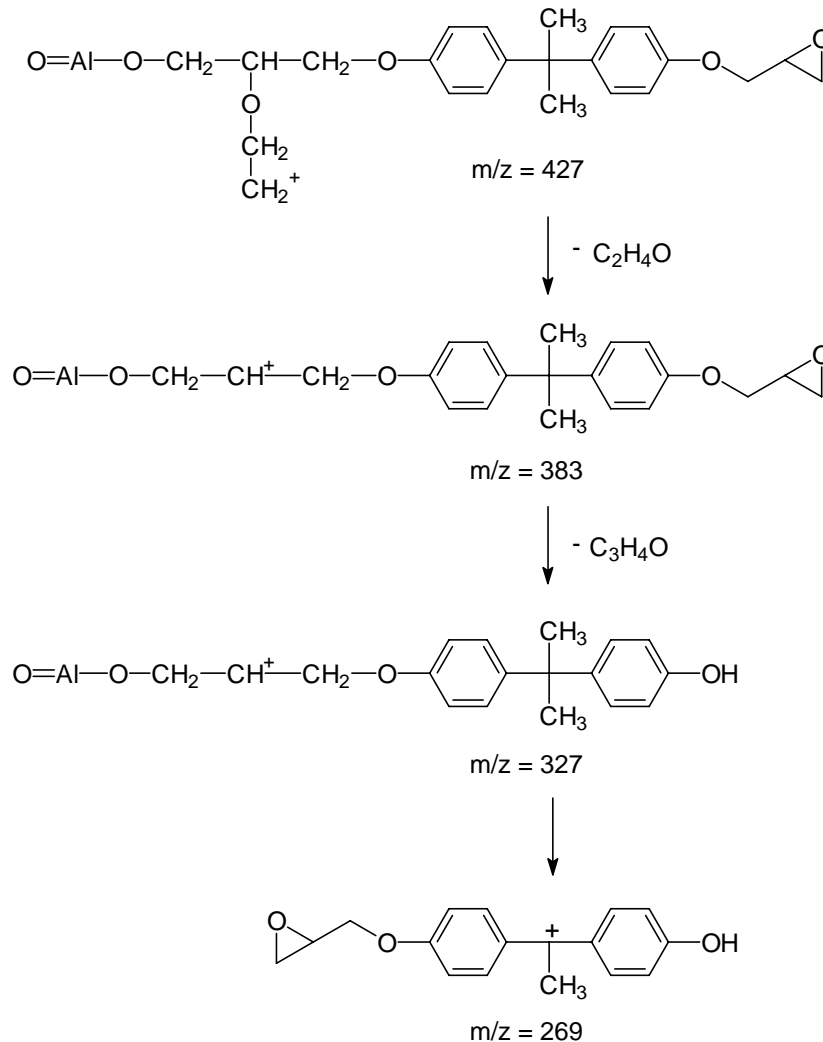


Abbildung 4.4-14: Fragmentierungsvorschlag für DGEBA auf entfetteter Aluminiumoberfläche nach der Desorption

Die oben gezeigten Strukturen in dem Fragmentierungsmuster können nur dann auftreten, wenn die Bildung eines Polyethers vorliegt. Dies deutet auf eine, durch die Aluminiumoberfläche katalysierte, Homopolymerisation von DGEBA hin. Bei der Reaktion wirkt das Aluminium auf der Oberfläche als Lewis-Säure und es resultiert eine kationisch initiierte Polymerisation von DGEBA. In Abbildung 4.4-15 ist der Reaktionsmechanismus für die Initiierung der Homopolymerisation dargestellt.

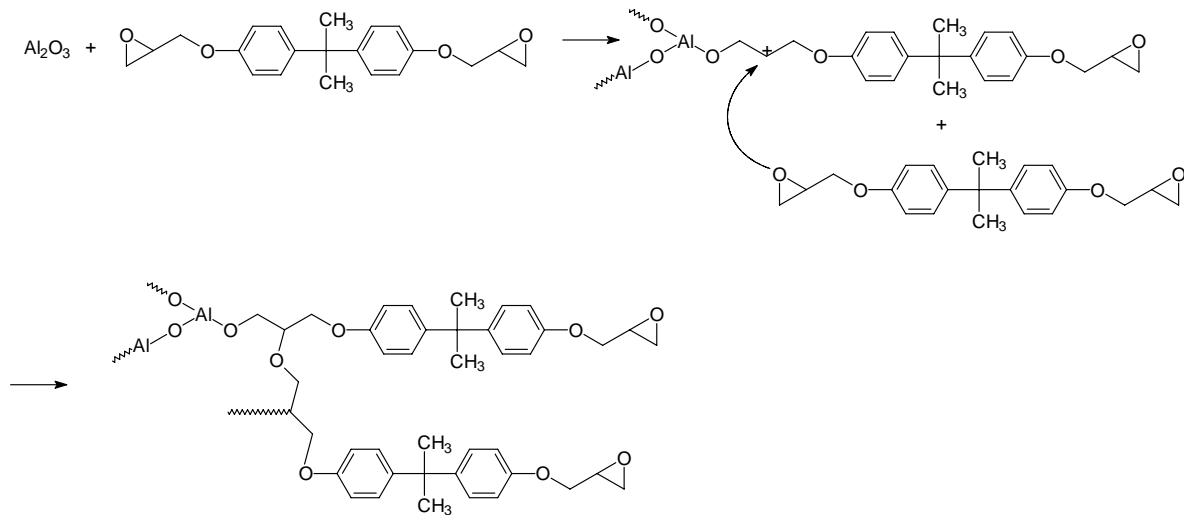


Abbildung 4.4-15: Durch die Aluminiumoberfläche katalysierte Homopolymerisation von DGEBA

Zu dem Strukturelement mit  $m/z = 427$  in Abbildung 4.4-14 gelangt man durch die Spaltung einer Ether-, einer Methylen- und einer Aluminium-Sauerstoff-Bindung unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms.

Die bisher aufgeführten Strukturelemente erklären jedoch nicht die Massenzahlen mit geringeren Intensitäten. Auffällig ist das Fragment mit  $m/z = 401$  zu dem Fragmentierungsmuster mit den Massen  $m/z = 341$ ,  $m/z = 325$  und den weiteren Fragmentierungen von DGEBA passt. Das Fragmentierungsmuster ist in Abbildung 4.4-16 wiedergegeben.

Zunächst wird unter Bildung einer Oxirangruppe ein Aluminiumoxidhydroxid abgespalten, das anschließend zu einem stabilen tertiären Carbeniumion unter Methanabspaltung weiterreagiert.

Grundlage für die vorgeschlagene Fragmentierungsreihe ist die Additionsreaktion von DGEBA mit Oberflächenhydroxiden. Hierbei wird das terminale Kohlenstoffatom nucleophil vom Sauerstoff der Oberflächenhydroxide unter Ringöffnung und Bildung einer sekundären Alkoholgruppe angegriffen.

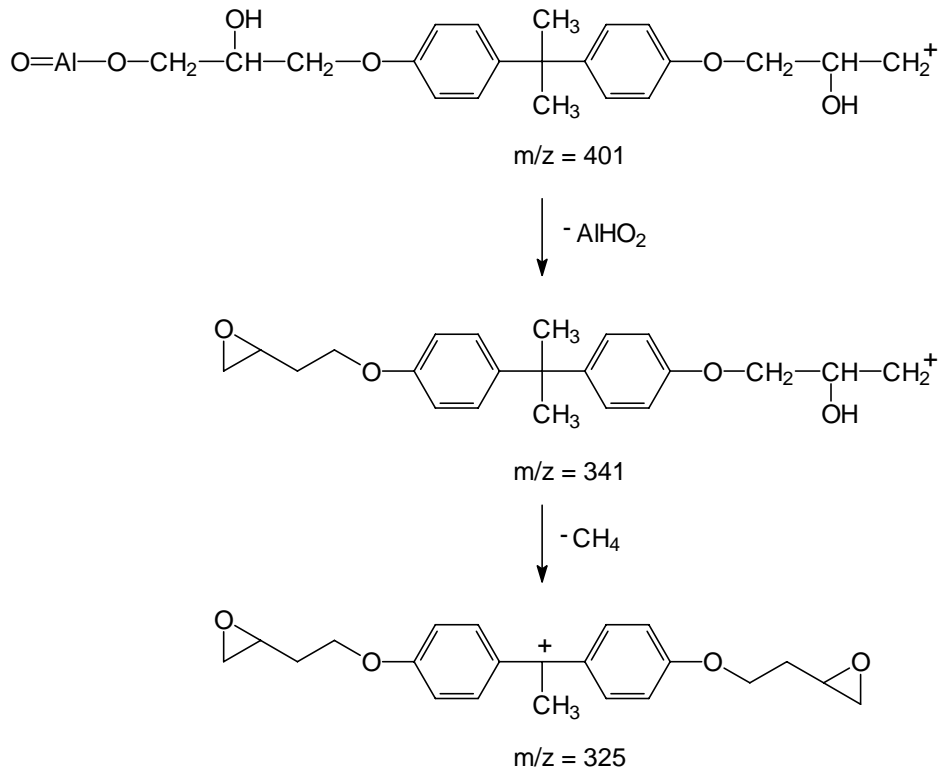


Abbildung 4.4-16: Fragmentierungsvorschlag für die zweite Fragmentierungsreihe von DGEBA auf entfetter Aluminiumoberfläche

Die Adsorptions- und Desorptionsversuche von DGEBA mit Temperierung auf der entfetteten Aluminiumoberfläche zeigen in dünnen Schichten zwei unterschiedliche Reaktionen zwischen der Substratoberfläche und dem Harz. Ein Vergleich der drei Messstellen führt zu dem Ergebnis, dass nur in dem hier aufgeführten Massenspektrum die Fragmentierungsreihe, die aus der Addition von DGEBA mit Oberflächenhydroxiden resultiert, zu sehen ist. An den beiden anderen Messstellen dominiert die Fragmentierungsreihe der Homopolymerisation von DGEBA.

Zurückführend auf die Fragmentmuster der Bruchflächen sind deutlich Analogien zwischen den Zuordnungen der Fragmentmuster zu gewissen Molekülstrukturen zu erkennen. Somit ist indirekt bewiesen, dass nicht nur die eigentliche Polyadditionsreaktion der Klebstoffkomponenten miteinander vorliegt, sondern auch noch Reaktionen zwischen dem Harz und der Substratoberfläche stattfinden.

Hierdurch können auch die verschiedenen Fragmentierungsmuster auf den Bruchfläche der Klebstoffseite erklärt werden, wobei aber noch die Oberflächenrauigkeit der Bruchflächen eine Rolle spielt, da in den ToF-SIMS-Messungen, wie schon erwähnt, nur ein bis zwei Atomlagen entfernt werden.

Einen Erklärungsansatz hierfür geben die in Abbildung 4.4-17 dargestellten Weisslicht-Interferometeraufnahmen der Substratoberfläche und der Bruchflächen. In allen Aufnahmen ist noch die Walztextur des Aluminiums zu erkennen.

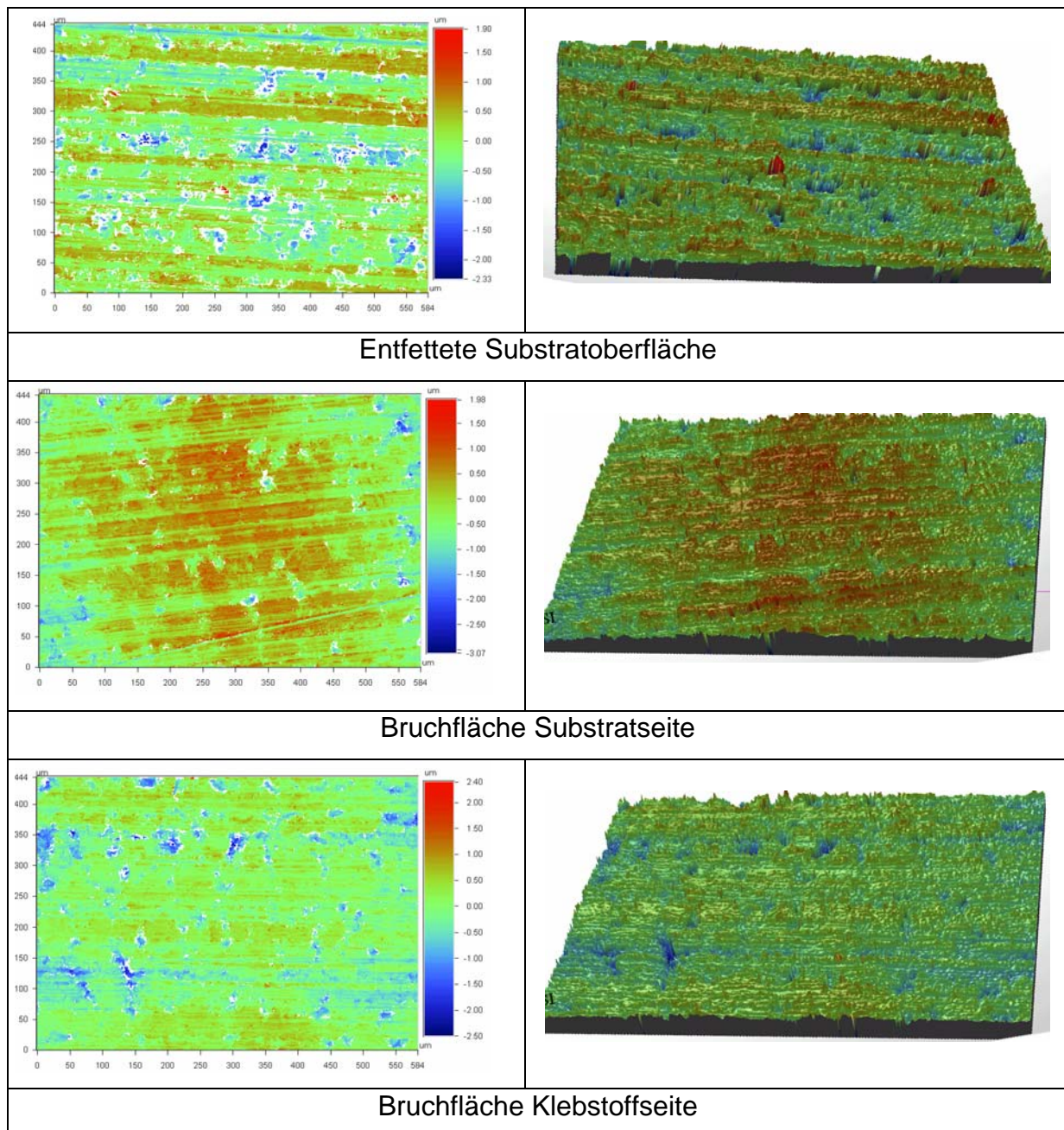


Abbildung 4.4-17: Vergleich der Oberflächentopographie der entfetteten Probe mit denen der Bruchflächen

Die Topographien der Bruchflächen zeigen in den dreidimensionalen Aufnahmen nicht mehr die starken Rauigkeitsspitzen bzw.- tiefen wie die Substratoberfläche selber, doch liegt weiterhin eine Oberfläche mit Ra- Werten um 200 nm vor. Wird



bedacht, dass die Fokussierung des Primärstrahls bei der ToF-SIMS-Messung  $< 1 \mu\text{m}^2$  ist und die betrachtete Fläche um den Faktor 1000 größer ist als der Primärstrahl, so werden an verschiedenen Messstellen unterschiedliche Polymerzustände bzw. verschiedene Intensitäten für gleiche Fragmente detektiert, woraus wiederum die Abweichungen in den Spektren resultieren können.

Abschließend zur Betrachtung der entfetteten Zugscherprobe wird der Fragestellung nachgegangen, wie dick die Polymerschicht auf der Substratseite vorliegt und bis in welche Klebstofftiefe Elemente der Substratoberfläche nachweisbar sind.

Zunächst wird für einen späteren Vergleich mit der Zugscherprobe, ein SNMS-Tiefenprofil einer entfetteten AlMg3-Probe erstellt, wobei an dieser Stelle nicht auf eine Detailbeschreibung eingegangen wird (siehe Abbildung 4.4-18).

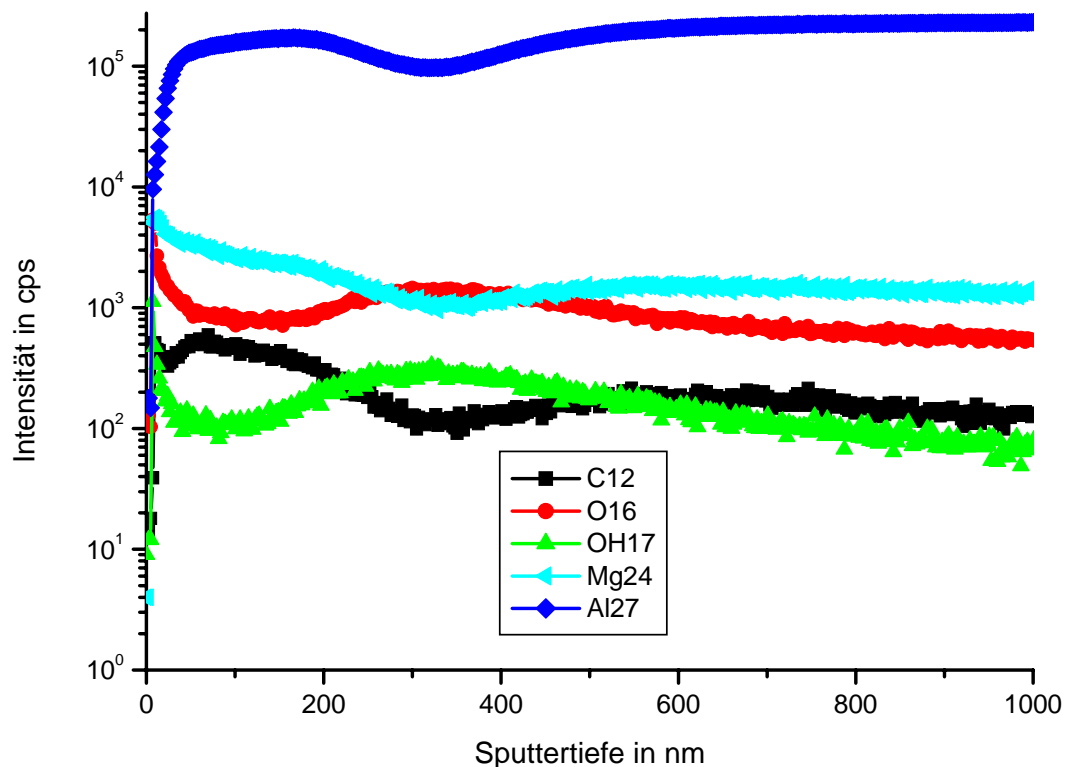


Abbildung 4.4-18: SNMS-Messung der Substratoberfläche

Die SNMS-Ergebnisse der Substratoberfläche einer gezogenen Zugscherprobe für verschiedene Elemente bzw. Elementverbindungen sind in Abbildung 4.4-19 bis zu einer Sputtertiefe von 500 nm wieder-gegeben. Die Intensität von Aluminium steigt zunächst an, durchläuft bei 100 nm ein Maximum und erreicht bei 200 nm seinen minimalen Intensitätswert. Ab einer Sputtertiefe von 250 nm steigt die

Aluminiumintensität wiederum an. Der Verlauf der Intensitätskurve für die Hydroxid-Gruppe verhält sich zum Verlauf der Aluminiumkurve spiegelbildlich. Die Intensität des Sauerstoffsignals hingegen fällt zunächst bis 100 nm ab und verändert sich in dem betrachteten Sputterbereich nur noch minimal. Die Kohlenstoffkurve zeigt bis 125 nm keine Intensitätsänderung, fällt anschließend bis 200 nm ab und verläuft dann parallel zur Abszisse.

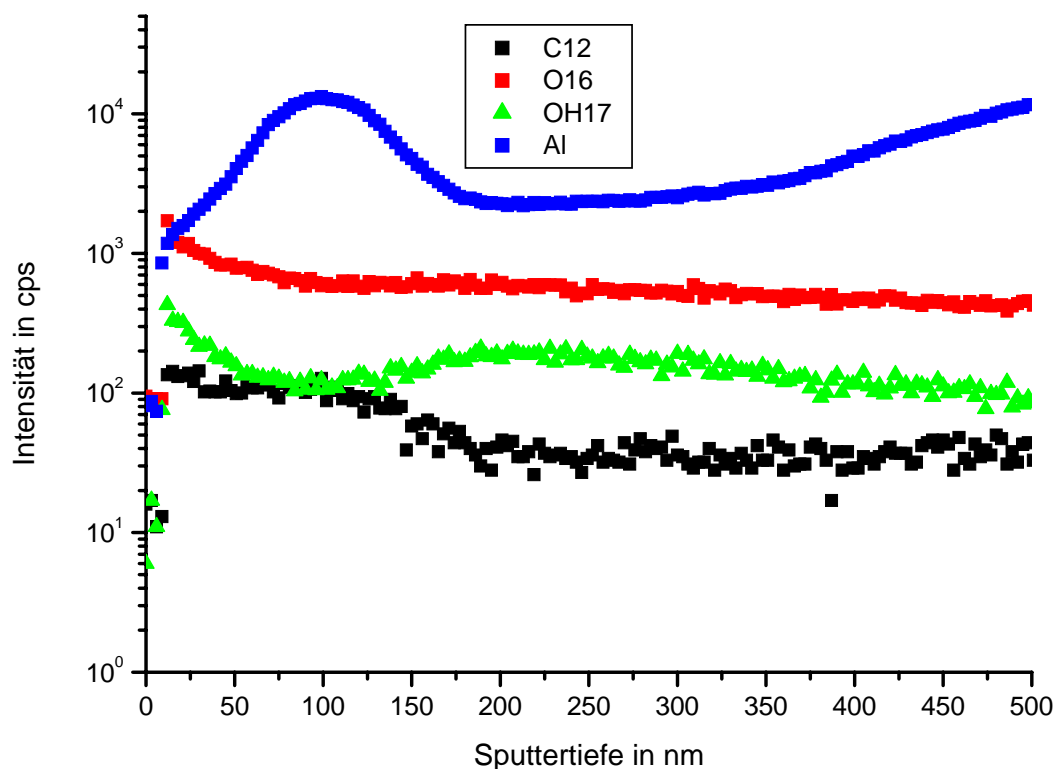


Abbildung 4.4-19: SNMS-Messung der Substratseite einer gezogenen entfetteten Zugscherprobe

Auffällig ist der Anstieg der Aluminiumintensität im vorderen Sputterbereich und die Abnahme der Hydroxidintensität. Ursachen hierfür können auf einer kurzzeitigen Anreicherung von Aluminium in der Messzelle oder auf einer Penetration des Klebstoffs in die Substratoberfläche beruhen.

Die Tiefenprofilmessung der Klebstoffseite in Abbildung 4.4-20 zeigt für alle untersuchten Elemente einen gleichmäßigen Abfall bis ungefähr 150 nm, dann verlaufen alle Kurven parallel zur Abszisse.

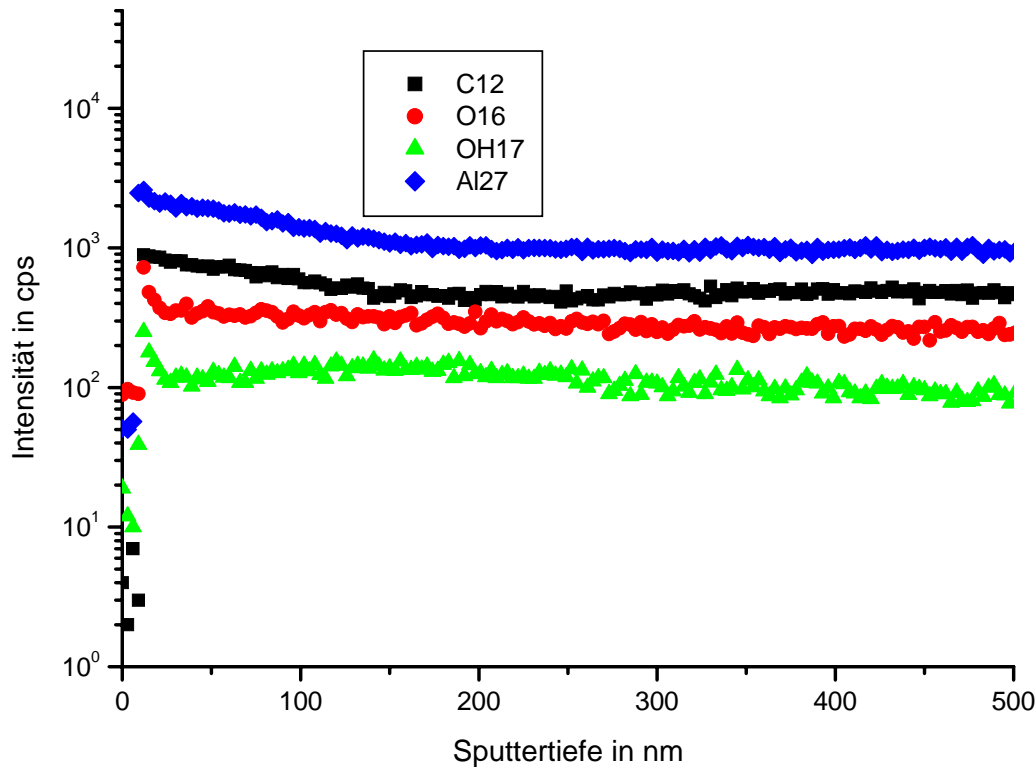


Abbildung 4.4-20: SNMS-Messung der Klebstoffseite einer gezogenen entfetteten Zugscherprobe

Nicht eindeutig ist die konstante Intensität des Aluminiumsignals zu erklären. Eigentlich müsste das Signal mit zunehmender Eindringtiefe in den Klebstoff kontinuierlich abnehmen.

Die ToF-SIMS-Messungen an entfetteten Zugscherproben haben zusammenfassend folgende Ergebnisse gebracht. Zunächst ist es auffällig, dass auf der Substratseite nach dem makroskopisch adhäsiven Bruch noch Klebstoffreste auf der Oberfläche vorliegen, deren Fragmente hauptsächlich auf Strukturen mit einer Epoxidgruppe beruhen und sowohl sekundäre als auch tertiäre Aminstrukturen aus dem Netzwerk vorliegen. Anders verhält es sich bei der ToF-SIMS-Analyse der Klebstoffseite. Hier sind hauptsächlich Fragmente aus dem Netzwerk des Klebstoffes ersichtlich, deren Strukturen aufgrund der vorliegenden tertiären Amine hochvernetzt sind. Im Gegensatz zur Analyse der Substratseite kann für die Klebstoffseite aus dem Fragmentmuster das Vorliegen einer Aluminiumorganylverbindung postuliert werden.

#### 4.4.2 Oberflächenanalytische Untersuchungen an gebeizten Zugscherproben

Nach dem Beizprozess ist die Belegung der AlMg3-Oberfläche mit Walzölen nicht mehr so deutlich zu sehen wie nur nach dem Entfetten im Ultraschallbad. Durch das Beizen wird erstens die Intensität des Al<sup>+</sup>-Ionen-Peaks erhöht und zweitens die Intensität der Fragmente im höher molekularen Bereich, die auf organisches Material zurückzuführen sind, erniedrigt (siehe Abbildung 4.4-21 ). Außerdem liegt in den ersten beiden Atomlagen kein Magnesium mehr vor.

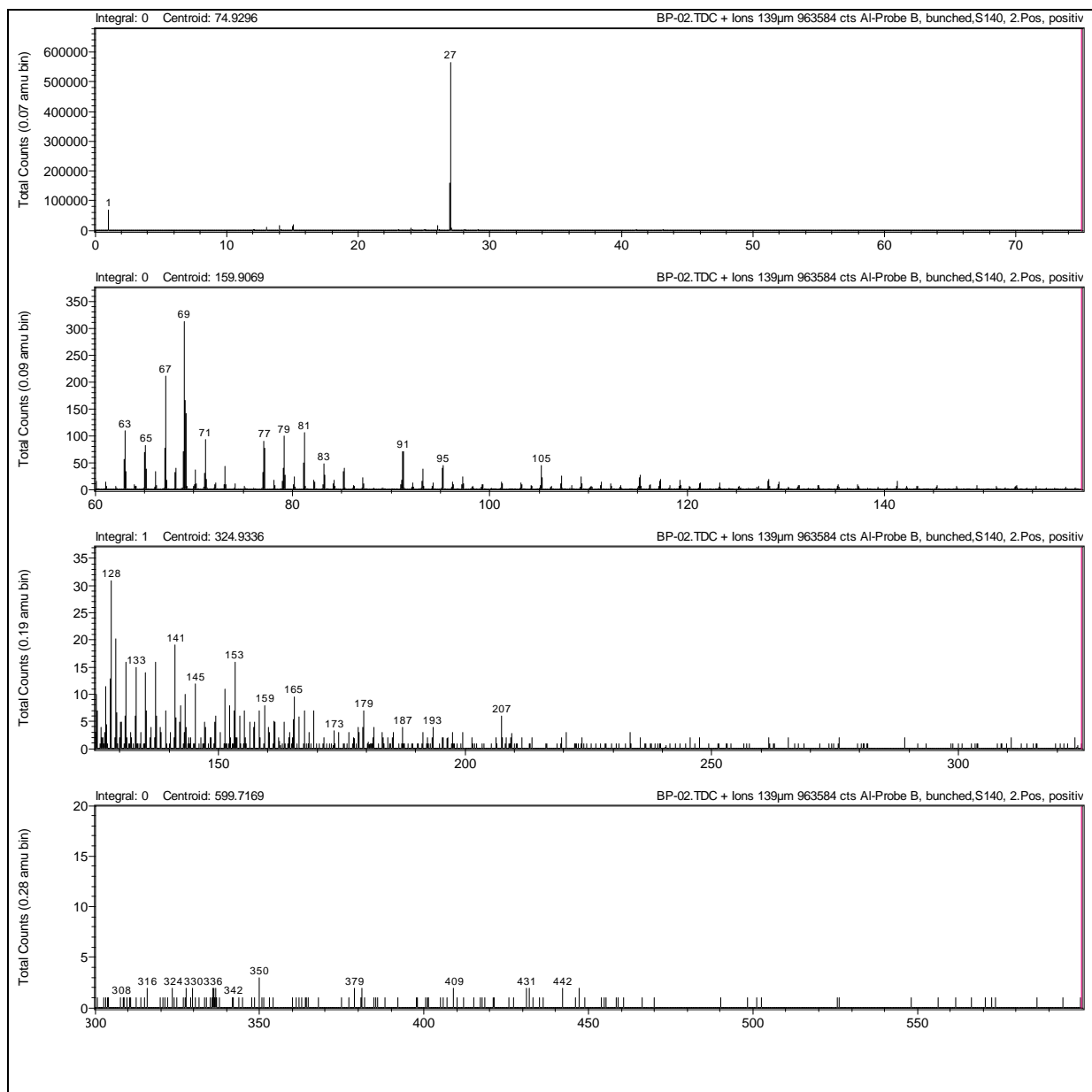


Abbildung 4.4-21: ToF-SIMS-Messung der gebeizten AlMg3-Oberfläche

In Abbildung 4.4-22 ist das ToF-SIMS-Spektrum für die Bruchfläche der Substratseite einer gebeizten Probe wiedergegeben. Der dominierende Massenpeak in dem Spektrum beruht auf dem Aluminiumion  $m/z = 27$ . In dem Massenbereich von  $m/z = 300$  bis  $m/z = 600$  sind direkt keine Fragmente zu sehen, die dem Netzwerk des Klebstoffs zugeordnet werden können. Einzig das Fragment mit  $m/z = 419$  deutet auf eine Aluminiumorganylstruktur hin. Jedoch ist wegen der hohen Anzahl der auftretenden Massenpeaks die Festlegung der Masse  $m/z = 419$  rein willkürlich und somit würde das Massenspektrum überinterpretiert bzw. eine in sich schlüssige Interpretation ist nicht möglich. Ferner ist es nicht möglich, wegen der geringen Intensität der Massenpeaks im höhermolekularen Bereich die exakte Masse einzelner Verbindungen zu bestimmen, da immer mehrere Massenpeaks nebeneinander auftreten.

Weiterhin zeigt das Massenspektrum der Substratseite aber auch nicht die signifikanten Massenpeaks der gebeizten Oberfläche, wie in Abbildung 4.4-21 dargestellt.

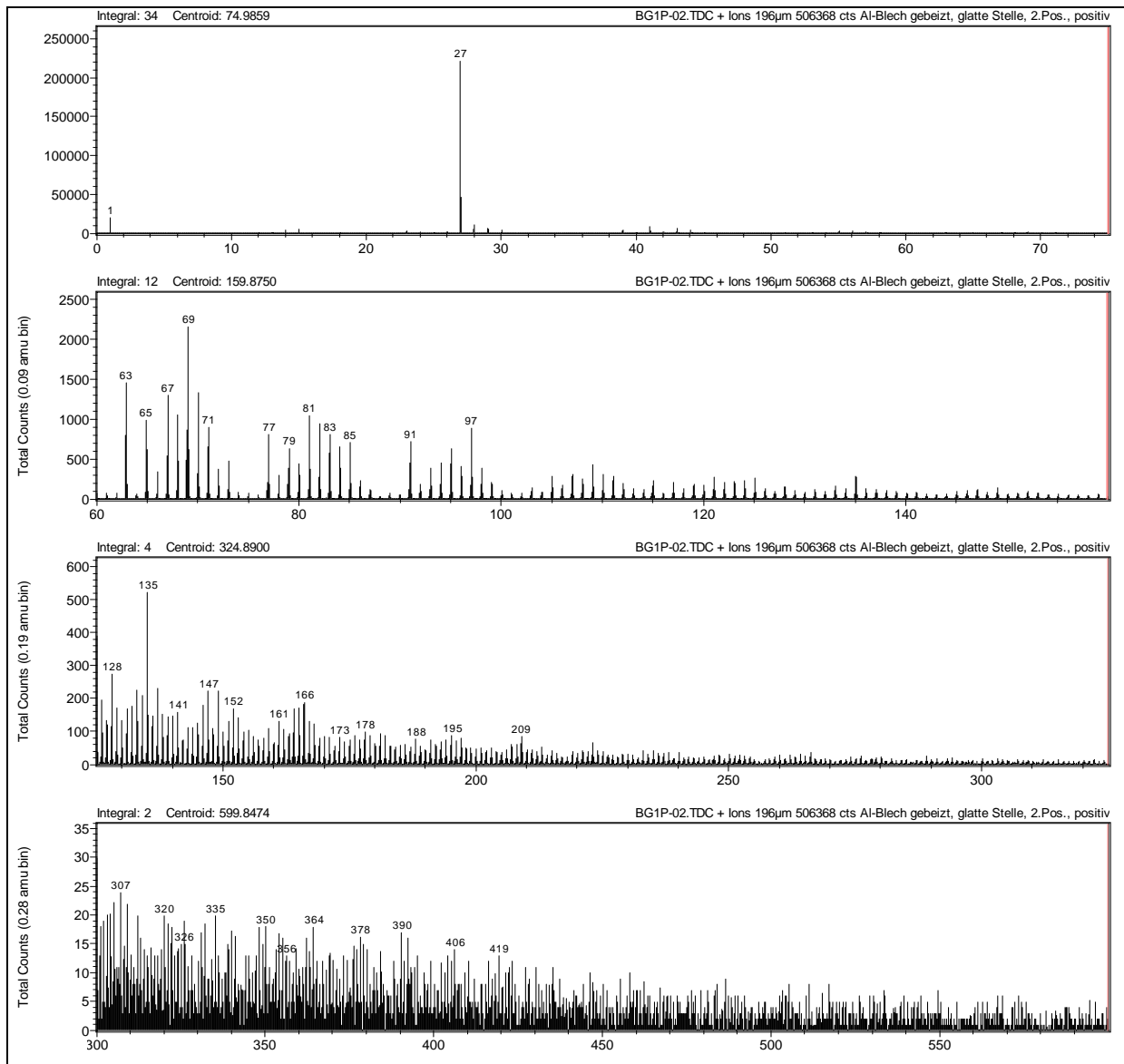


Abbildung 4.4-22: ToF-SIMS-Messung der positiven Sekundärionen der Substratseite einer gebeizten Zugscherprobe

Im Gegensatz zu dem ToF-SIMS-Spektrum der Bruchfläche der Substratseite, können der Bruchfläche der Klebstoffseite, wie in Abbildung 4.4-23 dargestellt, eindeutig Fragmente dem entstandenen Polymernetzwerk zugeordnet werden. Die auftretenden Fragmente in Abbildung 4.4-23 zeigen teilweise das gleiche Fragmentmuster wie für die entfettete Klebung. Nicht eindeutig den Netzwerkstrukturfragmenten zu zuordnen sind  $m/z = 440$ ,  $m/z = 524$  und  $m/z = 550$ .

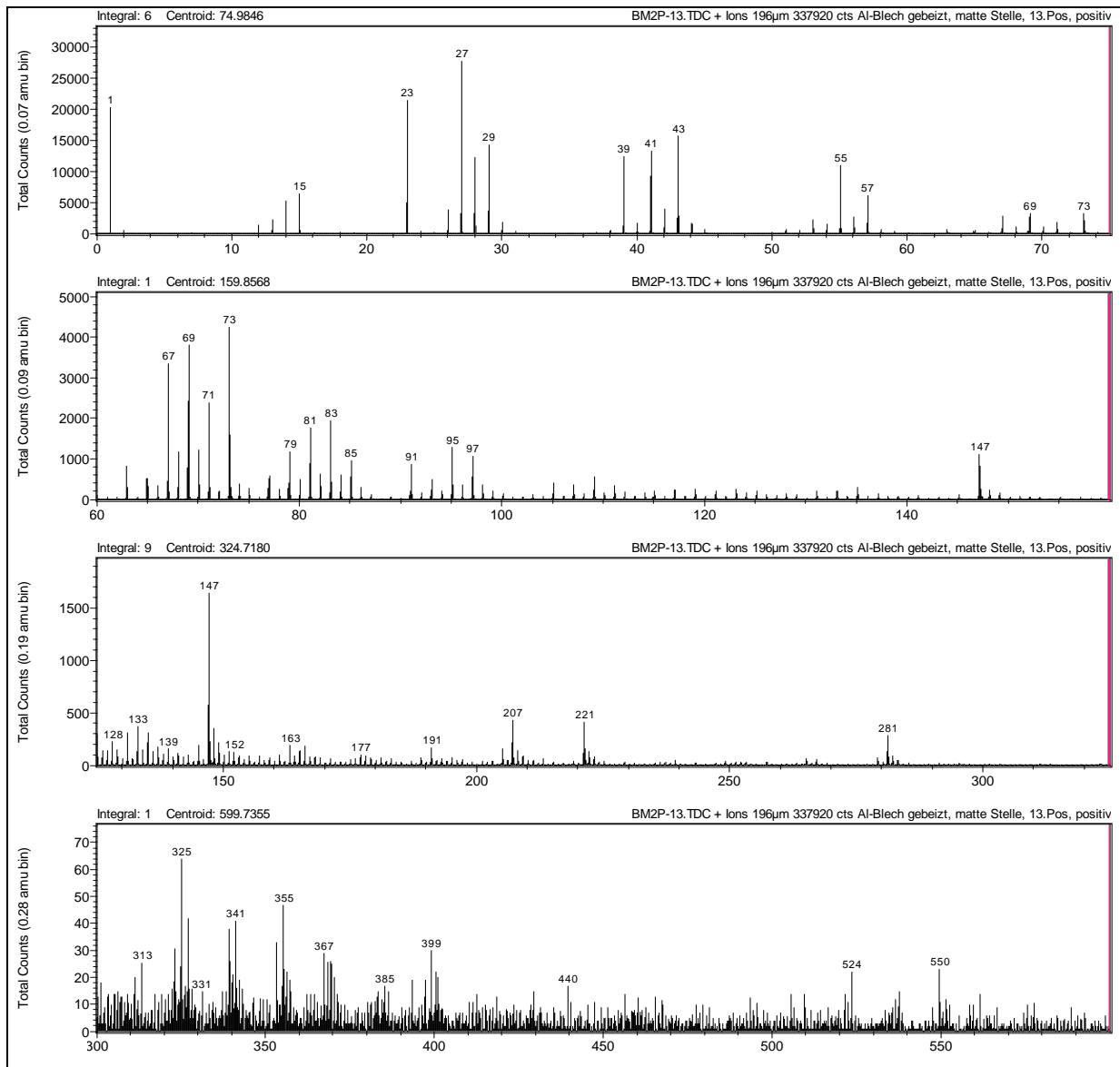


Abbildung 4.4-23: ToF-SIMS-Messung der positiven Sekundärionen der Klebstoffseite einer gebeizten Zugscherprobe

Im niedermolekularen Fragmentierungsbereich sind bei dem Vergleich zweier Messstellen an einer Probe die unterschiedlichen Intensitäten von  $m/z = 27$  auffällig. Das obere Teilspektrum in Abbildung 4.4-24 zeigt einen höheren Anteil am Aluminiumkation als das untere Teilspektrum und die organischen Fragmente sind in ihrer Intensität im unteren Teilspektrum höher. Außerdem tritt im oberen Teilspektrum noch ein Massenpeak mit  $m/z = 18$  auf, der auf ein  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen schließen lässt. Die Entstehung dieses Kations ist eventuell auf die Kondensationsreaktion zweier Aluminiumhydroxidgruppen zum Aluminiumoxid zurückzuführen und nicht auf an

adsorbiertem Wasser der Substratoberfläche, da dieses schon im ToF-SIMS-Spektrum der Substratoberfläche vorliegen müsste.

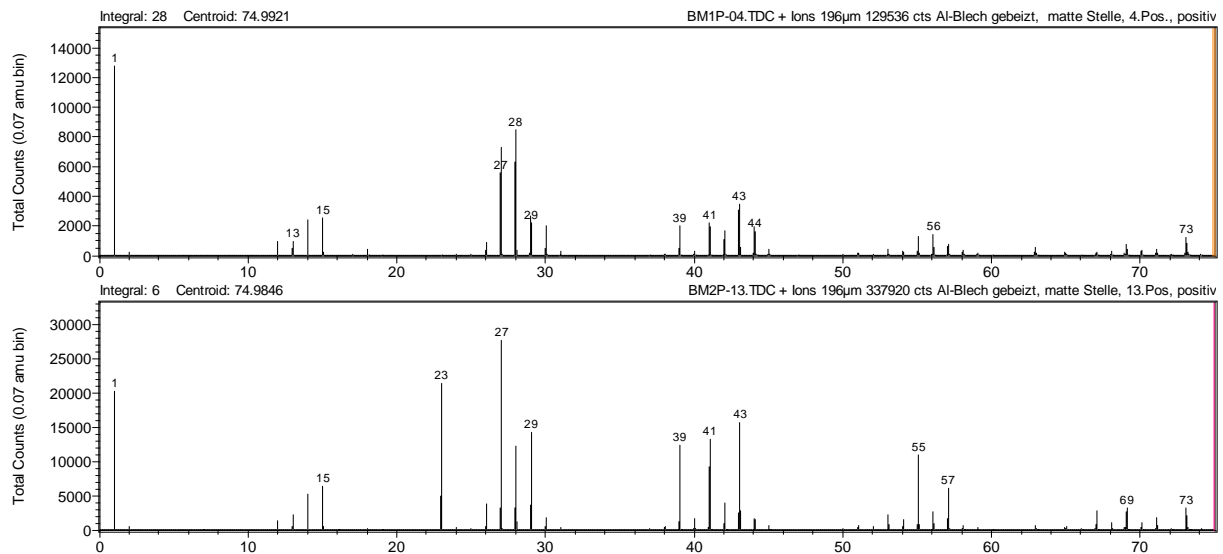


Abbildung 4.4-24: Vergleich des niedermolekularen Massenbereichs für zwei Messstellen einer gebeizten Probe

Der höhermolekulare Fragmentierungsbereich zeigt ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen den auftretenden Massenpeaks. So ähnelt das Fragmentierungsmuster des oben aufgeführten Spektrums in Abbildung 4.4-25 mehr dem Spektrum der Bruchfläche der Substratseite als dem der Klebstoffseite.

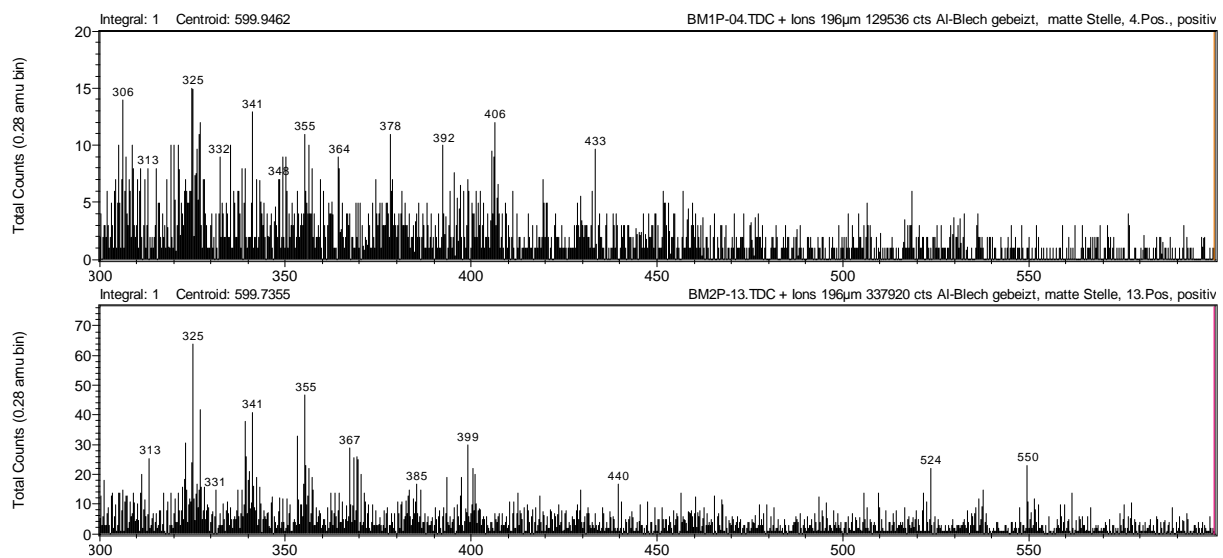


Abbildung 4.4-25: Vergleich des höhermolekularen Massenbereichs für zwei Messstellen einer gebeizten Probe



Interessant sind die Massen  $m/z = 433$ ,  $m/z = 419$  (nicht markiert) und  $m/z = 355$ . Ihnen können wiederum keine Fragmentstruktur aus dem Netzwerk zugeordnet werden. Der Strukturvorschlag für die Fragmente  $m/z = 433$  und  $m/z = 355$  sind in Abbildung 4.4-26 wiedergegeben. Eine homologe Fragmentierungsreihe kann für die Fragmente in den Massenspektren nicht gefunden werden.

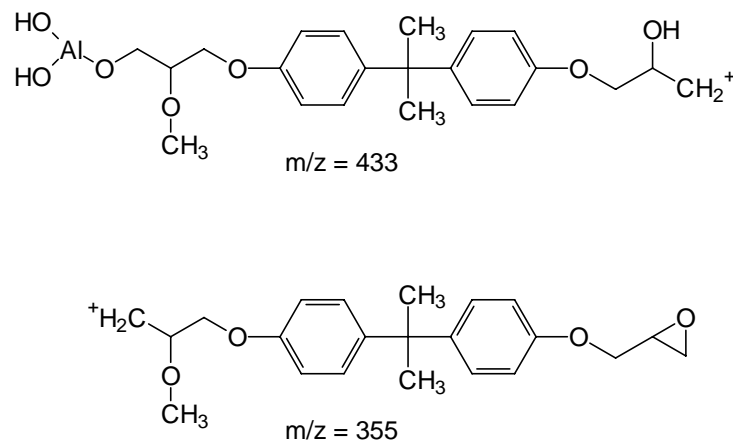


Abbildung 4.4-26: Strukturvorschlag für  $m/z = 433$

Die Entstehung der Fragmente kann nicht über die Additionsreaktion der Klebstoffkomponenten miteinander erklärt werden, sondern sie folgen wahrscheinlich aus der Homopolymerisation der Harzkomponente, die durch die Aluminiumoberfläche katalysiert wird. Andererseits weist besonders das Fragment mit  $m/z = 433$  daraufhin, dass eine der beiden Epoxidgruppen mit dem Amin reagiert. Dies bedeutet, dass in dem Grenzschichtbereich zwischen Substratoberfläche und Klebstoff zwei Netzwerke als Folge zweier konkurrierender Reaktionen gebildet werden. Inwieweit die Annahme stimmt, muss in weiterführenden Untersuchungen anhand von Modelloberflächen überprüft werden.

Wie schon bei der Interpretation der Zugscherproben für die entfettete Oberfläche erwähnt, kommt es zu Differenzen in den ToF-SIMS-Messungen aufgrund der Oberflächentopographie der Proben und der Fokussierung des Primärionenstrahls. In Abbildung 4.4-27 sind die Weißlichtinterferometeraufnahmen der Substratoberfläche und der Bruchflächen dargestellt. Der Vergleich der dreidimensionalen Aufnahmen der Bruchflächen mit der Aufnahme der Substratoberfläche zeigt deutlich ähnliche Oberflächentopographien auch nach dem Zerreißen der Probe. Die Topographie der Substratoberfläche und der Bruchfläche der Substratseite erscheint weniger glatt als

die Bruchfläche der Klebstoffseite. Die Bestimmung der Rauigkeitswerte führt hingegen für die Substratseite zu  $R_a = 232 \text{ nm}$  und  $R_z = 4,7 \text{ }\mu\text{m}$  und für die Klebstoffseite zu  $R_a = 306 \text{ nm}$  und  $R_z = 10,7 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Oberflächenrauigkeit der Bruchflächen sind demnach innerhalb gewisser Standardabweichungen identisch.

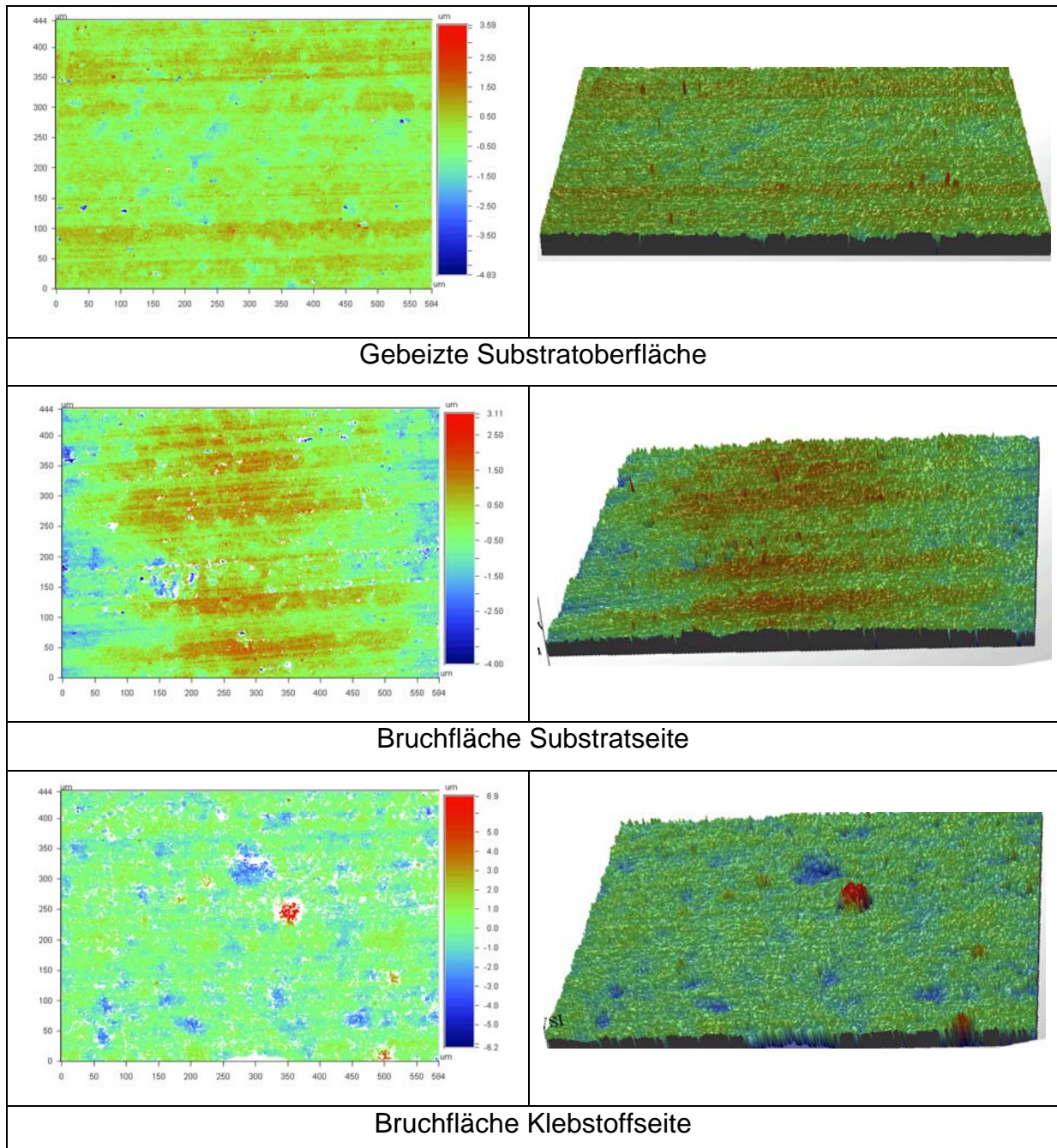


Abbildung 4.4-27: Vergleich der Oberflächentopographie der gebeizten Probe mit denen der Bruchflächen

Es kann also von der Annahme ausgegangen werden, dass der Bruch im Aluminiumoxid-/Klebstoffbereich verläuft. Nähere Informationen hierzu liefern auch die unten dargestellten SNMS-Messungen des Substrates und der Bruchflächen. Die SNMS-Messung der gebeizten Oberfläche alleine zeigt im Anfangsbereich zunächst einen Anstieg des Aluminiumsignals, der auf einem Einfahreffekt oder der Elementanreicherung beruhen kann. Anschließend fällt die Intensität des Signals zunächst flach und ab 120 nm steil ab und beginnt bei ca. 200 nm wieder anzusteigen. Ein analoges Verhalten zeigt die Intensität des Mg-Signals. Die Signalintensität für Sauerstoff und Hydroxid verlaufen spiegelbildlich dazu (siehe Abbildung 4.4-28).

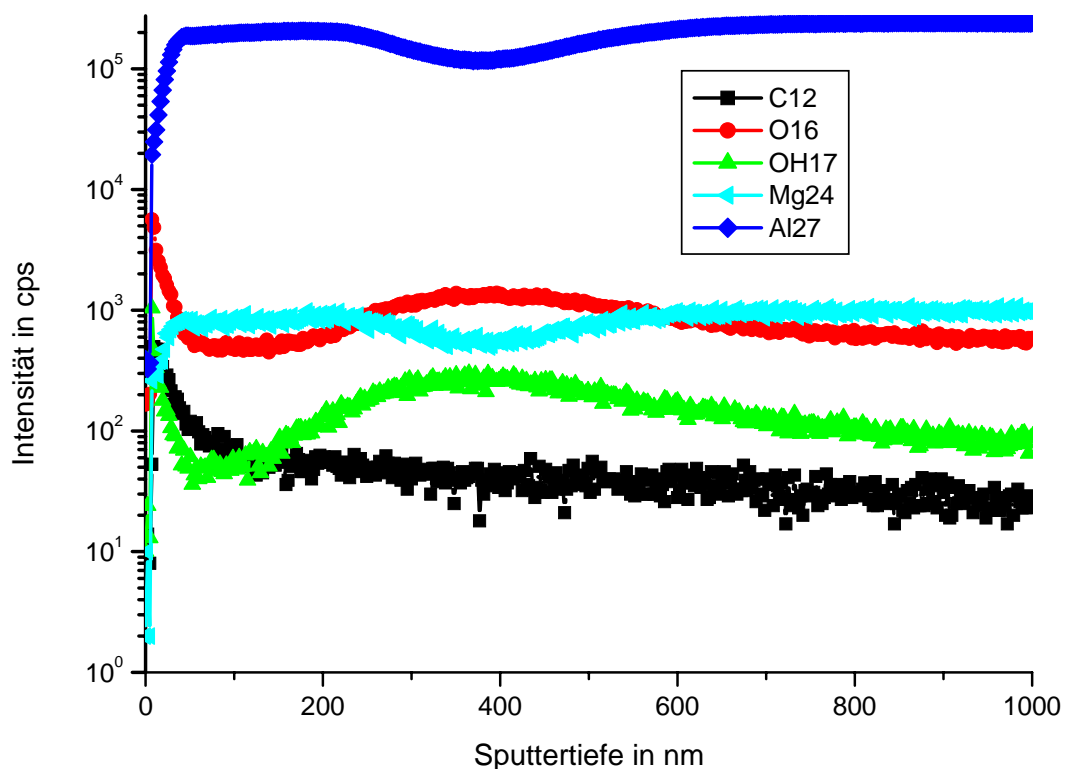


Abbildung 4.4-28: SNMS-Messung einer gebeizten AIMg3-Probe

Der Verlauf des Aluminiumsignals der Bruchfläche der Substratseite, wie in Abbildung 4.4-29 dargestellt, nimmt zunächst bis zu einem Maximum bei 50 nm zu, fällt dann wiederum ab und verläuft anschließend ab 150 nm fast parallel zur Abszisse. Die Intensität des Sauerstoff- und Hydroxidsignals nehmen zunächst bis 50 nm leicht ab, steigen dann wieder fast bis zu Ihren Anfangsintensitätswerten bei 150 nm an. Die Sauerstoffintensität ändert sich danach kaum noch, während die

Hydroxidintensität ab 300 nm wieder minimal abfällt. Die Intensität des Kohlenstoffsignal hingegen fällt im gesamten Messbereich monoton ab.

Auffällig bei der Messung ist die Anreicherung von Aluminium in Oberflächennähe und das geringe Absinken der Kohlenstoffintensität.

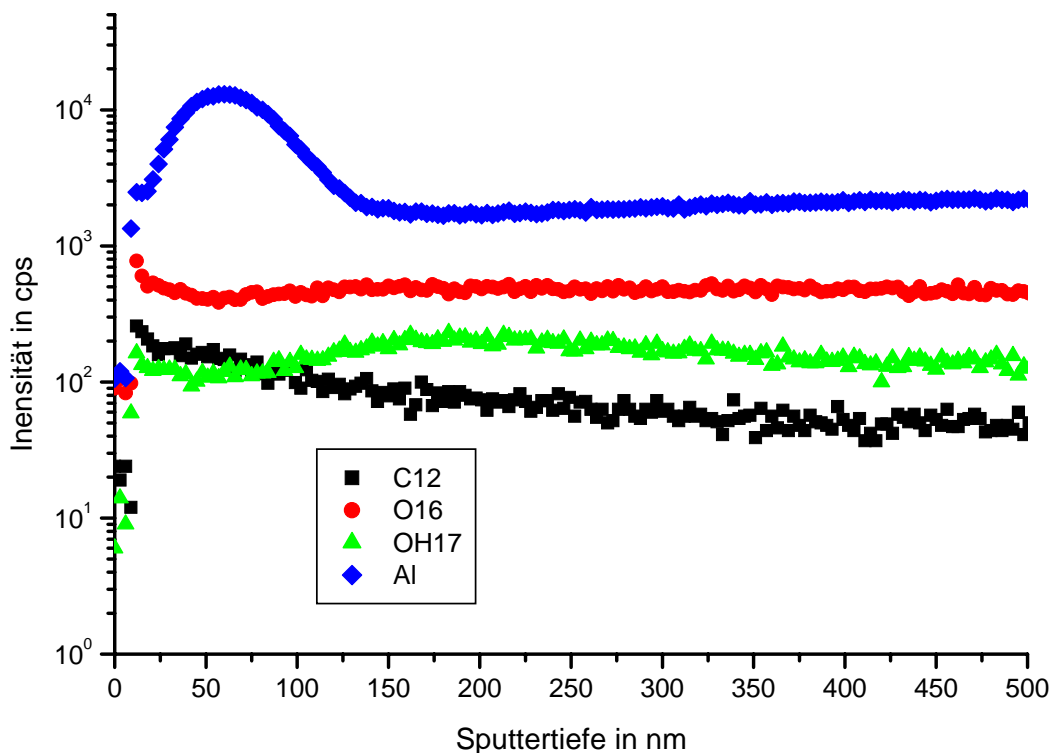


Abbildung 4.4-29: SNMS-Messung der Bruchfläche der Substratseite einer gezogenen gebeizten Zugscherprobe

Die SNMS-Messungen für die verschiedenen Elemente bzw. Elementverbindungen auf der Klebstoffseite sind wegen ihrer geringen Intensitätsänderungen im betrachteten Messbereich nicht prägnant. Merkwürdigerweise steigt die Signalintensität für Aluminium ab einer Sputtertiefe von 200 nm wieder an. Hieraus kann auf eine Migration des Aluminiums in den Klebstoff oder auf den Verlauf der Bruchfläche in der Aluminiumoxidhydroxid geschlossen werden (siehe Abbildung 4.4-30).

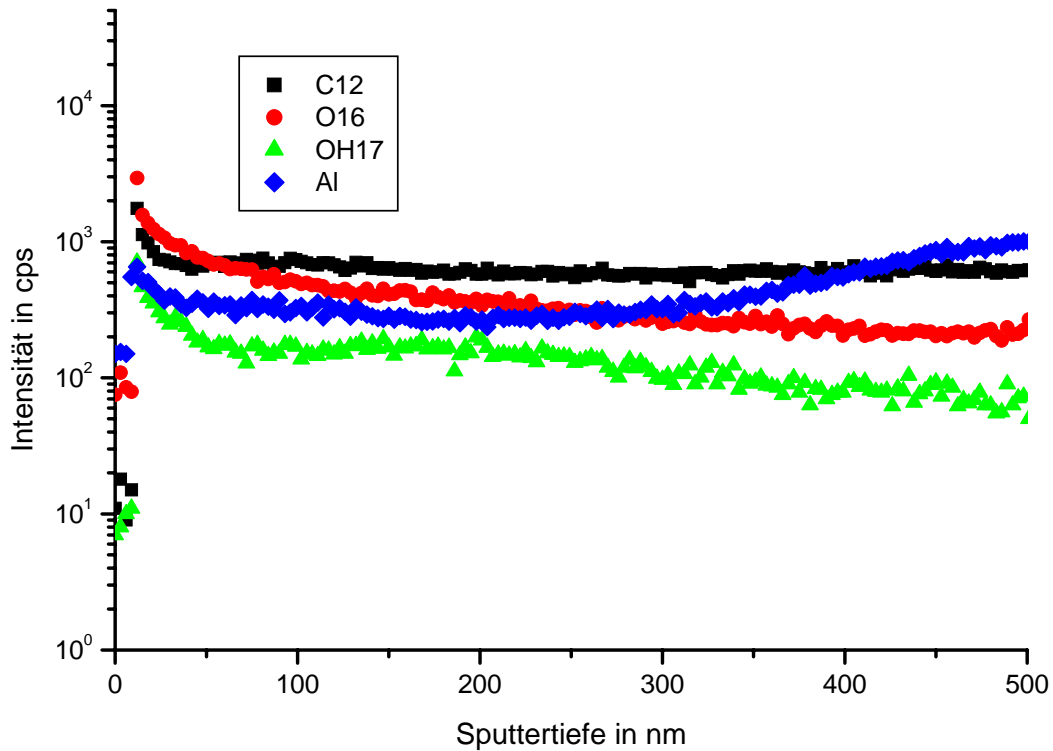


Abbildung 4.4-30: SNMS-Messung der Klebstoffseite einer gezogenen gebeizten Zugscherprobe

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen der Bruchflächen der gebeizten Proben haben gezeigt, dass kein adhäsives Versagen, sondern ein grenzschichtnahes kohäsives Versagen vorliegt. Die ToF-SIMS-Messungen und die SNMS-Messungen weisen auf einen Verlauf des Bruches in der Aluminiumoxidhydroxid/Klebstoffschicht hin.

#### 4.4.3 Oberflächenanalytische Untersuchungen an anodisierten Zugscherproben

Der Trend der Walzölabtragung wird im Spektrum der anodisierten Oberfläche noch deutlicher, in dem der hochmolekulare Bereich nur noch eine extrem geringe Intensität aufweist und das Spektrum von dem  $\text{Al}^+$ -Ion dominiert wird.

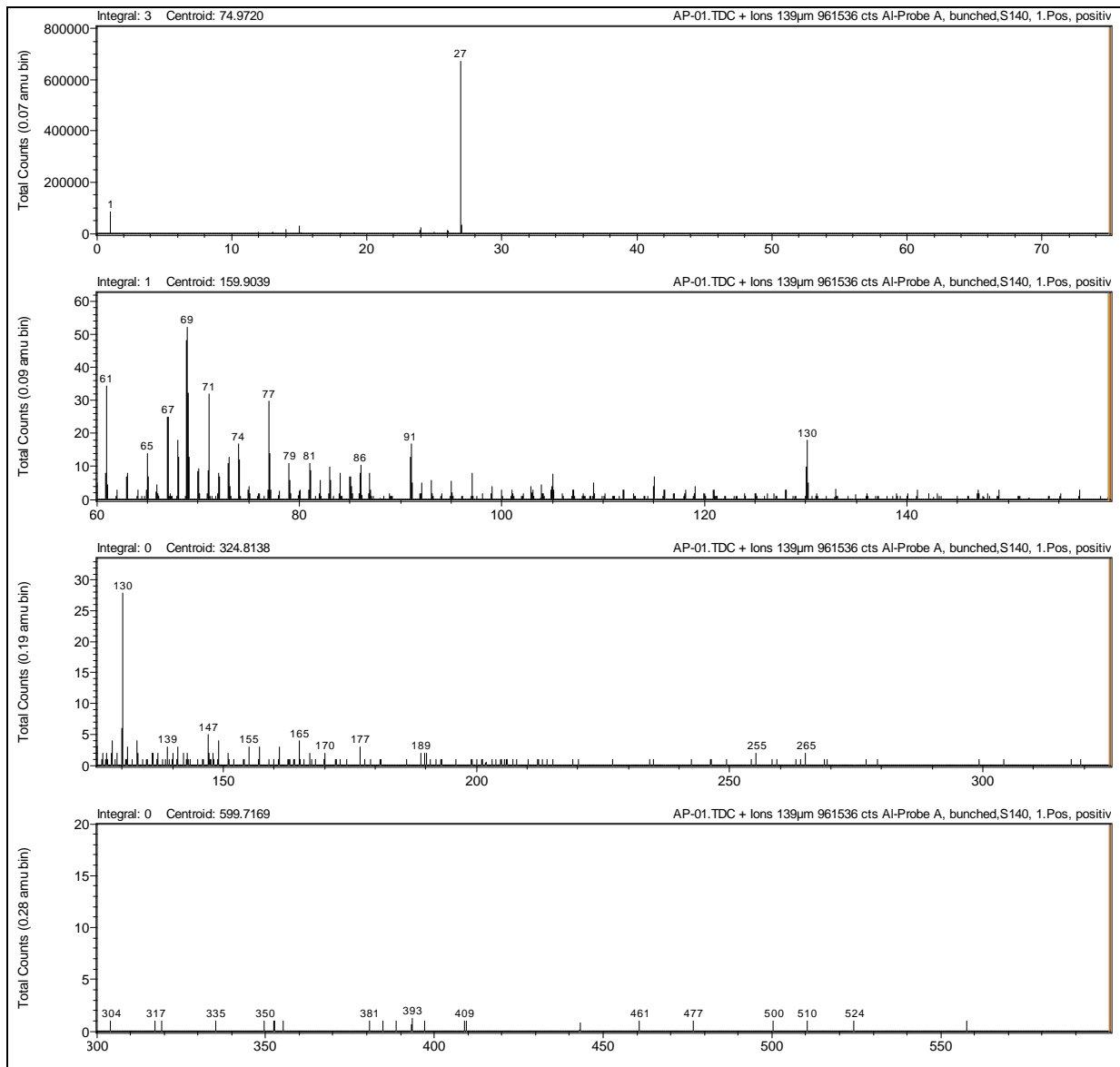


Abbildung 4.4-31: ToF-SIMS-Spektrum der anodisierten AlMg3-Oberfläche

Die Bruchflächen der anodisierten Proben zeigen im Gegensatz zu denen der anderen Oberflächenvorbehandlungen scheinbar nicht nur makroskopisch sondern auch mikroskopisch ein kohäsives Versagen. Wie später noch gezeigt wird, verläuft die Bruchfläche aber in der ausgeprägten Aluminiumoxidschicht.

In Abbildung 4.4-32 ist das ToF-SIMS-Spektrum für die Bruchfläche wiedergegeben. Im niedrigmolekularen Massenbereich ist die hohe Intensität des Signals  $m/z = 27$  auffällig. Es kann sowohl einem  $\text{Al}^+$ -Ion als auch einer  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ -Gruppe zugeordnet werden, wobei die Intensität für das Aluminiumkation größer ist als die des Carbeniumions. Außerdem ist in dem Spektrum ein Peak bei  $m/z = 18$  zu erkennen, der einem  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ion entspricht. Der Ursprung dieser Ionen kann durch die

Kondensationsreaktion der Aluminiumhydroxide erklärt werden. Weiterhin tritt ein Fragment mit  $m/z = 30$  auf, das  $\text{CH}_4\text{N}^+$ -Gruppe entspricht. Der hochmolekulare Massenbereich zeigt Fragmente, die sowohl dem Netzwerk des Klebstoffs als auch Reaktionen zwischen der Harzkomponente mit Aluminiumhydroxiden entstammen.

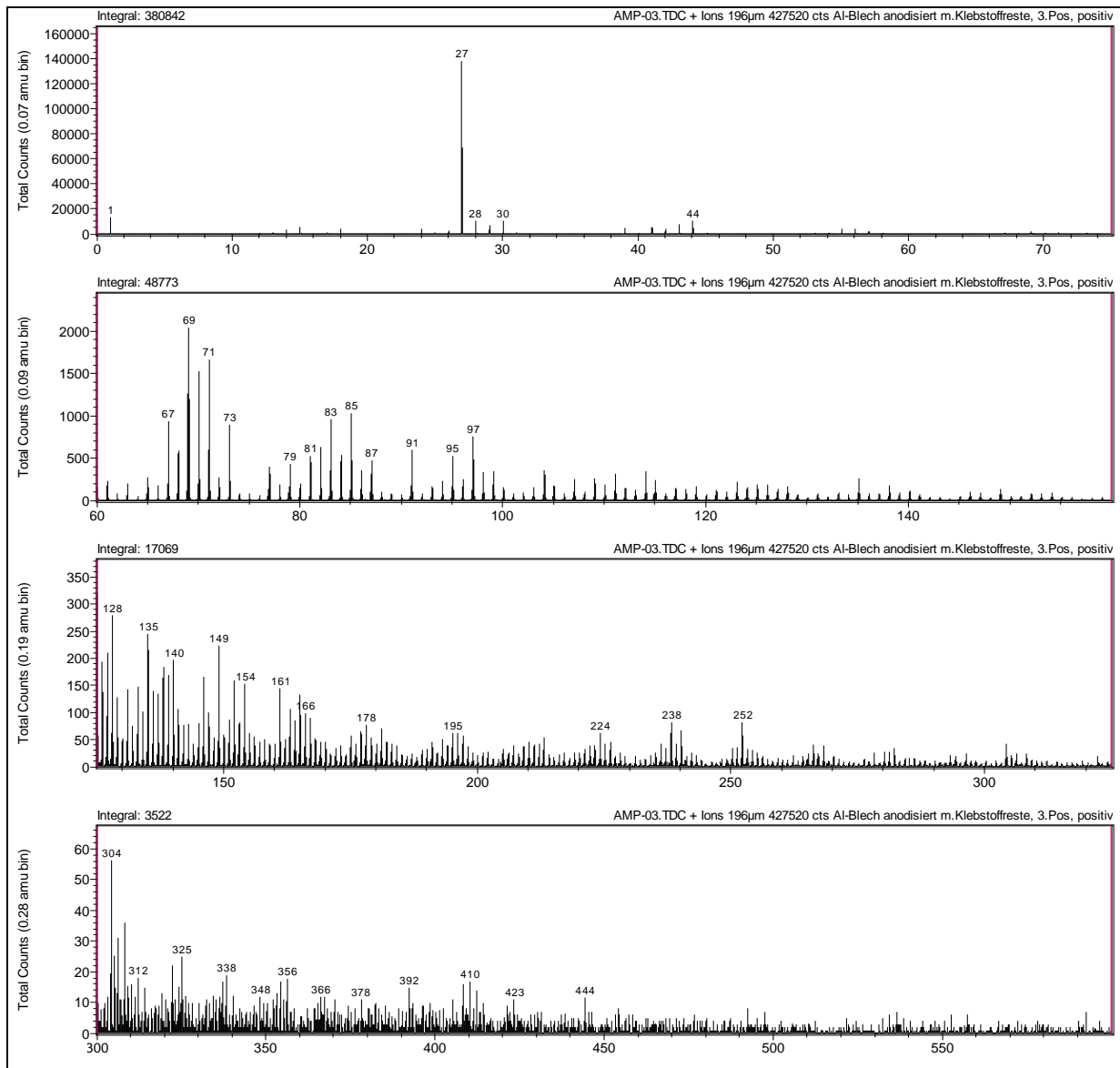


Abbildung 4.4-32: ToF-SIMS-Messung der positiven Sekundärionen der Klebstoffseite einer anodisierten Zugscherprobe

Wie schon bei den ToF-SIMS-Spektren der anderen Oberflächenvorbereitungen beschrieben, ist es wegen der auftretenden Inhomogenitäten sinnvoll, nicht nur eine Messstelle an einer Probe zu betrachten. In Abbildung 4.4-33 ist ein Vergleich zweier Messstellen für den niedrigmolekularen Bereich wiedergegeben. Die auftretenden

Fragmente weichen stark voneinander ab. Während im oberen Spektrumausschnitt hauptsächlich Massen mit  $m/z = 30$  und  $m/z = 44$  auftreten, sind im unteren Teilspektrum Fragmente mit  $m/z = 29$  und  $m/z = 43$  dominant. Außerdem tritt in dem unterem Teilspektrum kein Fragment mit  $m/z = 18$  auf.

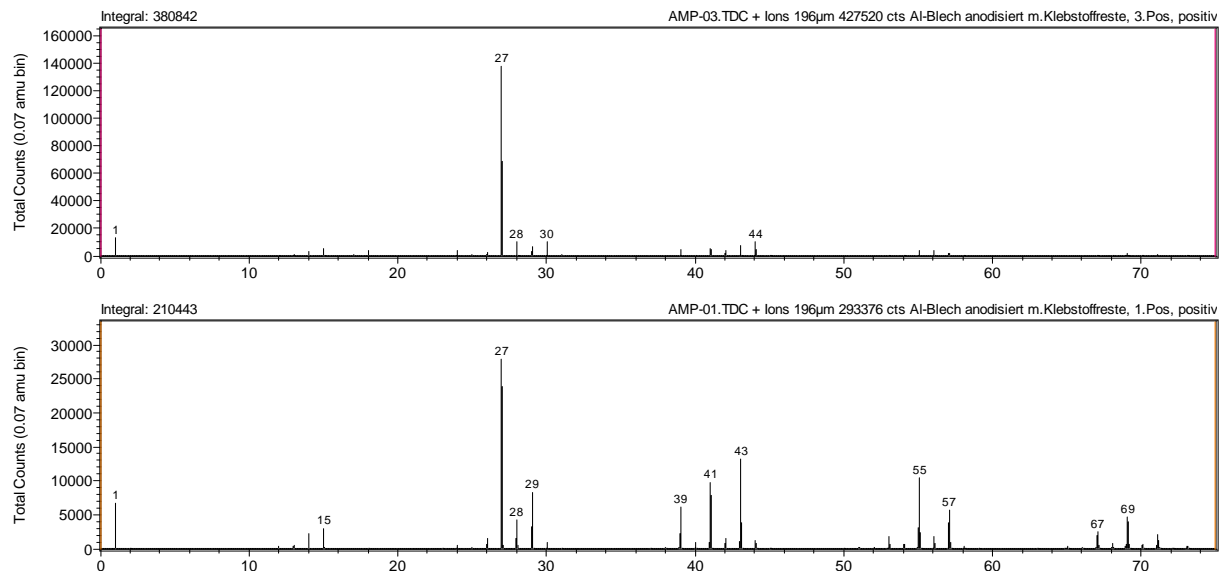


Abbildung 4.4-33: Vergleich des niedrigmolekularen Massenbereichs für zwei Messstellen einer anodisierten Probe

Ein analoges Bild zeigt der Vergleich des höhermolekularen Bereichs der beiden Messstellen (siehe Abbildung 4.4-34). Während die Fragmente der oberen Messstelle nur bis  $m/z = 444$  beziffert sind und keines der Fragmente einer Netzwerkstruktur zugeordnet werden kann, erstreckt sich der bezifferte Bereich im unteren Teilspektrum bis zu einer Massenzahl von  $m/z = 522$  und auftretende Fragmente entsprechen bestimmten Netzwerkstrukturen .



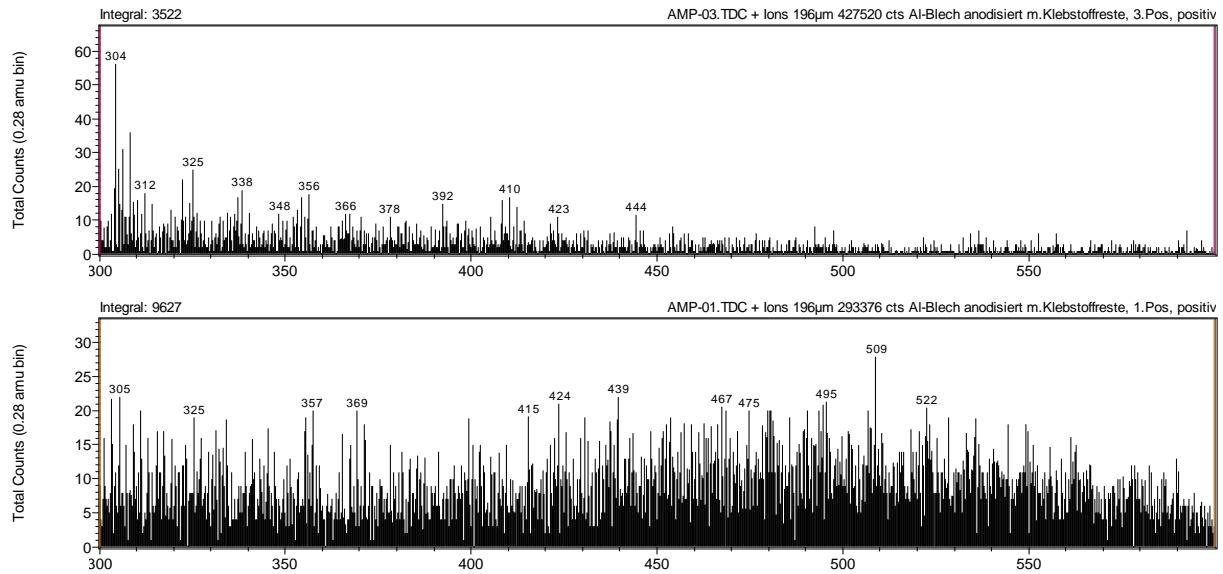


Abbildung 4.4-34: Vergleich des höhermolekularen Massenbereichs für zwei Messstellen einer anodisierten Probe

Das Fragment mit der Masse  $m/z = 444$  entspricht einer Aluminiumorganylstruktur mit der Summenformel  $C_{23}H_{31}NO_6Al$ . Wie in der nächsten Abbildung gezeigt, können zwei Konstitutionsisomere vorliegen, wobei wiederum die eine Epoxidgruppe mit der Aluminiumoberfläche additiv reagiert und die andere Epoxidgruppe mit dem Härter abbildet.

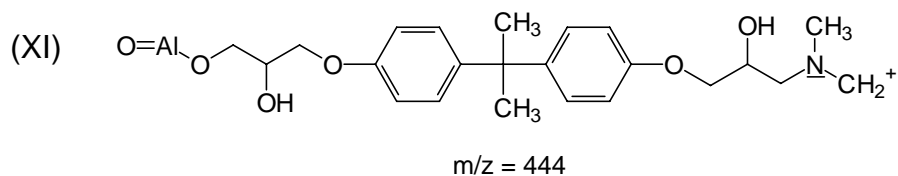
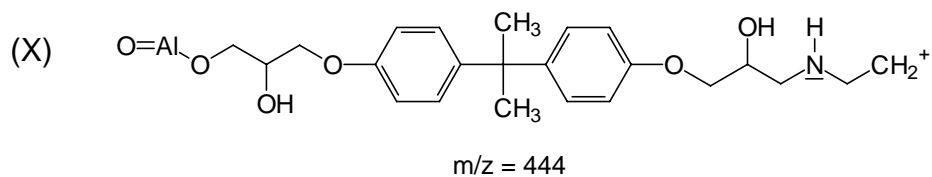


Abbildung 4.4-35: Konstitutionsisomere für den Aluminiumorganylether

Das Auftreten für einer  $C_2H_4^+$ -Gruppe mit  $m/z = 28$  im niedrigmolekularen Massenbereich dient als Indiz, dass das Isomere (X) bevorzugt vorliegt. Es muss

jedoch die Einschränkung gemacht werden, dass diese Carbeniumionbildung auch aus anderen Molekülstrukturen stammen kann.

Als Fragmentierungsreihe hierfür wird der in Abbildung 4.4-36 dargestellte Weg vorgeschlagen. Das Fragment mit  $m/z = 416$  ist, im Gegensatz zu dem Fragment mit  $m/z = 356$ , im Massenspektrum nicht zu sehen. Wie schon erwähnt wird durch die Fragmentierung auch ein  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ion gebildet, das wahrscheinlich durch die Kondensation zweier Aluminiumhydroxide zum Aluminiumoxid gebildet wird.

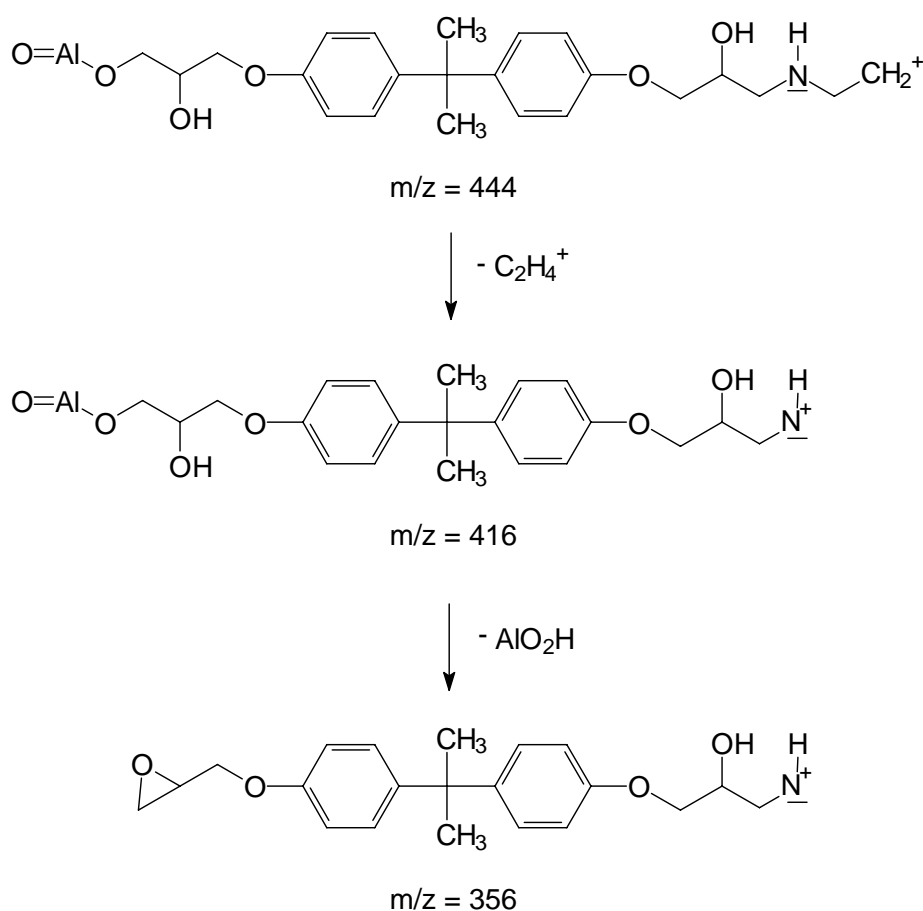


Abbildung 4.4-36: Vorschlag für die Fragmentierung des Carbeniumions  $m/z = 444$

Also müssten in den ToF-SIMS-Spektren auch höhere Homologe auftreten, die auf die Aluminiumhydroxidstruktur zurückzuführen sind. Der Massenpeak  $m/z = 522$  im unteren Teilspektrum in Abbildung 4.4-34 weist auf ein höheres Homologes des Fragmentes  $m/z = 444$  hin. Zu der Massenzahl  $m/z = 522$  gelangt man durch die Addition einer  $\text{AlO}_3\text{H}_3$ -Gruppe an das Aluminiumatom und der Wanderung eines Wasserstoffatoms an das intermediär gebildeten Sauerstoffanion. Umgekehrt wird

das Fragment  $m/z = 444$  durch Abspaltung dieser Gruppe gebildet. Ein indirekter Beweis hierfür ist, dass in dem niedrigmolekularen Fragmentierungsbereich kein Kation mit  $m/z = 18$  zu finden ist, welches für eine Wasserabspaltung durch eine Kondensationsreaktion steht. Andererseits wird hierdurch die Vermutung bestätigt, dass neben der vorgeschlagenen Struktur in Abbildung 4.4-37 auch noch eine andere Aluminiumhydroxidorganylverbindung vorliegen müsste.

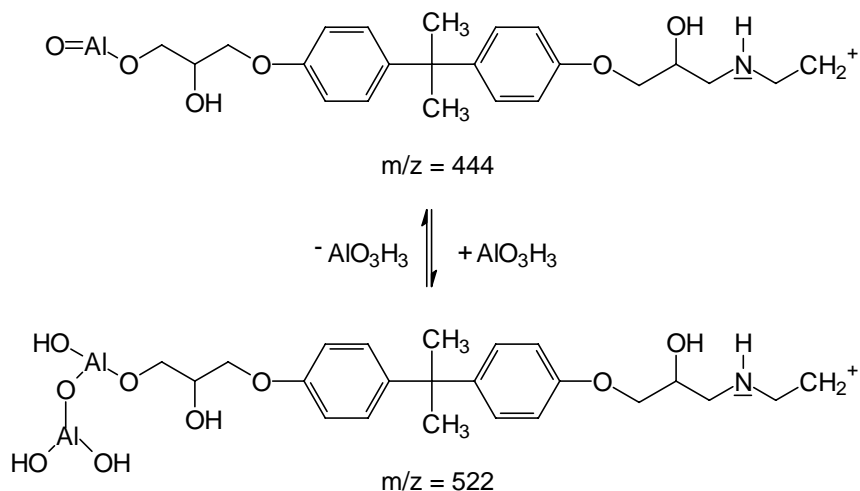


Abbildung 4.4-37: vorgeschlagener Zusammenhang zwischen den Fragmenten  $m/z = 444$  und  $m/z = 522$

Neben den bisher diskutierten Fragmenten, die auf Aluminiumorganylstrukturen beruhen, treten in dem unteren Teilspektrum in Abbildung 4.4-34 auch noch Massenpeaks der reinen Netzwerkstruktur auf. So beruht der Massenpeak  $m/z = 415$  auf der Summenformel  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4$  mit drei möglichen Konstitutionsisomeren, wie in Abbildung 4.4-38 gezeigt.

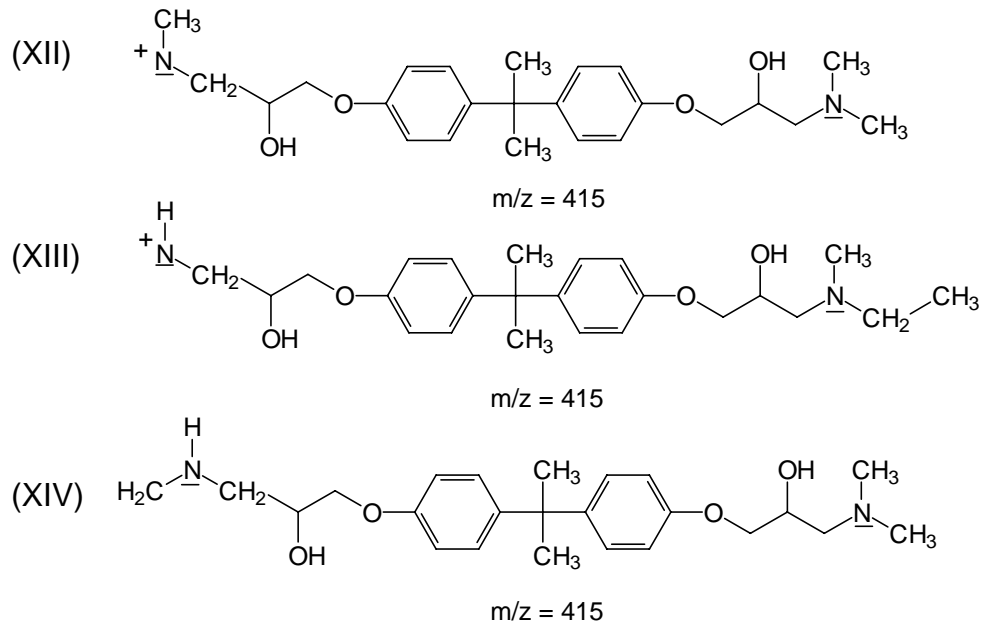


Abbildung 4.4-38: Konstitutionsisomere für Fragment m/z = 415

Welches der drei Isomeren in der Netzwerkstruktur vorliegt, kann aufgrund fehlender Massensignale für die Interpretation nicht gesagt werden.

Wie schon bei den anderen Oberflächenvorbehandlungen beschrieben, sind die verschiedenen Fragmentierungen auf die Oberflächentopographie zurückzuführen. In Abbildung 4.4-39 sind die zwei- und dreidimensionalen Aufnahmen für die anodisierte Substratoberfläche und der kohäsiven Bruchfläche wiedergegeben. Der Vollständigkeit halber sind beide Bruchflächen dargestellt.

Der Vergleich der Bruchflächen zeigt insbesondere bei den dreidimensionalen Aufnahmen eine wesentlich feinere Oberflächenstruktur als bei derjenigen der Substratoberfläche.

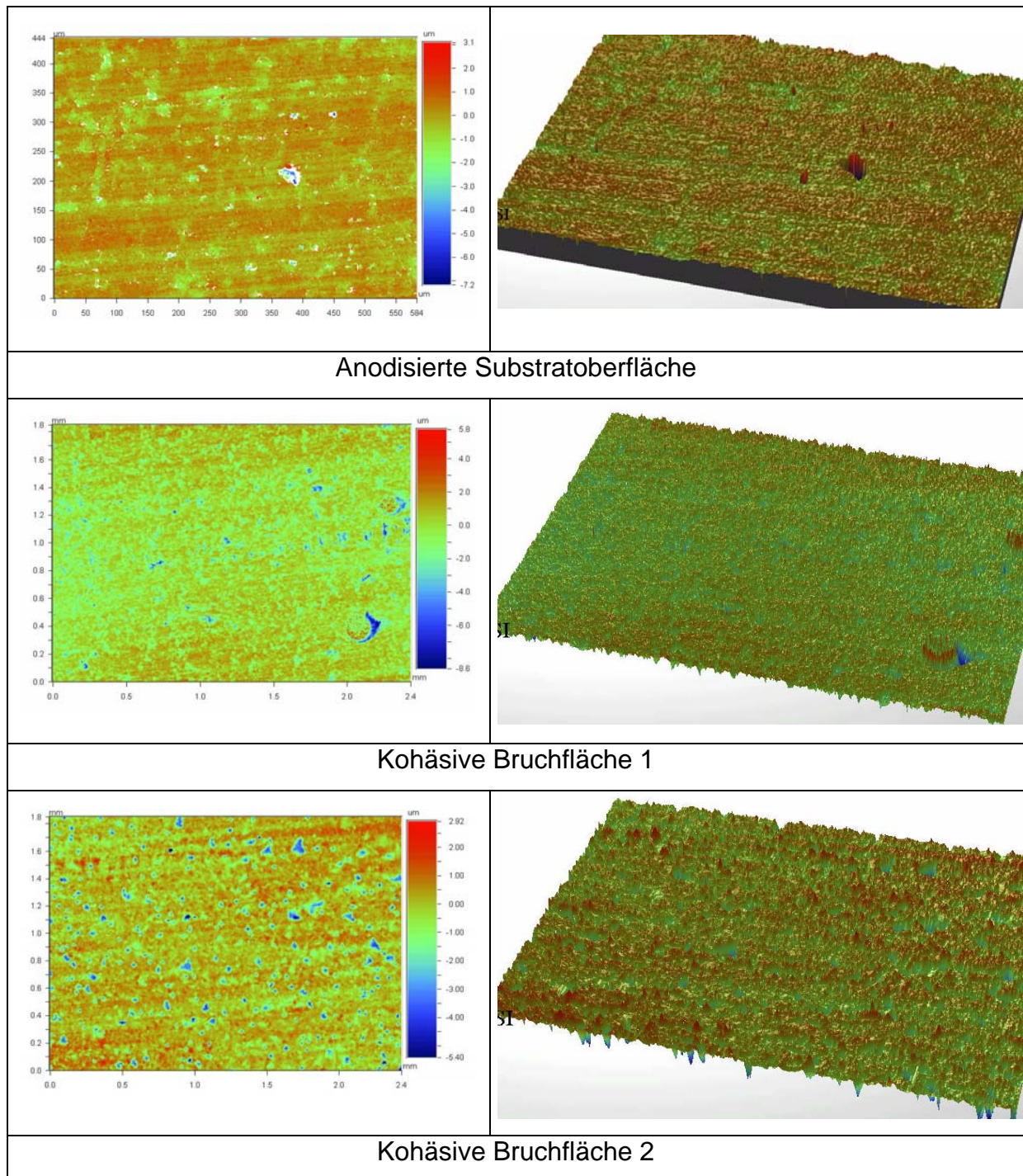


Abbildung 4.4-39: Vergleich der Oberflächentopographie der anodisierten Probe mit denen der Bruchflächen

Die SNMS-Messung der anodisierten Substratoberfläche in Abbildung 4.4-40 zeigt sehr geringe Intensitäten für Magnesium und Kohlenstoff und hohe Intensitäten für Aluminium, Sauerstoff und Hydroxid. Innerhalb des Sputterbereichs ändern sich die Intensität der Elemente und Elementverbindungen kaum.

Ein ähnliches Bild gibt die SNMS-Messung der kohäsiven Bruchfläche der anodisierten Probe in Abbildung 4.4-41 wieder, wobei hier die Intensität des Aluminiumsignals zunächst ansteigt, bei 100 nm Sputtertiefe ein Maximum durchläuft und von 200 nm an parallel zur Abszisse verläuft. Ein reziprokes Verhalten weisen die Signalintensitäten für Sauerstoff und Hydroxid auf, während das Kohlenstoffsignal ungefähr konstant über den Sputterbereich bleibt.

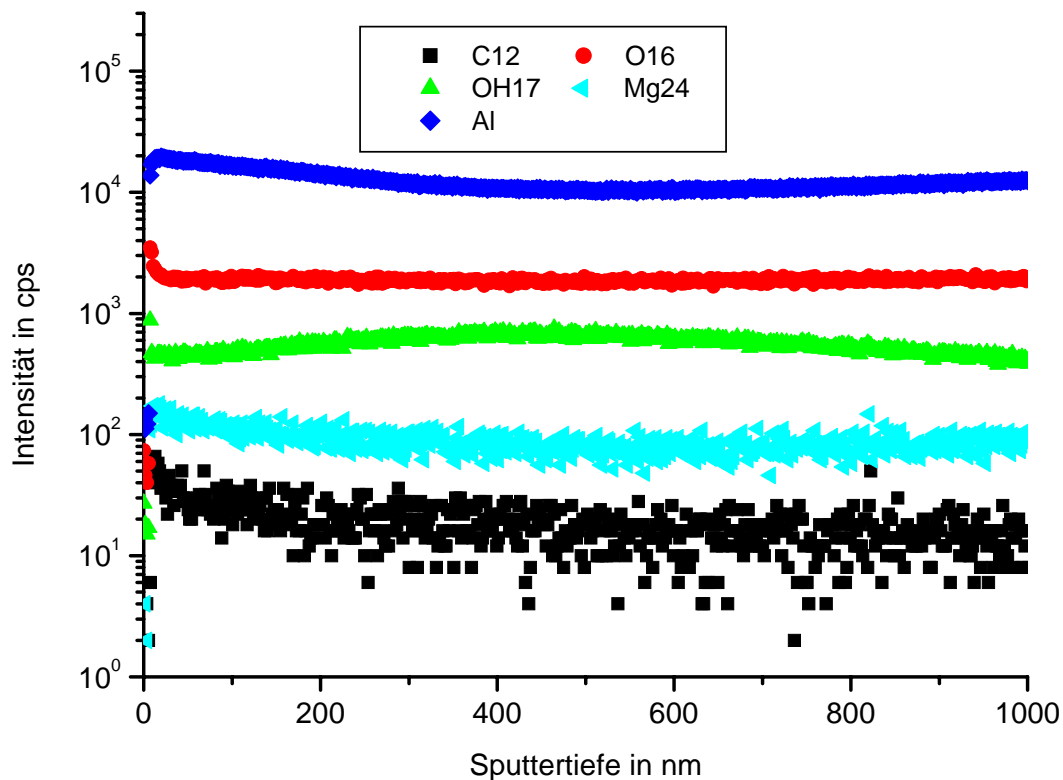


Abbildung 4.4-40: SNMS-Messung einer anodisierten AlMg3-Probe

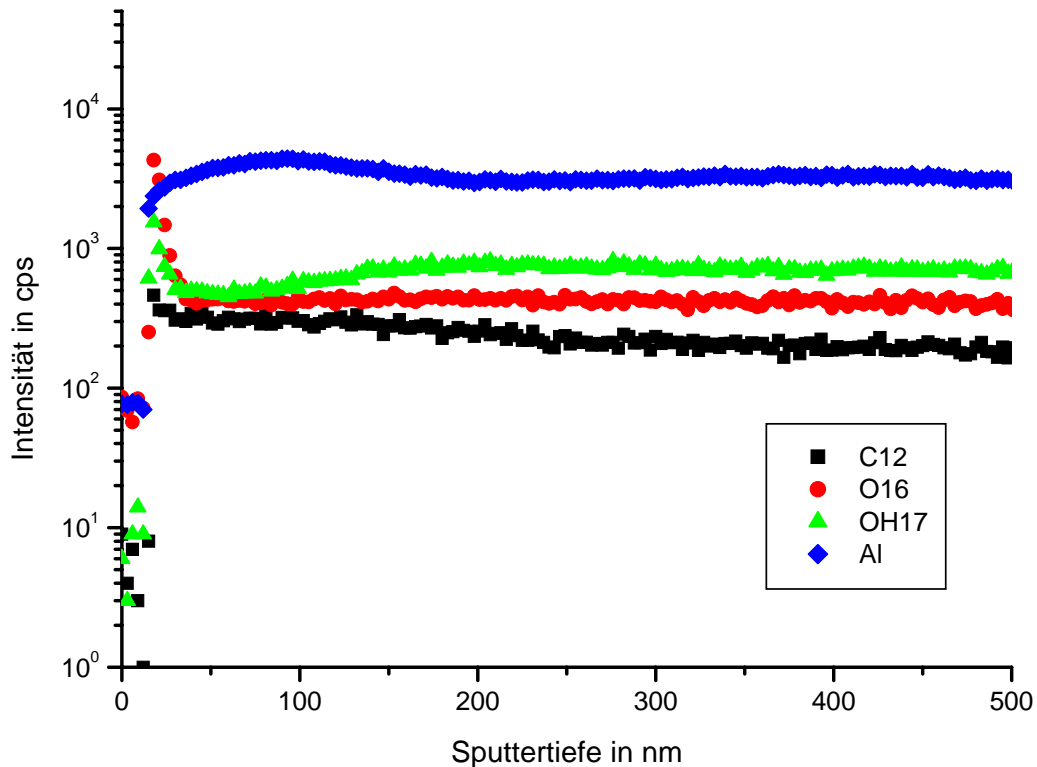


Abbildung 4.4-41: SNMS-Messung der kohäsiven Bruchfläche einer anodisierten Probe

Die SNMS-Messungen zeigen wiederum deutlich, dass der Bruch der anodisierten Zugscherprobe kohäsiv verläuft.

Die oberflächenanalytischen Messungen an den Bruchflächen der anodisierten Probe haben gezeigt, dass der Bruch, wie schon bei der gebeizten Probe beschrieben, in der Aluminiumoxidhydroxidschicht verläuft und in diesem Bereich unterschiedliche Polymerstrukturen auftreten.

#### 4.4.4 Vergleich der oberflächenanalytischen Untersuchungen

Die Untersuchung der Bruchflächen haben gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Messstelle an einer Probe es zu differenten ToF-SIMS-Spektren kommt. Eine Erklärung für dieses Ergebnis liefern die Weisslicht-Interferometeraufnahmen der Bruchflächen und die Annahme, dass in Grenzschichtnähe ein inhomogenes Netzwerk gebildet wird.

Die Interpretation der ToF-SIMS-Messungen an den Bruchflächen der Zugscherproben führen zu nachstehendem Vergleich.

1. Nur auf der Substratseite der entfetteten Probe können eindeutig Strukturen ermittelt werden, die auf dem Netzwerk des Klebstoffs beruhen. Die massenspektrometrische Analyse der makroskopisch adhäsiven Bruchfläche der gebeizten Probe weist nur auf die Bildung eines Aluminiumorganylethers hin. Die anodisierte Probe weist hingegen einen kohäsiven Bruch auf und führt auch zu Aluminiumorganylverbindungen.
2. Die vorgeschlagenen Netzwerkstrukturen für die Klebstoffseite der entfetteten Probe weisen deutlich auf die Bildung von tertiären und sekundären Aminen im grenzschichtnahen Bereich hin. Hieraus folgt, dass sowohl engmaschige als auch weitmaschige Netzwerkstrukturen nebeneinander vorliegen. Des Weiteren sind noch Netzwerkstrukturfragmente eines Polyethers zu erkennen, die auf der Homopolymerisation des Harzes beruhen. Weiterhin kann die Bildung eines Aluminiumorganylethers nachgewiesen werden, der für die weitere katalytisch initiierte Reaktion zum Polyether verantwortlich ist.
3. Im Gegensatz zu der Charakterisierung der entfetteten Probe kann ein genauer Nachweis von Netzwerkstrukturen auf der Klebstoffseite der gebeizten Probe nicht erfolgen. Es werden zwar auch Strukturen, die auf die Klebstoffreaktion zurückzuführen sind, detektiert, aber wegen fehlender Fragmentierungsreihen ist eine eindeutige Aussage über die Netzwerkstruktur nicht möglich. Andererseits weisen verschiedene Massenpeaks wiederum auf die Bildung von Aluminiumorganylethern hin, wobei die zweite Epoxidgruppe, im Gegensatz zu dem Aluminiumorganylether auf der entfetteten Oberfläche, chemisch an das Klebstoffnetzwerk gebunden ist.
4. Die ToF-SIMS-Analyse der Klebstoffseite der anodisierten Probe zeigt Strukturen, die wiederum auf Bildung einer Aluminium-Epoxid-Verbindung zurückzuführen ist und in der die zweite Oxirangruppe über die Reaktion mit dem Härtermolekül unter Bildung eines sekundären Amins an das Netzwerk angebunden ist.



#### 4.5 Einfluss der Einwaage auf das Härungsverhalten

In den bisherigen Kapiteln wurde, beginnend mit relativ makroskopischen Analysemethoden, wie DMA und DSC bis zu nanoskopischen Methoden, wie ToF-SIMS-Messungen an Bruchflächen, bei denen nur eine oder zwei Atomschichten abgetragen werden, eine Abhängigkeit der Klebstoffhärtung von der Oberflächenvorbehandlung gezeigt. Da die Ergebnisse zwar die gleichen Tendenzen aufweisen, aber in der Größenordnung ein Faktor von  $> 10000$  vorliegt, wird in diesem Kapitel versucht, einen Übergang zwischen dem makroskopischen und nanoskopischen Bereich durch DSC-Versuche zu bekommen, indem die Einwaage an Klebstoff immer stärker reduziert wird.

Vorversuche hatten gezeigt, dass kommerzielle DSC-Tiegel nur für Einwaagen  $\geq 10$  mg geeignet sind, da bei geringeren Einwaagen aufgrund auftretender Kapillareffekte eine vollständige Bedeckung des Tiegelbodens mit Klebstoff nicht mehr gewährleistet ist und somit nicht die exakte Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz am Temperaturfühler detektiert wird. Aus diesem Grund wurden spezielle DSC-Tiegel mit einem geringeren Durchmesser als bei den kommerziellen Tiegeln für die Messungen angefertigt. Es war aber zu beachten, dass der Tiegeldurchmesser nicht kleiner als der Durchmesser der Temperaturfühler in der DSC wurde, weil sonst wiederum das Messsignal verfälscht würde. Für eine Minimierung des Kapillareffektes wurden Tiegel mit unterschiedlichen Wandhöhen und konstanter Bodenstärke verwendet. Somit war es möglich, mit Einwaagen zwischen 1 mg und 25 mg zu arbeiten.

In Abbildung 4.5-1 ist die Reaktionsenthalpie für verschiedene Einwaagen wiedergegeben. Das Diagramm zeigt erst ab einer Einwaage von 10 mg eine konstante Reaktionsenthalpie von 550 J/g innerhalb der Fehlerbalken. Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit 1 mg Einwaage ist wesentlich niedriger als für die anderen Einwaagen.

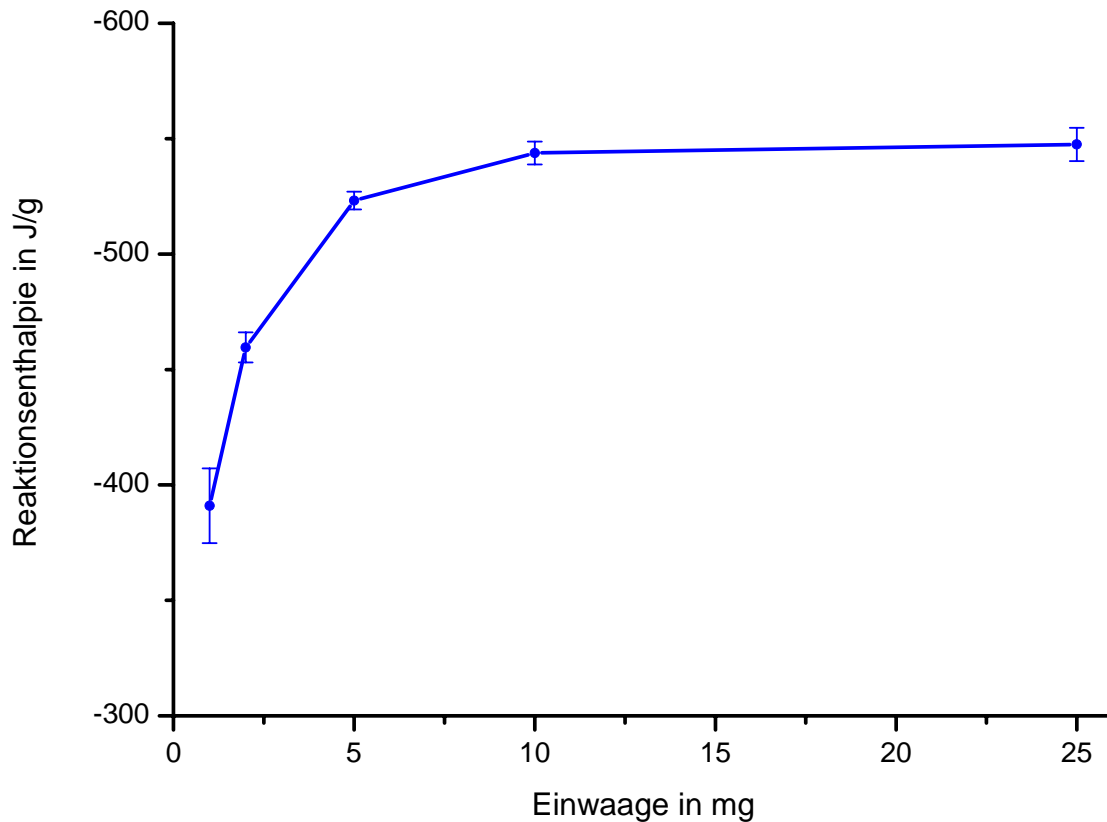


Abbildung 4.5-1: Vergleich der Reaktionsenthalpien für verschiedene Einwaagen

Wie oben schon erwähnt ist für eine Detektion des Wärmestroms eine optimale Benetzung des Tiegelbodens mit Klebstoff nötig. In Abbildung 4.5-2 sind die DSC-Proben für zwei Klebstoffeinwaagen nach den Messungen wiedergegeben. Das linke Bild zeigt die Benetzung des Tiegelbodens mit Klebstoff nach der Messung mit 1 mg Einwaage. Deutlich ist ein Bereich zu sehen, der trotz der vollständigen Benetzung des Tiegelbodens mit Klebstoff vor der Härtung danach nicht mehr vollständig benetzt wird. Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich. Der erste ist die schon erwähnte Kapillarwirkung und der zweite die Volumenkontraktion des Klebstoffs während der Aushärtung. Völlig anders zeigt sich das Bild für die Messung mit 2 mg Klebstoffeinwaage. Hier ist auch nach der Härtung der Tiegelboden vollständig mit Klebstoff benetzt.

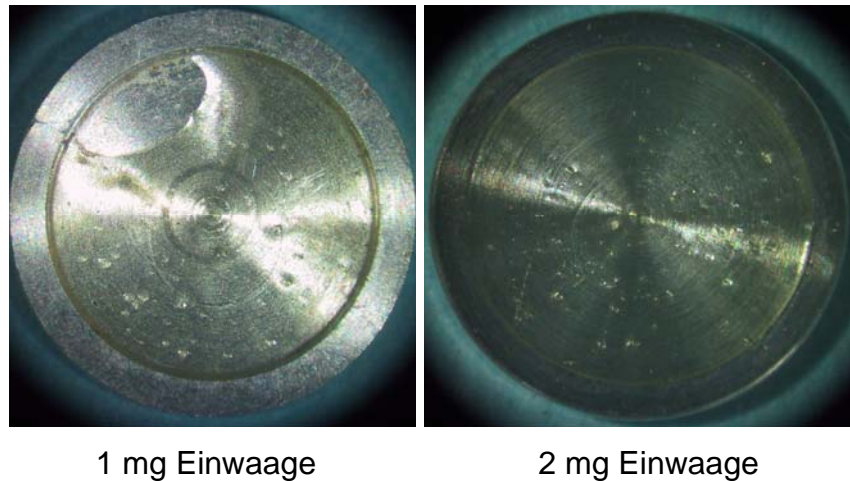


Abbildung 4.5-2: Benetzung des DSC-Tiegels mit Klebstoff in Abhängigkeit von der Einwaage

Diese Beobachtung erklärt die stärkere Standardabweichung bei den 1 mg Proben gegenüber den anderen Einwaagen, da hier aufgrund des unkontrollierten Benetzungsverhaltens des Klebstoffs es zu einem differierterem Wärmestromfluss kommt.

Neben der Reaktionsenthalpie wird, wie in Abbildung 4.5-3 gezeigt, auch die Lage der Glasübergangstemperatur von der Klebstoffeinwaage beeinflusst. In den bisherigen Betrachtungen wurde als Glasübergangstemperatur der Mittelpunktwert der endothermen Stufe in der DSC-Kurve angenommen. Wird dagegen der gesamte Glasübergangsbereich bestimmt, d.h sowohl die Temperatur für den extrapolierten Onset-Wert ( $T_{gon}$ ) und extrapolierten Offset-Wert ( $T_{gend}$ ) ermittelt, wird das Abbildung 4.5-3 präsentierte Diagramm erhalten. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass für kleine Einwaagen das Temperaturintervall für den Glasübergangsbereich wesentlich größer ist als für die höheren Einwaagen ab 10 mg. Für die hier höchste dargestellte Einwaage von 25 mg wird der Glasübergangsbereich gegenüber dem für die 10 mg Einwaage wieder größer, aber aufgrund der Überschneidungen der Fehlerbalken kann nur von einem tendenziellen aber nicht von einem signifikanten Verhalten gesprochen werden. Überraschend ist aber auch der sprunghafte Anstieg des Glasübergangsbereichs von 5 mg zu 10 mg Einwaage.

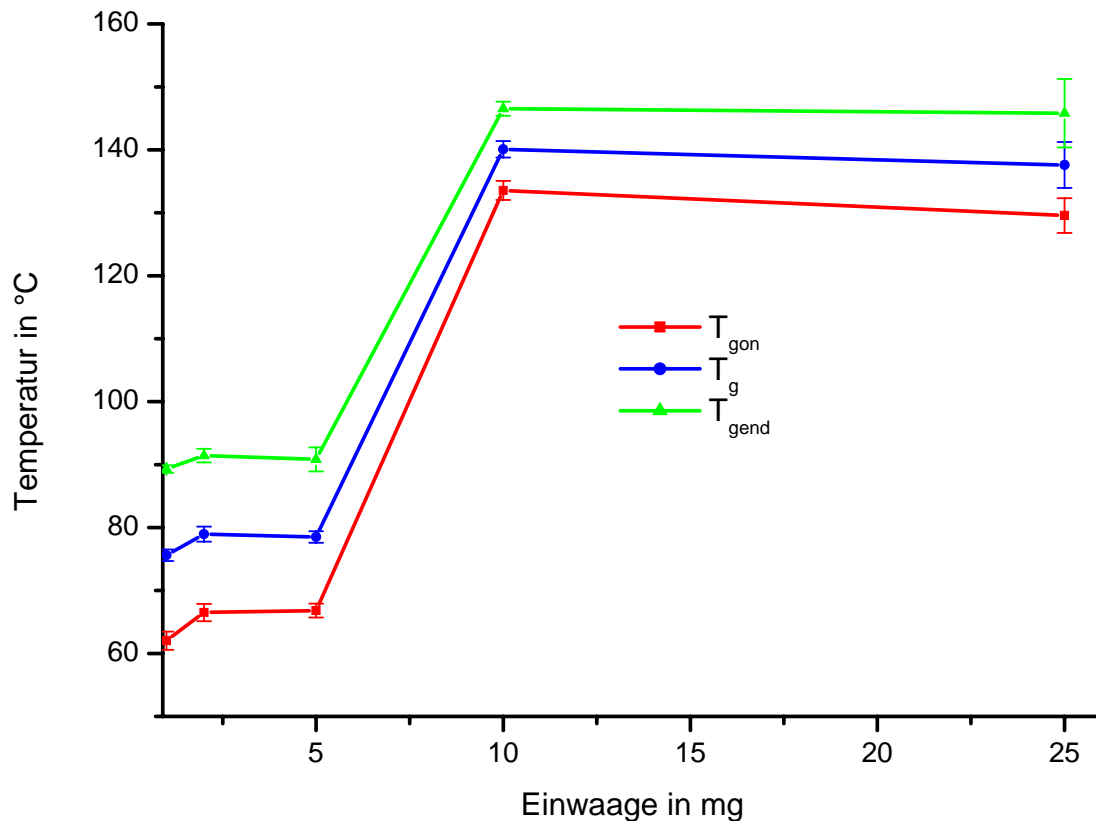


Abbildung 4.5-3: Vergleich der Glasübergangsbereiche für verschiedene Einwaagen

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie und der Glasübergangstemperatur, was darauf hinweist, dass durch die unterschiedlichen Einwaagen, die wiederum verschiedene Schichtdicken der Proben präsentieren, die Reaktion stark beeinflusst wird. Für eine Abschätzung der Schichtdicke wird die Gleichung für die Dichte nach der Höhe aufgelöst und führt zu nachstehender Gleichung.

Gleichung 4.5-1 
$$h = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

mit  $h$  = Höhe des Tiegels

$m$  = Einwaage des Klebstoffs

$\rho$  = Dichte des Klebstoffs (Annahme  $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$ )

$A$  = Fläche des Tiegels (=  $0.238 \text{ cm}^2$ )

Die Berechnung der Schichtdicken und Darstellung der Glasübergangstemperatur über die Schichtdicke führt zu folgendem Diagramm in Abbildung 4.5-4.

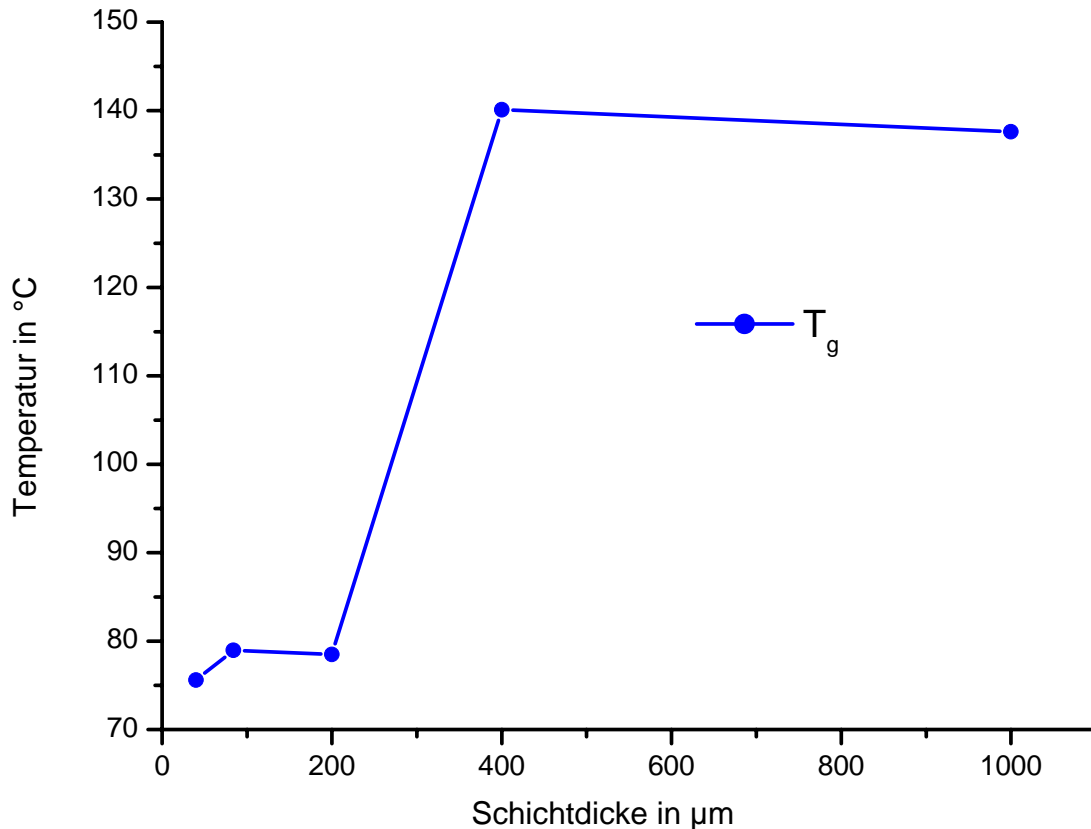


Abbildung 4.5-4: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Schichtdicke

Das Diagramm verdeutlicht eine Beeinflussung der Polymermatrix durch die Substratoberfläche ab Schichtdicken  $< 400 \mu\text{m}$ . Dies würde bedeuten, dass in der technischen Anwendung fast in jeder Klebung, aufgrund ihrer Schichtdicken zwischen  $50 \mu\text{m}$  und  $200 \mu\text{m}$ , andere physikalische und werkstoffmechanische Eigenschaften als im Bulk-Polymeren vorliegen.

Normalerweise müsste die Reaktionsenthalpie der Reaktion unabhängig von der Einwaage konstant sein, da die freiwerdende Reaktionsenthalpie pro Gramm Klebstoff berechnet wird. Ein Erklärungsansatz hierfür ist, dass die Abfuhr der Reaktionswärme während der Reaktion in kleineren Schichtdicken wesentlich besser ist und dadurch der Klebstoff früher in den Glaszustand übergeht und somit die Reaktion früher diffusionskontrolliert verläuft. Dies erklärt aber noch nicht die unterschiedlichen Reaktionsenthalpien und Glasübergangstemperaturen, da durch

das lineare Temperatur-Zeit-Programm der Klebstoff bis zur Beendigung der Messung bei 200 °C im gummi-elastischen Zustand verbleibt.

Der zweite Erklärungsansatz geht von einer geringeren dreidimensionalen Beweglichkeit der Monomere bzw. der während der Reaktion auftretenden Oligomeren aufgrund des sich ändernden Oberflächen-/Volumenverhältnisses mit kleineren Schichtdicken aus. Dadurch wird die Bildung eines ausgeprägten dreidimensionalen Netzwerkes mit abnehmender Einwaage erschwert.

Ein dritter Erklärungsansatz geht von der Annahme aus, dass durch die Physisorption bzw. Chemisorption einer der Klebstoffkomponenten auf der Substratoberfläche diese nicht mehr für die Härungsreaktion zur Verfügung steht und es dadurch zu Abweichungen von dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis kommt. Eine Änderung des Mischungsverhältnisses bewirkt eine Verringerung der Reaktionsenthalpie als auch der Glasübergangstemperatur.

Falls die Umsetzung nicht vollständig verlaufen ist, muss dieses Verhalten in IR-Spektren mit der Einschränkung zu sehen sein, dass nichtreagierte primäre bzw. sekundäre Amingruppen nicht nachgewiesen werden können, da sie durch die gebildeten HO-Valenzschwingungen überlagert werden.

Die niedrigste Einwaage aus den DSC-Messung die mit der FT-IR-Spektroskopie detektierbar war, ist die 2 mg Probe.

In der folgenden Abbildung 4.5-5 ist das IR-Spektrum für diese Klebstoffeinwaage und ein Spektrenausschnitt im Bereich der signifikanten Oxiranschwingung wiedergegeben. Im Wellenzahlbereich von  $3500\text{ cm}^{-1}$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  mit einem Absorptionsmaximum bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  liegen die HO-Schwingungen der sekundären Alkoholgruppe. Deutlich ist die Ausbildung einer Schulter zu niedrigeren Wellenzahlen zu sehen.

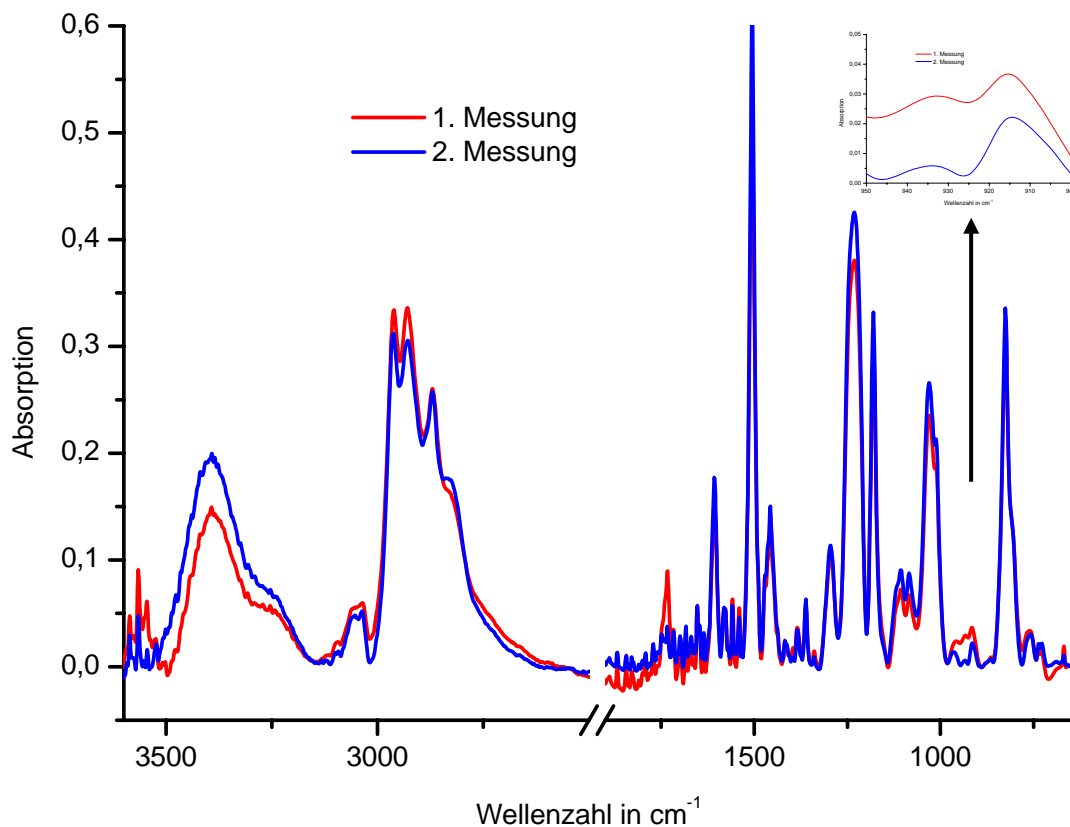


Abbildung 4.5-5: IR-Spektren für 2 mg Klebstoffeinwaage mit Ausschnitt des Epoxidschwingungsbandenbereichs bei  $915\text{ cm}^{-1}$

Die Ursache für die Schulter könnten die N-H-Valenzschwingung noch vorhandener primärer bzw. sekundärer Amine oder abgeschwächte Wasserstoffbrückenbindung zwischen den sekundären Alkoholgruppen sein. Bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  liegt eine Schwingung vor, die im Spektrum des gehärteten Klebstoffs eigentlich nicht erscheint und auf die Bildung einer Carbonylverbindung während der Härtung hinweist. Wird weiterhin die isolierte Ringschwingung des Epoxids bei  $915\text{ cm}^{-1}$  betrachtet, so ist sie noch deutlich in den IR-Spektren zu sehen, woraus folgt, dass die Härtung des Klebstoffs nicht vollständig verlaufen ist.

Im Gegensatz hierzu zeigen die IR-Spektren für die Härtung des Klebstoffs mit 25 mg Einwaage keine Schulter im Bereich der HO-Valenzschwingung der sekundären Alkoholgruppe. Die HO-Valenzschwingung ist aufgrund der stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich breiter. Ebenfalls ist in dem Spektrum keine Carbonylabsorption bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (Abbildung 4.5-6).

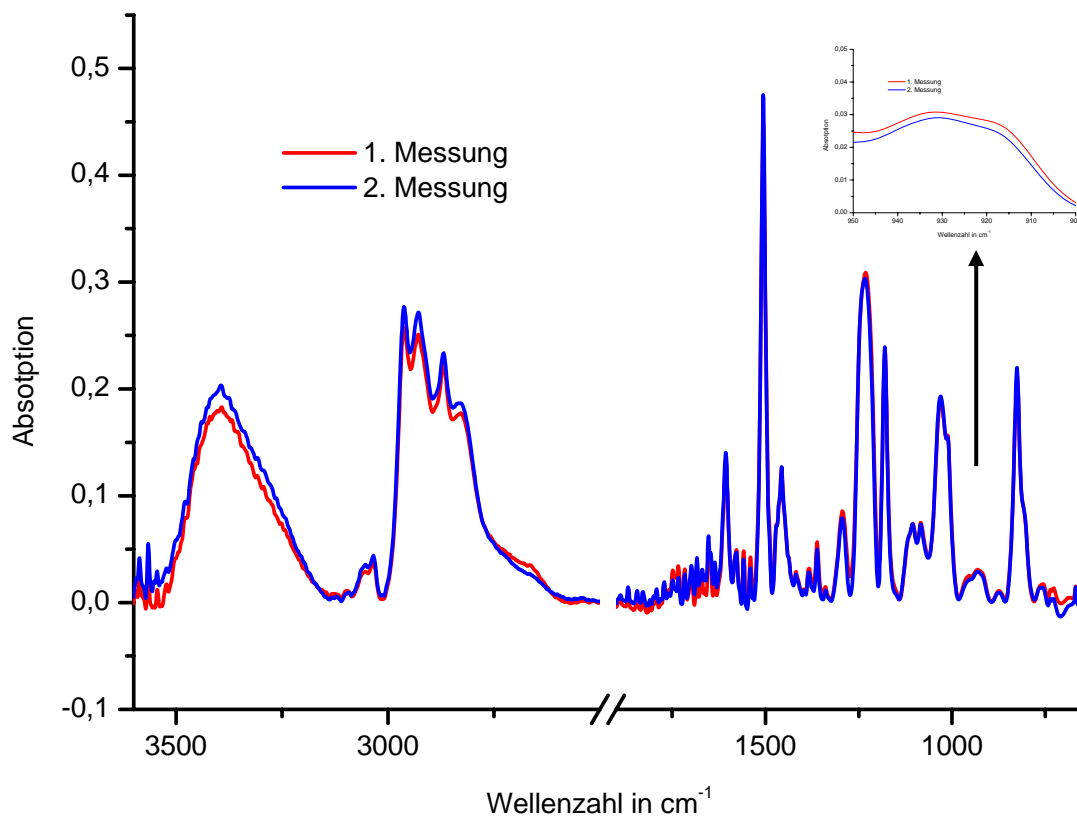


Abbildung 4.5-6: IR-Spektren für 25 mg Klebstoffeinwaage mit Ausschnitt des Epoxidschwingungsbandenbereichs bei  $915\text{ cm}^{-1}$

Analoges gilt auch für die Epoxidringschwingung bei  $915\text{ cm}^{-1}$ , die in den Spektren für die 25 mg Einwaage nicht mehr zu sehen ist. Hieraus resultiert, dass der Klebstoff innerhalb der Messempfindlichkeit der Infrarotspektroskopie vollständig gehärtet ist. Zur Vervollständigung der IR-Messungen sind in Abbildung 4.5-7 die Spektren für die untersuchten Einwaagen aufgeführt. Da keine Normierung der Spektren erfolgte, sind gewisse Intensitätsunterschiede in den Schwingungsspektren nicht zu vermeiden. Auffällig ist, dass nur für die 2 mg Einwaage eine Schulter im Bereich der HO-Valenzschwingung zu sehen ist und die Carbonylschwingung nur in diesem Spektrum auftritt.



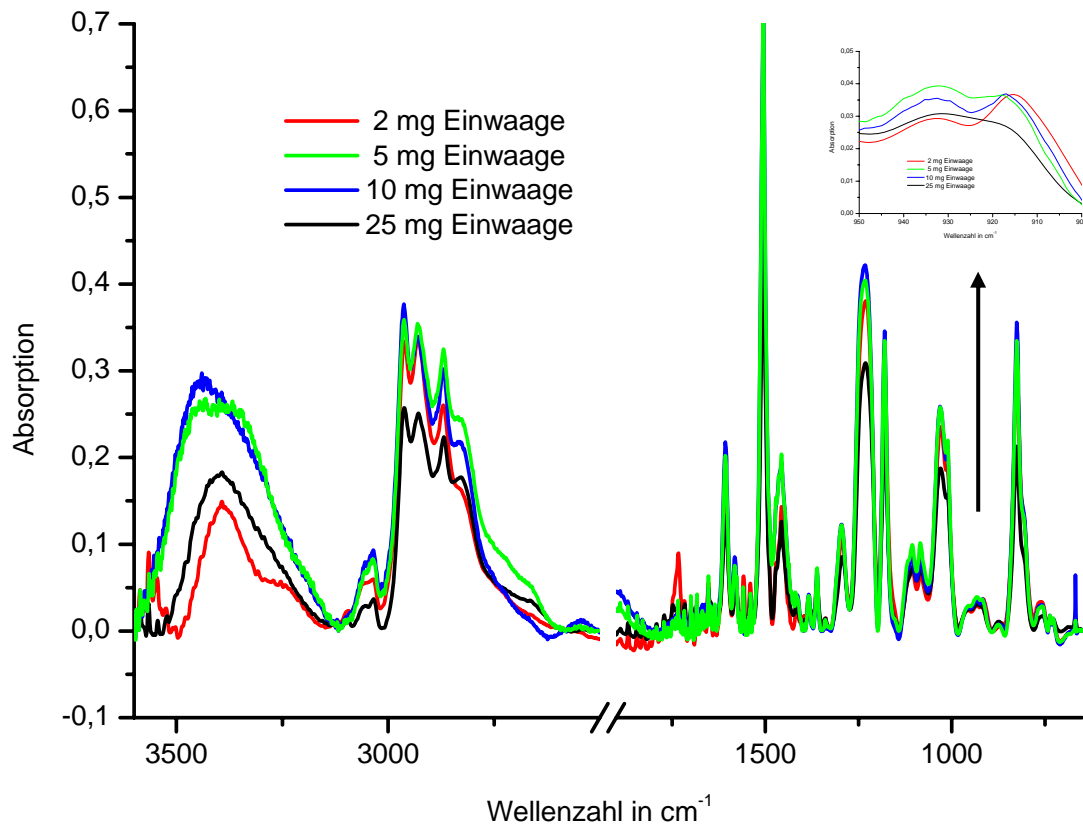


Abbildung 4.5-7: IR-Spektren des Klebstoffs nach der Härtung in der DSC für verschiedene Einwaagen

Die IR-Messungen haben gezeigt, dass von den oben aufgeführten Erklärungsansätzen nur der zweite und dritte Ansatz in Frage kommen.

Frühere DSC-Messungen mit konstanter Einwaage von 10 mg und Variation des Mischungsverhältnisses hatten eine stärkere Verminderung der Glasübergangstemperatur bei einem unterstöchiometrischen Vorliegen der Härterkomponente gezeigt als bei einem Überschuss des Härters<sup>100</sup>. Weiterhin weisen neuere Arbeiten innerhalb eines BMBF-Projektes mit anderen Analysemethoden, wie Brillouin-Streuung und Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) tendenziell auf die gleiche Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Schichtdicke des Klebstoffs hin<sup>101</sup>.

Durch die DSC-Messungen in Abhängigkeit von der Einwaage konnte zwar nicht das Bindeglied zwischen makroskopischen und nanoskopischen Betrachtungsbereich vollständig erschlossen werden, aber doch als tendenzielles Bindeglied angesehen werden.

## 5 Modellbildung

Wie schon in der Einleitung erwähnt, beruht eine Modellvorstellung über die grenzschichtnahe Netzwerkstruktur aminhärtender Epoxidklebstoffe in der Vorstellung, dass in dieser Schicht aufgrund von Adsorptionsvorgängen eine nicht stöchiometrische Härtung des Klebstoffs, d.h. eine Schwächung der Netzwerkstruktur (weak boundary layer) vorliegt. W. Brockmann, W. Possart et al. wiesen dieses Phänomen auf korundgestrahlten AlMg3-Substraten nach<sup>104</sup>. S. Emrich weist hingegen in seiner Dissertationsschrift nach, dass die nanoskopische Struktur der Substratoberfläche eine dominante Rolle für die Langzeitstabilität von Klebungen mit Epoxidklebstoffen spielt und abweichend von der allgemeinen Vorstellung der geschwächten Netzwerkstruktur postuliert er einen sich der Fügeiteiloberfläche direkt anschließenden hochvernetzten Polymerbereich<sup>105</sup>.

Ausgehend von diesen Betrachtungen wird aufgrund der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse nachstehende Modellentwicklung vorgestellt.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben wird die Härtungskinetik des Klebstoffs von in Oberflächennähe befindlichen Hydroxiden stark beeinflusst. In diesem Zusammenhang wird durch die oberflächensensitive Bruchflächenanalyse deutlich, dass in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung differente Netzwerke gebildet werden, die wiederum einen Einfluss auf die grenzschichtnahen Netzwerkstrukturen ausüben. Hierbei muss zwischen zwei Effekten unterschieden werden. Der erste Effekt beruht auf der chemischen Anbindung der Harzkomponente an Aluminiumhydroxiden durch eine Additionsreaktion und einer weiteren Reaktion der zweiten Epoxidgruppe mit dem aminischen Härter zum Polymernetzwerk.

Diese Resultate werden durch die in Kapitel 4.3 beschriebenen Netzwerkstrukturen auf den verschiedenen Aluminiumoberflächen bestätigt.

## 5.1 Modell für Netzwerkstrukturen auf entfetteter und gebeizter AlMg3-Oberfläche

Bei der Modellbildung müssen zwei verschiedene Modelle entwickelt werden. Das erste Modell betrifft nur die Härtung des Modellklebstoffs auf der entfetteten AlMg3-Oberfläche und gebeizten AlMg3-Oberfläche, da nur hier die Bildung von Polyethern auf der Basis von DGEBA neben der eigentlichen Netzworkebildung beobachtet wird. In Abbildung 5.1-1 ist schematisch die ausgebildete Mischzone, bestehend aus Polyetherfragmenten und aminisch aufgebauten Netzwerkstrukturen dargestellt. Auf der Substratoberfläche liegt zunächst diese Mischzone vor, der sich eine Polymerzone aus dem reinen Additionsprodukt zwischen Harz und Härter anschließt, wobei der Vernetzung in Richtung Bulk-Polymer zunimmt. Über die Höhe der Mischzone in nm kann dabei keine Aussage gemacht werden.

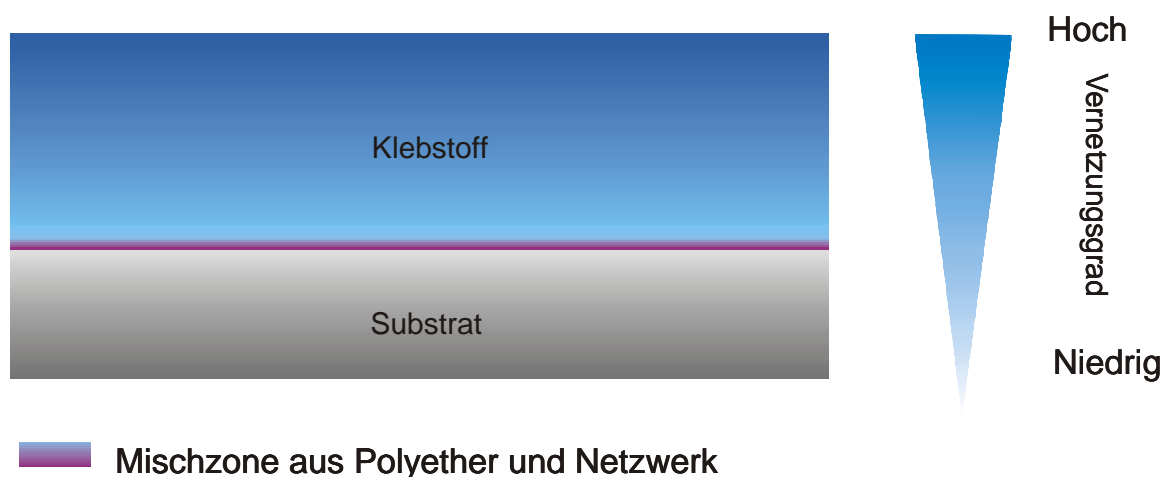


Abbildung 5.1-1: Schematische Darstellung der Netzwerkstruktur auf entfetteter AlMg3-Oberfläche

Zur Verdeutlichung ist die Mischzone in Abbildung 5.1-2 in vertikaler Bezugsrichtung vergrößert dargestellt. Das Bild verdeutlicht, dass in Nähe der Substratoberfläche eine Anreicherung an Polyetherstrukturen vorliegt, die in Richtung Bulk-Polymer immer stärker von aminischen Netzwerkstrukturen verdrängt werden. Inwieweit eine Vermischung der beiden Netzwerke der Realität nahe kommt, ist aus den Ergebnissen nicht zu erkennen. Neben der Vermischung der relativ inkompatiblen

Netzwerke, kann auch eine Phasenseparierung vorliegen, die zu Domänenbildung der einzelnen Netzwerkstrukturen führt.

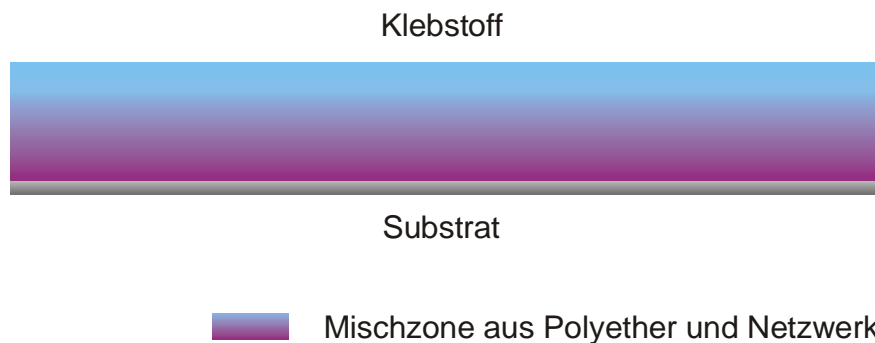


Abbildung 5.1-2: Vergrößerte Darstellung der Mischzone in vertikaler Betrachtung

Neuere Arbeiten im Arbeitskreis von W. Possart deuten auf eine solche Phasenseparierung nicht nur auf Aluminiumoberflächen hin<sup>106</sup>. Dies würde in lateraler Auflösung zu folgendem Bild führen (siehe Abbildung 5.1-3).

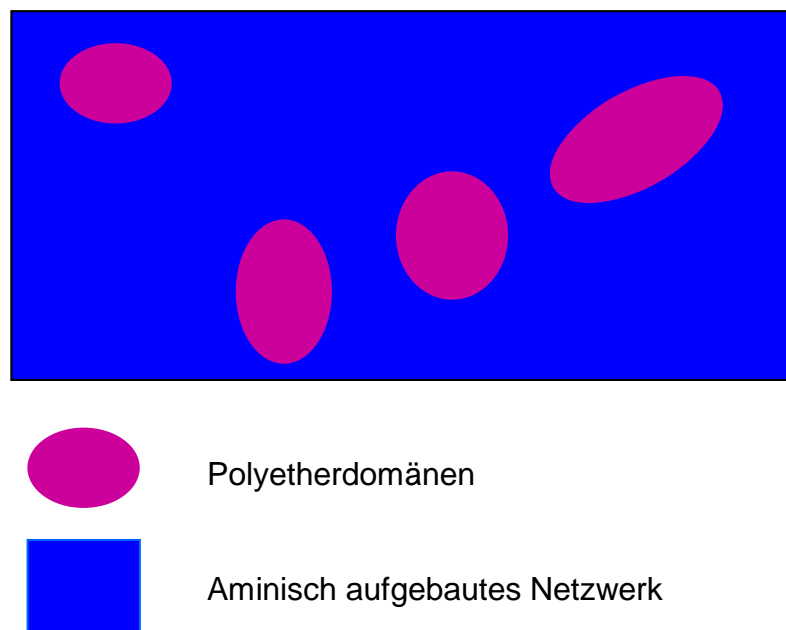


Abbildung 5.1-3: laterale Betrachtung der Domänenbildung von Polyetherstrukturen

## 5.2 Modell für Netzwerkstrukturen auf anodisierter AlMg3-Oberfläche

Die Modellentwicklung von Netzwerkstrukturen auf der anodisierten Substratoberfläche geht von den in Kapitel 4.4 beschriebenen Aluminiumorganylverbindungen und den beschriebenen Netzwerkfragmenten aus den ToF-SIMS-Messungen der Bruchflächen aus. Weiterhin wird für die Netzwerkstrukturbeschreibung auf die in Kapitel 4.3 vorgestellte integrale Netzwerkverteilung verwiesen. Mit den aus der Literatur bekannten Aluminiumoxid- und Aluminiumhydroxidstrukturen ergibt sich das in Abbildung 5.2-1 dargestellte Modell.

Der Klebstoff diffundiert im ungehärteten Zustand zunächst in die Freiräume zwischen den Aluminiumfibrillen, wobei aber keine Kenntnisse vorliegen, welche der beiden Klebstoffkomponenten bevorzugt in die Hohlräume diffundiert. Aufgrund der niedrigeren Viskosität müsste eigentlich die Diffusion des Härters bevorzugt sein und somit wegen der Verarmung an Amingruppen eine geringere Netzwerkdichte in Nähe der Substratoberfläche vorliegen.

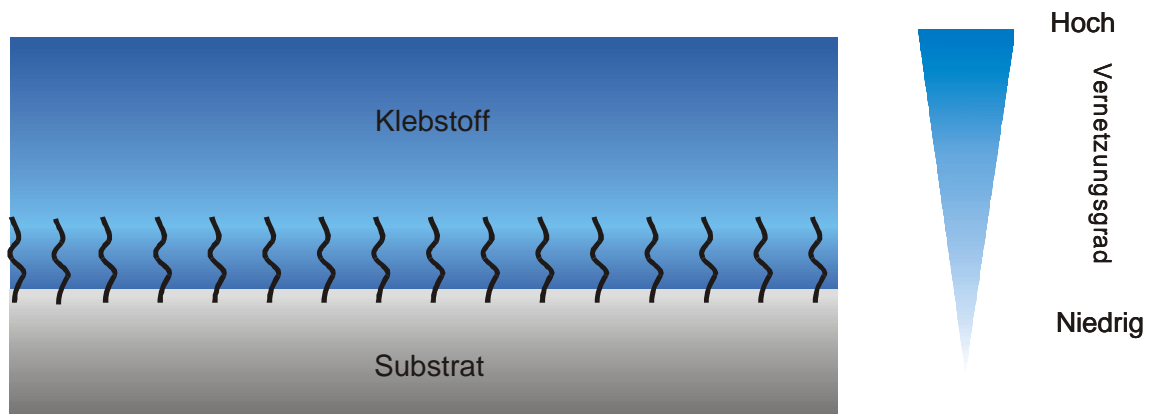


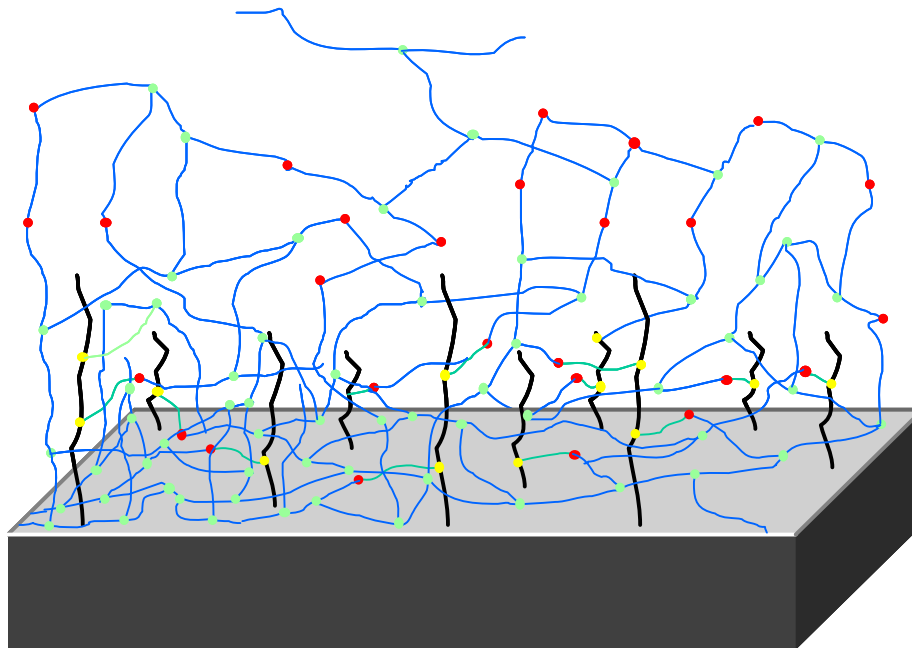
Abbildung 5.2-1: Modell für Netzwerkstrukturen- und -dichte auf gebeizter und anodisierter AlMg3-Oberfläche

Hierzu gegenläufig ist die Bildung von Aluminiumorganylethern mit freien Epoxidgruppen, die in das aminische Netzwerk eingebaut werden. Daraus resultiert insgesamt eine höhere Netzwerkdichte als bei einer Epoxidverarmung eigentlich vorliegen sollte. Außerdem hatten Versuche mit dem Bulk-Polymerproben gezeigt, dass bei Vorliegen des Härters im Überschuss, d.h. Vorliegen einer Epoxidverarmung, die Lage der Glasübergangstemperatur nicht so stark vermindert wird, als wenn der Härter im Unterschuss vorliegt<sup>100</sup>. Oberhalb der Oxid-/Hydroxidstrukturen schließt sich ein Bereich an, in dem eine schwächere

Netzwerkstruktur postuliert wird, da erstens aufgrund der Verarmung an Härtermolekülen und zweitens aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 4.5 ein Netzwerkstrukturbereich mit schwächerer Vernetzung vorliegt, der in z-Richtung immer mehr die Eigenschaften des reinen Bulk-Polmeren annimmt.

In Abbildung 5.2-2 wird der Versuch unternommen, eine dreidimensionale schematische Darstellung der auftretenden Netzwerkstrukturen ohne Netzwerk des Bulk-Polymeren darzustellen. In dem Bild sind die Oxid/-Hydroxidfibrillen schwarz, die Polymerketten blau und die Aluminiumorganylether grün dargestellt.

Die unterschiedlichen Verknüpfungspunkte, auch Netzwerkpunkte genannt, sind für die Aluminiumorganyletherverbindungen durch gelbe Punkte, die Netzwerkpunkte mit sekundären Amingruppen durch rote Punkte und die Netzwerkpunkte mit tertiären Amingruppen durch grüne Punkte dargestellt.



- Verknüpfungspunkt mit Aluminiumoxid/-hydroxid
- Verknüpfungspunkt mit sekundären Amingruppen
- Verknüpfungspunkt mit tertiären Amingruppen

Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung des Netzwerkaufbaus auf gebeizter und anodisierter Aluminiumoberfläche

Aus dem Bild in Abbildung 5.2-2 werden unterschiedliche Netzwerkdichten für die anodisierte Oberfläche, die aber auch für die gebeizte Oberfläche gelten, dargestellt. Die Netzwerkstrukturen haben wahrscheinlich nicht nur einen Einfluss auf die

---

Anfangsfestigkeit der Klebverbindungen, sondern auch auf deren Langzeitbeständigkeit. Die Gründe hierfür können mit aller Vorsicht sein.

1. Verstärkung der Aluminiumoxid/-hydroxid-Fibrillen durch Klebstoff, woraus ein quasi faserverstärkter Verbundwerkstoff mit hoher Netzwerkdichte resultiert und für die hohen Festigkeitswerte verantwortlich ist.
2. Die dichte Netzwerkstruktur bewirkt eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit von niedermolekularen Substanzen, wie Wasser oder Ionen, in die Grenzschicht der Klebung. Daraus resultiert eine verbesserte Langzeitbeständigkeit der Klebverbindung.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Härungsverhalten und Netzwerkstrukturen eines kalthärtenden 2K-Modellepoxidklebstoffs auf der Basis des Diglycidylethers von Bisphenol A als Harzkomponente und Diethylentriamin als Härterkomponente in Abhängigkeit des Oberflächenzustandes einer nichthärtenden Aluminiumknetlegierung (AlMg3) zu beschreiben.

Ausgehend von den bis dahin vorliegenden Erkenntnissen über die Beeinflussung von Substratoberflächen auf das Härungsverhalten von Reaktionsklebstoffen wurden thermische, thermodynamische und spektroskopische Analysemethoden für die Charakterisierung der Härtungskinetik und der gebildeten Netzwerke eingesetzt.

Zunächst erfolgte die Charakterisierung des Bulk-Polymeren und der reinen Ausgangssubstanzen. Um vergleichbare Messungen zu erhalten, mussten Parameter, wie Menge des Gesamtansatzes, Homogenität der Mischung, Geometrie des Probengefäßes und das Zeitintervall bis zum Start der Messung konstant gehalten werden.

Die DSC-Messungen des Bulk-Polymeren mit 10 mg Einwaage zeigten für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie im ersten Aufheizen und für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur im zweiten Aufheizen eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die Standardabweichungen waren, sowohl für die Reaktionsenthalpie als auch der Glasübergangstemperatur, kleiner zwei Prozent. Da die DSC zu den statischen Analysemethoden gehört, wurde das Bulk-Polymer noch mit einer dynamischen Methode, der Dynamisch Mechanischen Analyse in einarmiger Biegung charakterisiert. Auch hier zeigten die ermittelten Werte für Speichermodul, Neben- und Hauptrelaxation eine gute Übereinstimmung.

Die Analyse der Ausgangssubstanzen wurde mit der FT-IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und der ToF-SIMS durchgeführt. Eine Charakterisierung des gehärteten Bulk-Polymeren mit der EI-Massenspektrometrie war nicht möglich, da die Temperaturen für die Überführung des Duromeren in die Gasphase auch im Hochvakuum so hoch wären, dass schon Degradationsprozesse auftreten. Die ToF-



SIMS-Messung der Harzkomponente wurde durchgeführt, um erstens zu sehen, inwieweit analoge Fragmente bzw. Fragmentierungsmuster zur EI-Massenspektrometrie auftreten, und zweitens, um später einen Bezug zu der Bruchflächenanalyse von Zugscherproben mit der ToF-SIMS zu erhalten. Auf eine Charakterisierung der Bulk-Polymeroberfläche wurde dabei verzichtet, da die Luft als zweite Oberfläche fungiert und somit nicht die Realität einer Klebung widerspiegelt.

Die kinetischen Betrachtungen wurden im isothermen DSC-Experiment im Temperaturintervall zwischen 25 °C und 80 °C über einen Zeitraum bis 1440 min (1 d) und im dynamischen DSC-Experiment durchgeführt.

Die Auswertung der isothermen DSC-Versuche wurde in Anlehnung an kinetische Ansätze von Gillham und Wissanrakkit, und die Auswertung der dynamischen Messungen mit einer Kinetik-Software der Firma Netzsch durchgeführt.

Die isothermen Experimente wiesen auf eine schnellere Härtung des Klebstoffs im chemisch kontrollierten Bereich der Reaktion auf der gebeizten Oberfläche hin. Am langsamsten verläuft die Reaktion auf der entfetteten Oberfläche. Dieses Reaktionsverhalten wird auch durch die wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie für den Klebstoff auf der gebeizten Oberfläche wiedergespiegelt. Diese Betrachtung reichte jedoch nicht alleine für die Beschreibung der Härtungskinetik aus. Deutlicher ging die Gesamtkinetik der Härtung aus dem Vergleich der Verglasungskurven hervor. Aus ihnen konnten drei Temperaturbereiche für die Härtung des Klebstoffs determiniert werden. Der erste Bereich für Härtungstemperaturen kleiner 70 °C wird durch die Dominanz der Oberflächenhydroxide und der daraus resultierenden Autokatalyse der Reaktion beschrieben. Im Schnittpunkt der drei Verglasungskurven bei 70 °C ist der Einfluss der Oberflächenhydroxide auf die Reaktion vollständig verschwunden und der dritte Bereich für Temperaturen größer 70°C wird von der Beweglichkeit der Moleküle dominiert.

Die in den isothermen Messungen erhalten Ergebnisse wurden durch die dynamischen Versuche und Anwendung verschiedener kinetischer Ansätze verifiziert. Für eine weitere Bekräftigung der These, dass die Oberflächenhydroxide die Reaktion beschleunigen wurden SNMS-Tiefenprofilmessungen bis zu einer Sputtertiefe von 2000 nm durchgeführt. Zwar zeigten die Messungen für die anodisierte Oberfläche insgesamt eine höhere Hydroxidkonzentration als auf der gebeizten Oberfläche, jedoch war die Konzentration an Hydroxidgruppen in

Oberflächennähe bis ca. 200 nm höher und deswegen wurde die Reaktionskinetik stärker beeinflusst.

Da die DSC-Messungen zur Härtungskinetik keine Informationen über den Netzwerkzustand des gehärteten Klebstoffs in Abhängigkeit von der Substratoberfläche beinhalteten, wurden im nächsten Schritt DMA-Messungen durchgeführt.

Die DMA-Messungen wurden an Sandwichproben mit unterschiedlich behandelten Deckschichten in einarmiger Biegung durchgeführt. Die Klebstoffschichtdicken betragen 10  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$ . Die Versuche gliederten sich in zwei Teilbereiche auf. Im ersten Teilbereich wurden die Proben isotherm in der DMA bei 25 °C oder 50 °C über einen Zeitraum von 24 h gehärtet. Hieraus wurde anhand der Kurvenverläufe des Speichermoduls und des Verlustfaktors ein Modell für die Polymerzustände während der Härtung entwickelt. Weiterhin zeigten die Versuche für die verschiedenen Oberflächenvorbearbeitungen eine analoge Härtungskinetik, wie in den DSC-Versuchen, wobei aber die Unterschiede nicht signifikant waren. Dies beruht auf den Unterschieden innerhalb der beiden Messverfahren. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Reaktionszeit für Quervernetzung des Klebstoffs nicht von der Schichtdicke und Oberflächenvorbearbeitung abhängt, sondern nur von der Härtungstemperatur.

Im zweiten Teilbereich der DMA-Versuche wurde die isotherm gehärteten Sandwichproben direkt nach den 24h definiert auf  $-100\text{ °C}$  abgekühlt und anschließend mit 2 K/min auf 220 °C geheizt. Intention der Versuche war, analog zu der bei Thermoplasten bekannten Molekulargewichtsverteilung für den duromeren Werkstoff eine Netzwerkverteilung aufzustellen.

Aus den dynamischen Messungen konnten in Anlehnung an Arbeiten von Batzer und Kreibich über einen theoretischen Ansatz die Netzwerkstrukturen für die isotherm gehärteten Proben ermittelt werden. Für alle Oberflächenvorbearbeitungen treten analoge Netzwerkstrukturen auf, die sich nur in ihrer Häufigkeit unterscheiden.

In den bisherigen Untersuchungen konnten keine Informationen über physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen applizierten Klebstoff und Substratoberfläche direkt kenntlich gemacht werden. Deswegen wurden in weiteren Versuchen die Bruchflächen von einfach überlappten Zugscherproben mit

oberflächensensitiven Analysemethoden untersucht. Dabei wurde sowohl die Substratseite als auch die Klebstoffseite untersucht. In der Versuchsreihe war nicht nur die Wechselwirkung der Monomere mit den Substratoberflächen bzw. die Strukturaufklärung des Netzwerkes in der Grenzschicht, sondern auch die Oberflächenmorphologie der vorbehandelten Substrate und das Penetrationsverhalten in die Oxidschicht, von Interesse.

Als Analysemethoden wurden die ToF-SIMS, die Weißlicht-Interferometrie und die SNMS eingesetzt.

Die Bruchbilder der entfetteten und gebeizten Proben waren grenzschichtnah kohäsiv und das Bruchbild der anodisierten Proben rein kohäsiv. Bei der ToF-SIMS-Untersuchung wurden immer drei Stellen auf der Oberfläche charakterisiert, da sich in der Untersuchung herausstellte, dass in Abhängigkeit von dem Detektionsort auf den Oberflächen unterschiedliche Fragmentierungen vorliegen. Außerdem wiesen die Analysen der Substratseite immer Klebstoffreste auf.

Die Charakterisierung der Bruchflächen von entfetteten Proben mit der ToF-SIMS zeigte Fragmente und Fragmentreihen, die dem reinen Netzwerk des Klebstoffs zu zuordnen sind und Fragmente bzw. Fragmentreihen, die auf die Bildung eines Polyethers zurückzuführen sind. Weiterhin wird auch die Bildung eines Aluminiumorganylethers detektiert. Auffällig ist das Vorliegen hochvernetzter Strukturen auf der Klebstoffseite aufgrund von Fragmenten mit tertiärer Aminstruktur. Die ToF-SIMS-Messung der gebeizten Proben führten auf der Substratseite wegen der zahlreich auftretenden Fragmente im Bereich von  $m/z = 300$  bis  $m/z = 600$  zu keiner eindeutigen Interpretation. Die Auswertung der ToF-SIMS-Messungen auf der Klebstoffseite hingegen zeigte eindeutig Fragmente des Netzwerkes, wobei aber keine Differenzierung zwischen sekundären und tertiären Aminstrukturen möglich war. Weiterhin konnte die Bildung eines Aluminiumorganylethers nachgewiesen werden.

In der Analyse der anodisierten Proben mit der ToF-SIMS konnten Netzwerkstrukturen des Klebstoffs und die Bildung von Aluminiumorganylethern nachgewiesen werden. Eine eindeutige Zuordnung der gebildeten Netzwerkstrukturen war auch hier nicht möglich und im Gegensatz zu den anderen Oberflächen waren keine Fragmente, die auf Polyetherstrukturen schließen lassen, zu erkennen.

Die Weißlicht-Interferometeraufnahmen der Bruchflächen führten bei allen Vorbehandlungsverfahren zu geringeren Rauigkeitsspitzen und -tiefen. Daraus wurde gefolgert, dass der Bruch der Proben im Zugscherversuch in einer Aluminium-Polymer-Übergangszone erfolgt. Diese Folgerung wurde durch die SNMS-Analyse der Klebstoffseite bestätigt, da in den Analysen der Klebstoffseite Aluminium bis in mehrere Mikrometer Tiefe in dem Klebstoff nachgewiesen wurde.

Schließlich wurde noch der Fragestellung nachgegangen, ob die Einwaage an Klebstoff einen Einfluss auf das Härungsverhalten und der Glasübergangstemperatur hat. Die Versuche mit Klebstoffeinwaagen zwischen 1 mg und 25 mg in speziellen Aluminiumtiegel, um eine gleichbleibende flächige Belegung des Tiegelbodens zu gewährleisten, zeigten für Einwaagen kleiner als 10 mg eine Verminderung sowohl der Reaktionsenthalpie als auch der Glasübergangstemperatur. Für die Verifizierung der Ergebnisse wurden an den gehärteten Proben FT-IR-Messungen durchgeführt, die zu dem Ergebnis führten, dass bei den Einwaagen kleiner 10 mg noch Epoxidschwingungsbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren war. Gründe für dieses Verhalten wurden auf unterstöchiometrischen Vorliegen der Härterkomponente, wegen bevorzugter Adsorption auf der Aluminiumoberfläche oder dem sich verminderten Oberflächen-/Volumenverhältnisses oder der schnelleren Verminderung der Beweglichkeit der Monomere in dünneren Schichten während der Härtung zurückgeführt. In den folgenden Arbeiten zur Härtungskinetik des Modellklebstoffs in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung wurde deshalb eine Einwaage von 10 mg gewählt.

Das aus den Versuchen resultierende Modell für die Beschreibung der physikalischen bzw. chemischen Wechselwirkungen der Klebstoffkomponenten und den gebildeten Netzwerkstrukturen wurde in zwei Teilmodelle unterteilt.

Das erste Modell gilt für die entfettete und gebeizte Oberfläche und besagt, dass neben der Bildung von Netzwerkstrukturen auf der Additionsreaktion zwischen den Monomeren beruhend auch noch eine durch die Aluminiumoberfläche initiierte Homopolymerisation der Harzkomponente vorliegt, wobei keine eindeutige Differenzierung zwischen der Bildung eines „Interpenetrating Networks“ oder Domänen des Polyethers in dem aminischen Netzwerk gelang. Neben den beiden

Polymerbildungen beinhaltet das Modell noch die Bildung von Aluminiumorganylethern.

Das Modell für die anodisierte Oberfläche beruht auf einem Netzwerk des Klebstoffs und Aluminiumorganylethern, die wiederum über die Reaktion der zweiten Epoxidgruppe in das Polymernetzwerk eingebaut sind. Dadurch kommt es in der Grenzschicht zunächst zu einem Netzwerk höherer Dichte, dem sich ein schwächer vernetztes Netzwerk in z-Richtung anschließt. Weiterhin werden durch das Modell Denkansätze für die Langzeitbeständigkeit von gebeizten und anodisierten AlMg3-Klebverbindungen gegeben.

Aufbauend auf den in dieser Arbeiten vorgestellten Ergebnissen sollten in weiterführenden Arbeiten für eine Vertiefung der Erkenntnisse folgende Untersuchungen durchgeführt werden.

1. DSC- und FT-IR-Untersuchungen in Abhängigkeit von der Einwaage auf verschieden vorbehandelten Aluminiumoberflächen, um die Entwicklung der Glasübergangstemperatur auf diesen Oberflächen zu verfolgen.
2. Synthese von niedermolekularen Modellverbindungen, die so gewählt sind, dass sie Struktureinheiten des duromeren Netzwerkes des Modellklebstoffs ähnlich sind. Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie an diesen Verbindungen können zur Strukturaufklärung des Netzwerkes beitragen und für die Modellvorstellung hilfreich sein.
3. Kinetische Betrachtungen des Härungsverhaltens des Modellklebstoffs, wie sie in Kapitel 4.2 vorgestellt sind, mit geringeren Einwaagen
4. Adsorptions-/Desorptionsexperimente mit sich anschließenden FT-IR- und ToF-SIMS-Messungen der Einzelkomponenten auf gebeizter und anodisierter Aluminiumoberfläche
5. Einsatz weiterer oberflächensensitiver Messverfahren, wie AES, AFM und XPS, für die Charakterisierung der Bruchflächen, sowie TEM-Messungen mit Element-Mapping.

## 7 Material und Methoden

### 7.1 Verwendete Chemikalien und Substrate

In den Versuchen wird als Epoxidharz DER 332 der Firma Fluka verwendet, das einem Diglycidylether von Bisphenol A mit  $M = 340\text{g/mol}$  entspricht. Als Härterkomponente wird Diethylentriamin der Firma Fluka verwendet.

Für die Beiz- und Anodisierprozesse werden nachstehende Chemikalien eingesetzt:

Aceton

Natriumhydroxidplättchen der Firma Fluka

Salpetersäure der Firma Fluka

Schwefelsäure der Firma Fluka

Als Substrat wird eine nichthärtende Aluminiumknetlegierung AlMg3 verwendet.

### 7.2 Oberflächenvorbehandlungen

Die Aluminiumproben, sowohl die Zugscherproben als auch das Probenmaterial für die DSC- und DMA-Messungen, werden zunächst 15 min im Ultraschallbad mit Aceton bei Raumtemperatur zum Erreichen eines definierten Ausgangszustand der Materialoberfläche gereinigt. Diesem Schritt schließen sich die anderen Oberflächenvorbehandlungen an.

Der Beizprozess wird wie folgt durchgeführt:

1. Beizen in 1 N wässriger Natriumhydroxidlösung für 5 min bei 25 °C
2. Spülen mit Leitungswasser und anschließend Spülen mit demineralisiertem Wasser
3. Dekapieren in 20 %iger Salpetersäure für 1 min bei 25 °C

4. Spülen mit Leitungswasser und anschließend Spülen mit demineralisiertem Wasser
5. 15 min Trocknung der Proben bei 40 °C im Umluftofen

Der Anodisierprozess wird in einer speziell konstruierten Anodisiervorrichtung durchgeführt (siehe Abbildung 7.2-1). Der Vorteil der Vorrichtung gegenüber anderen Anodisiervorrichtungen ist, dass ein homogenes elektromagnetisches Feld gewährleistet ist und somit bei allen Proben ein gleichmäßiger, definierter Aluminiumoxid/-hydroxidaufbau stattfindet.

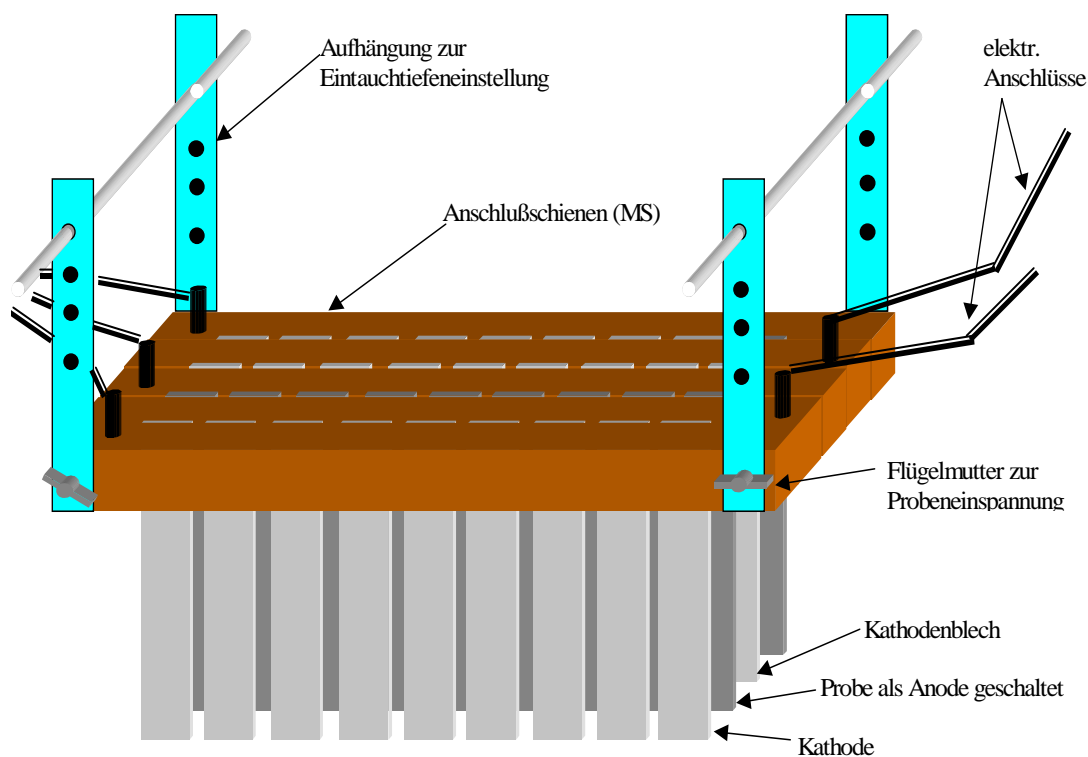


Abbildung 7.2-1: Schematische Darstellung der Anodisiervorrichtung

Der Anodisierprozess gliedert sich wie folgt:

1. Beizen der Proben analog zu dem oben beschriebenen Vorgehen
2. Anodisieren der Proben in 10 %iger Schwefelsäure für 30 min bei 25 °C und einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup>.
3. Spülen mit Leitungswasser und anschließend Spülen mit demineralisiertem Wasser

4. 15 min Trocknung der Proben bei 40 °C im Umluftofen

### 7.3 Klebstoffansatz

Aus den in Kapitel 4.1 aufgeführten Gründen ist es von enormer Wichtigkeit, dass die Parameter für das Ansetzen des Klebstoffs konstant sind. Zu diesen Parametern gehören:

1. Ansatzmenge: In allen Versuchen werden 2 g Harz mit 0.280 g Härter vermischt (entspricht einem Mischungsverhältnis von 100:14 Gewichtprozenten Harz zu Härter)
2. Geometrie des Probengefäßes
3. Mischungszeit: In allen Versuchen 2 Minuten Mischungszeit
4. Gesamtzeit bis zum Start der Messungen bzw. Härtung der Proben

### 7.4 Dynamische Differenz Kalorimetrie

#### 7.4.1 Allgemeines Messprinzip

Bei der Differential Scanning Calorimetry (DSC) werden Temperaturdifferenzen zwischen einer Probe und Referenz gemessen, während sie einem linearen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Die auftretenden Temperaturdifferenzen werden anschließend in Wärmestromflussdifferenzen transformiert. Prinzipiell wird zwischen zwei Messanordnungen unterschieden.

1. Wärmestrom-DSC
2. Leistungskompensierte-DSC

Bei der Wärmestrom-DSC befinden sich Probe und Referenz auf einer wärmeleitenden Scheibe in einem Ofenkörper. Der Wärmestrom fließt vom Ofen zur Proben- und Referenzseite, die beide dieselbe Temperatur haben. Ändert sich die Temperatur der Probe durch einen thermischen Effekt, wird eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz gemessen. Der Wärmestromfluss vom Ofen zur Probe ändert sich. Die Wärmestromänderung ist proportional zur gemessenen



Temperaturdifferenz. Bei der Leistungskompensierten DSC werden Probe und Referenz getrennt aufgeheizt. Die Leistungsaufnahme oder -abgabe der Probe wird durch Vergrößern oder Verringern der Heizleistung kompensiert. Der Heizleistungsunterschied ist proportional dem Wärmestrom.

In der vorliegenden Arbeit werden die DSC-Experimente mit der Wärmestrom-DSC 200 und später mit der Wärmestrom-DSC Phönix 204 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH durchgeführt. In Abbildung 7.4-1 ist der schematische Aufbau der DSC Phönix 204 dargestellt.

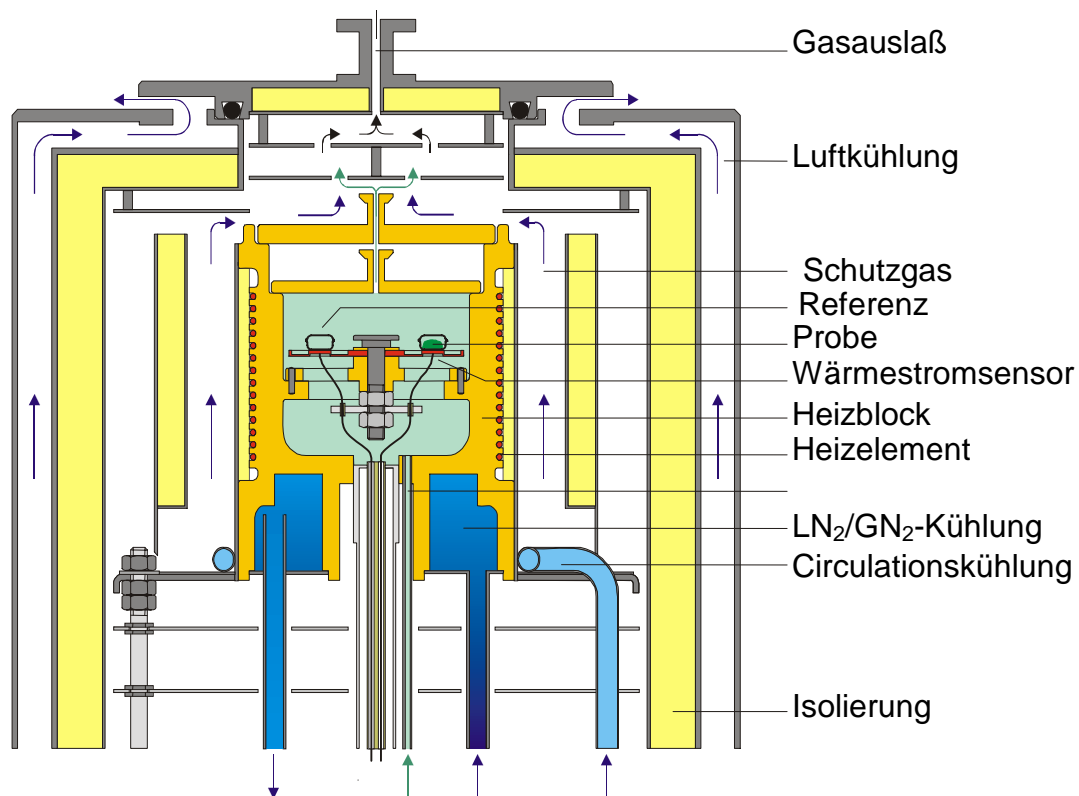


Abbildung 7.4-1: Schematische Darstellung der DSC Phönix 204 Messzelle

#### 7.4.2 Probenpräparation

Die in den Versuchen verwendeten chemischen Substanzen sind in Kapitel 7.1 detaillierter beschrieben.

Die Harzkomponente wurde regelmäßig vor den Versuchen bei 50 °C im Umluftofen über > 2h temperiert, um eventuell vorliegende Kristalle zu schmelzen.

In allen Versuchsreihen wird mit einem maximalen Ansatz von 2 g Harz gearbeitet, wobei auch die Geometrie des Probengefäßes konstant ist. Nach der Zugabe des Härterers zu der Harzkomponente wird der Ansatz zwei Minuten mit einem Edelstahlspatel gerührt und anschließend erfolgt die Applikation des Klebstoffs in die verwendeten DSC-Tiegel. Für die Charakterisierung des Modellklebstoffs werden die DSC-Tiegel der Firma Netzsch verwendet. Für die Untersuchung des Härungsverhaltens des Modellklebstoffs in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung werden gedrehte Spezialtiegel aus AlMg3-Stangenmaterial benutzt.

#### 7.4.3 Isotherme DSC-Versuche

Die isothermen DSC-Experimente werden mit einer Klebstoffeinwaage von 10 mg  $\pm$  0.5 mg durchgeführt. Die Proben werden nach der Klebstoffapplikation in einem kleinen Ofen mit Temperaturkontrolle isotherm gehärtet. Als Referenz wird jeweils eine analog vorbehandelte AlMg3-Probe genommen, die dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen wird wie die Probe. Die Charakterisierung des Polymerzustandes in der DSC wird mit nachfolgendem Temperaturprogramm durchgeführt.

1. Abkühlen von 25 °C auf –60 °C mit  $\beta = 10$  K/min
2. 5 min isotherm
3. Aufheizen von –60 °C auf 200 °C mit  $\beta = 10$  K/min

#### 7.4.4 Dynamische DSC-Versuche

Die dynamischen DSC-Experimente werden mit Klebstoffeinwaagen zwischen 25 mg und 1 mg durchgeführt. In Abhängigkeit von der Einwaage werden AlMg3-Tiegel mit unterschiedlichen Wandhöhen verwendet. Als Referenz wird wiederum ein analog vorbehandelter Tiegel wie der Probentiegel verwendet. Für die Charakterisierung der Klebstoffhärtung wird nachstehendes Temperaturprogramm gefahren.

1. erstes Aufheizen von 25 °C auf 200 °C mit  $\beta = 10$  K/min
2. Abkühlen von 200 °C auf 25 °C mit  $\beta = 10$  K/min
3. zweites Aufheizen von 25 °C auf 200 °C mit  $\beta = 20$  K/min

## 7.5 Dynamisch Mechanische Analyse

### 7.5.1 Allgemeines Messprinzip

Die DMA-Versuche wurden mit einer DMA 242 der Firma Netzsch Gerätebau durchgeführt. Der schematische Aufbau der DMA ist in Abbildung 7.5-1 wiedergegeben. Das Funktionsprinzip der DMA beruht auf dem Aufbringen einer sinusförmigen dynamischen Kraft auf die Probe. Die Anregung dieser Kraft kann außerdem noch mit verschiedenen Frequenzen erfolgen. Als Antwortsignal wird der Weg des Probenstempels als  $l(t)$  aufgenommen. Aus dem komplexen Modul  $E^*$  wird mit Hilfe der Fourier-Transformation der Speichermodul  $E'$  (realer Anteil) und der Verlustmodul  $E''$  (imaginärer Anteil) berechnet.

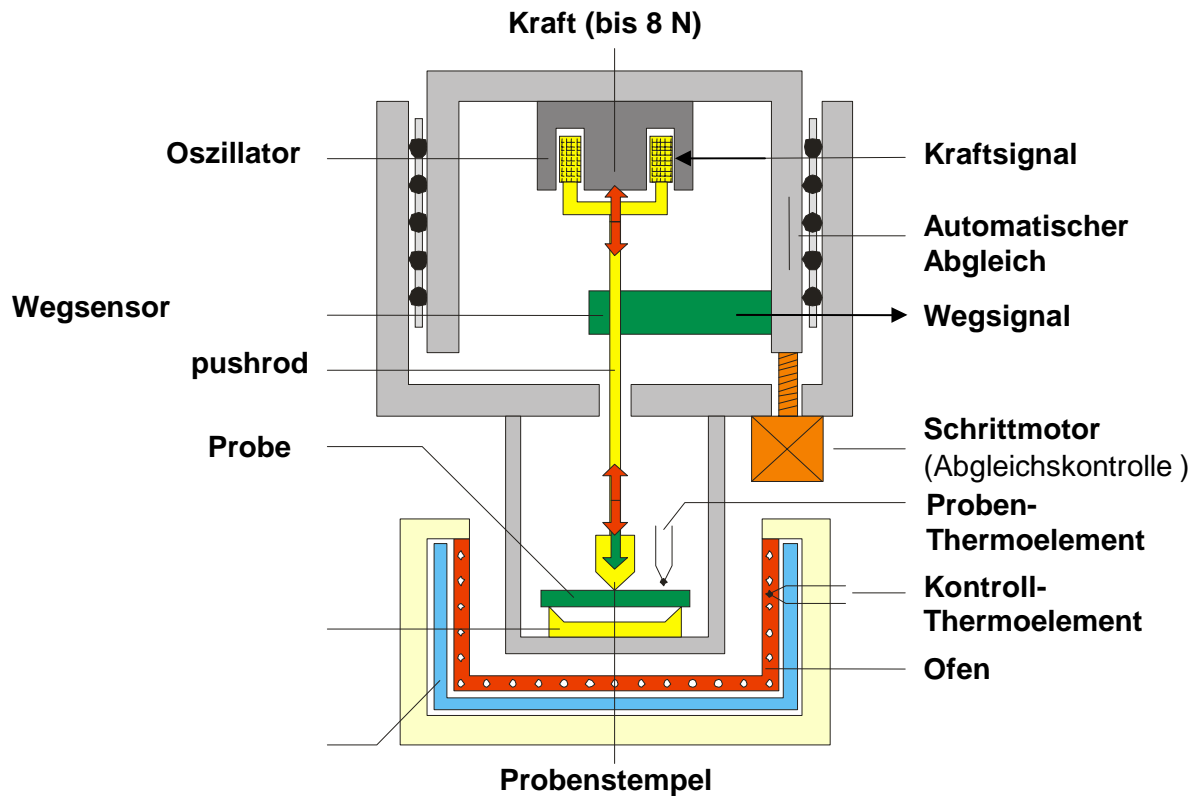


Abbildung 7.5-1: Schematischer Aufbau der DMA

## 7.5.2 Probenpräparation

### 7.5.2.1 Bulk-Proben

Die Bulk-Proben werden in einer Silikonform mit den Abmessungen 60 mm x 8 mm x 1 mm präpariert. Die Härtung der Proben wird in einem Umluft nach den in den einzelnen Kapiteln vorgestellten Härtungsparametern durchgeführt.

### 7.5.2.2 Sandwich-Proben

Die Präparation der Sandwich-Proben wird wie folgt durchgeführt (siehe auch Abbildung 7.5-2) :

1. Präparation der Sandwichprobe:
  - a. Oberflächenvorbehandlung des Substrates

- b. Fixierung des Lehrenbandes (10  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$ ) mit Sprühklebstoff auf dem unterem Probenblech
2. Klebstoffanmischen: siehe Kapitel 7.3
3. Applikation des Klebstoffs auf beide Probenblechseiten
4. Fixierung des oberen Probenblechs auf dem Lehrenband
5. Einspannen der Sandwich-Probe in die Halterung für die einarmige Biegung
6. Start der Messung nach 15 min ab Beginn des Vermischens der Klebstoffkomponenten

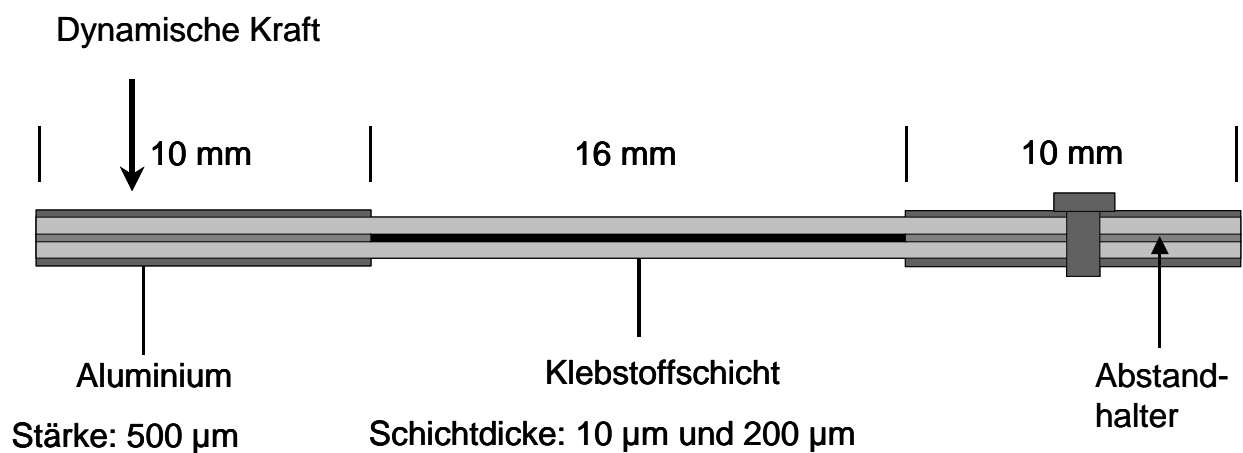


Abbildung 7.5-2: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Sandwich-Probe

### 7.5.3 DMA-Messparameter

#### 7.5.3.1 Bulk-Proben

Die DMA-Messungen der Bulk-Proben werden in der zweiarmigen Biegung mit nachstehenden Parametern durchgeführt:

1. Temperaturbereich: -100  $^{\circ}\text{C}$  bis 200  $^{\circ}\text{C}$  mit  $\beta = 2 \text{ K/min}$
2. Dynamische Kraft: 1 N
3. Statische Kraft: 0 N
4. maximale Amplitude: 60  $\mu\text{m}$
5. Frequenzen: 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz

### 7.5.3.2 Sandwichproben

Die isothermen Messungen der Sandwich-Proben werden in einarmiger Biegung mit folgenden Parametern durchgeführt:

1. Isothermtemperaturen: 25 °C und 50 °C
2. Härtingszeit: 1440 min
3. Dynamische Kraft: 6 N
4. Statische Kraft: 0 N
5. maximale Amplitude: 30 µm
6. Frequenzen: 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20Hz

Die dynamischen Messungen der Sandwich-Proben werden in einarmiger Biegung mit folgenden Parametern durchgeführt:

1. Temperaturbereich: -100 °C bis 200 °C mit  $\beta = 2$  K/min
2. Dynamische Kraft: 6 N
3. Statische Kraft: 0 N
4. maximale Amplitude: 30 µm
5. Frequenzen: 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20Hz

## 7.6 FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren werden mit einem Nicolet 400D-FTIR-Spektrometer der Firma Nicolet in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) mit einer Goldengate-Einfachreflexionseinheit aufgenommen. Die Anzahl der Scans pro Messung beträgt 64 und es wird eine Auflösung von  $1.914\text{ cm}^{-1}$  verwendet.

## 7.7 Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy

Bei der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie werden Sekundärionen durch ultra-kurze Primärionenimpulsen von dem zu analysierenden Oberflächenbereich

abgelöst. Die abgelösten Sekundärionen werden beschleunigt, durchlaufen eine Driftstrecke und werden mit hoher Zeitauflösung durch ein Detektorsystem nachgewiesen. Aus der jeweils gemessenen Flugzeit wird dann die zugehörige Masse des nachgewiesenen Sekundärions bestimmt.

Die technischen Daten im Einzelnen sind:

Gerätebezeichnung:	CHARLES EVANTS TRIFT
Primärbeschuss:	Ga <sup>+</sup> -Ionen, Energie 15 keV bis 25 keV
Fokussierung:	< 1 µm
Pulsdauer:	10 ns
Massenspektrometer:	stigmatisches, energiefokussierendes Flugzeit-spektrometer
Detektor:	Dual-Mikro-Channelplates (Cheron-Anordnung) mit Phosphorschirm; Zeitauflösung ~156 ps

## 7.8 Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

SNMS zeichnet sich durch einfache und gute Quantifizierbarkeit sowie niedrige Nachweisgrenzen verbunden mit sehr guter Tiefenauflösung aus. SNMS wird z. B. häufig zur quantitativen Tiefenprofilanalyse an Mehrkomponentenschichten und Multischichtsystemen eingesetzt. Für die Analyse von dielektrischen Proben und elektrisch isolierenden Schichtsystemen ist das SNMS-Verfahren in der Elektronengasversion besonders attraktiv. Hier bietet die sogenannte Hochfrequenzmethode (HFM) eine einfache und zuverlässige Möglichkeit, die durch die Primär- und/oder Sekundärstrahlung induzierte, häufig extrem störende elektrische Aufladung zu vermeiden.

Bei SNMS wird die Probenoberfläche mit Edelgasionen beschossen (Sputtering) (siehe Abbildung 7.8-1) und die dadurch ausgelösten Teilchen ionisiert und massensepariert nachgewiesen. Die Nachionisation erfolgt durch Elektronenstoß mit einem Elektronenstrahl, in einem heißen Elektronengas (Plasma) oder durch Photoionisation mit einem Laser. Das Hauptmerkmal der SNMS ist die im Vergleich zu dem Schwesterverfahren, der Sekundärionen-Massenspektrometrie, wesentlich einfachere Quantifizierbarkeit. Gegenüber den elektronenspektroskopischen

Methoden verfügt SNMS über eine deutlich höhere Empfindlichkeit. Eine besondere Stärke der Variante mit Elektronengas - Nachionisation ist die mit dieser Methode erzielbare hohe Tiefenauflösung. Weiter bietet die plasmagestützte SNMS Version die Möglichkeit Isolatoren im sog. HF-Modus sehr einfach und schnell zu analysieren. Das Hauptanwendungsgebiet ist die quantitative Tiefenprofilanalyse von Schichtsystemen.

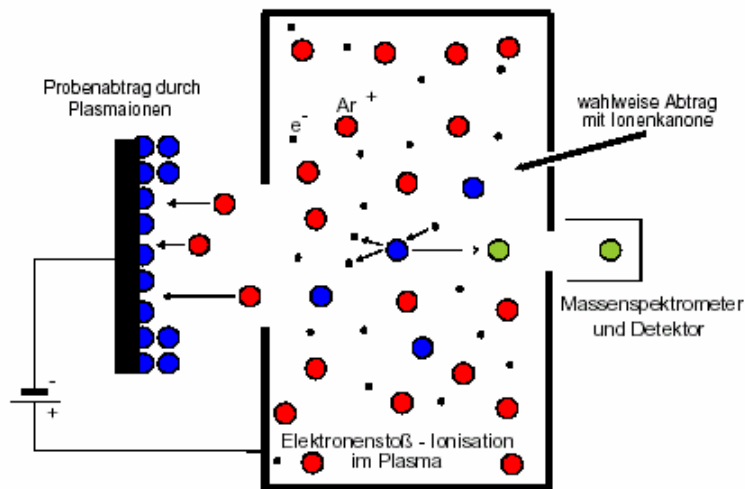


Abbildung 7.8-1: Funktionsprinzip eines SNMS-Gerätes

## 7.9 Weißlicht-Interferometrie

Die Weisslicht-Interferometeraufnahmen werden mit einem WYKO NT3300 Optical Profiler aufgenommen. Die Weisslicht-Interferometrie erlaubt eine berührungslose Abbildung der Oberflächentopographie mit hoher Präzision und einer hohen Auflösung in z-Richtung  $< 0.1$  nm. Das Messprinzip ist in Abbildung 7.9-1 wiedergegeben. Das wichtigste Zubehörteil ist das Interferenzobjektiv. Ein Teil des Lichtes, welches in das Objektiv fällt, wird mit einem Strahlteiler auf einen Referenzspiegel gelenkt und wird dann in einer CCD-Kamera mit dem von der Probe kommenden Licht, überlagert. Sind die Weglängen zwischen Probe und Kamera sowie zwischen Referenzspiegel und Kamera gleich, so kommt es zu Interferenz der



beiden Strahlen. Das Interferenzmuster wird dann mit einem Computer ausgewertet, der aus den Informationen eine Abbildung der Oberfläche berechnet.

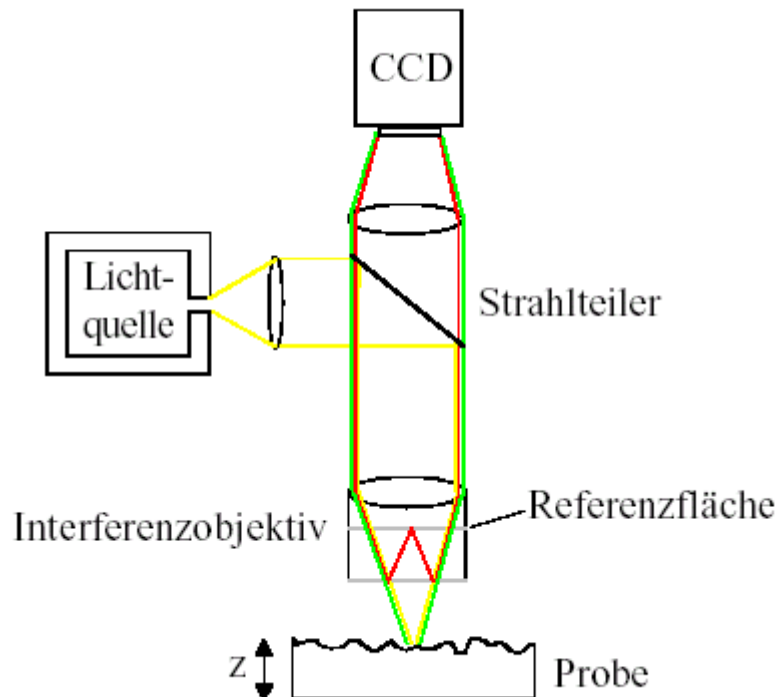


Abbildung 7.9-1: Funktionsprinzip eines Weißlicht-Interferometers

### 7.10 Zug-Scher-Versuch

Die Zug-Scherproben werden nach (einschnittig überlappte Probe) DIN 53 282 Teil 2 mit einer Überlappungslänge von 12,5 mm gefertigt. Die Prüfung der Proben erfolgt an einer Franck-Universalprüfmaschine mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min.

## 8 Literaturverzeichnis

1. Schlack, P., *U.S. Patent 2,136,928*, 1938
2. Castan P., *U.S. Patent 2,324,483*, 1943
3. Gum, Wilson F, *Reaction polymers*, Oxford Univ. Press, New York, München (1992)
4. Habenicht, Gerd, *Kleben*, 3. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg (1997)
5. Barton, J.M., *The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study epoxy resin curing reactions*, *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 111 (1985)
6. St John, N.A. and George, G.A., *Diglycidyl amine-epoxy resin networks: kinetics and mechanisms of cure*, *Prog. Polym. Sci.*, **Vol. 19**, 755 (1994)
7. Rozenberg, B.A., *Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines*, *Adv. Polym. Sci.*, **75**, 113 (1986)
8. Cook, R.W. and Tod, D.A., *A study of the cure of adhesives using dynamic mechanical analysis*, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **Vol13 NO. 3**, 157 (1993)
9. Murayama, T. and Bell, J.P., *Relation between the network structure and dynamic mechanical properties of a typical amine-cured epoxy polymer*, *J. polym. Sci: Part A-2*, **Vol. 8**, 437 (1970)
10. Nobuhiko, S. and Sato, M., *Electrical and mechanical properties of anhydrid-cured epoxy resins*, *J. Polym. Sci.: Part C*, **NO. 16**, 1069 (1967)

11. Babayevsky, P.G. and Gillham, J.K., *Epoxy thermosetting systems: dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with diglycidyl ether of Bisphenol A*, J. Appl. Polym. Sci., **Vol. 17**, 2067 (1973)
12. Keenan, J.D. and Seferis, J.C., *Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy*, J. Appl. Polym. Sci., **Vol 24**, 2375 (1979)
13. Dammont, F.R. and Kwei, T.K., *Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins*, J. Polym. Sci: Part A-2, **Vol. 5**, 761 (1967)
14. Delatycki, O., Shaw, J.W. and Williams, J.G., *Visoelastic properties of epoxy-diamine networks*, J. polym. Sci.: Part A-2, **Vol. 7**, 753 (1969)
15. Hirai, T and Kline, D.E., *Dynamic mechanical properties of nonstoichiometric, amine-cured epoxy resin*, J. Appl. Polym. Sci., **Vol. 16**, 3145 (1972)
16. Hirai, T and Kline, D.E., *Effects of heat treatment on dynamic mechanical properties of nonstoichiometric, amine-cured epoxy resins*, J. Appl. Polym. Sci., **Vol. 17**, 31 (1973)
17. Nielsen, L.E., *Cross-linking-effect on physical properties of polymers*, J. macromol. Chem., **C3(1)**, 69 (1969)
18. Zukas, W.X., *Torsional braid analysis of the aromatic amine cure of epoxy resins*, J. appl. polym. sci., **Vol 53**, 429 (1994)
19. Lange, J. and Manson, J.-A.E., *Build-up of structure and viscoelastic properties in epoxy and acrylate resins cured below their ultimate glass transition temperature*, polymer, Vol 37 No. 26, 5859 (1996)

20. Munns, T.E. and Seferis, J.C., *Coupling of DSC and Dynamic Mechanical experiments for probing processing-structure-property relationships of catalyst modified high performance epoxy matrices*, *analytical calorimetry*, **5**, 1 (1984)
21. Groß, A., *Modellreaktionen zum Aushärtungsverhalten von Epoxidharz-Klebstoffen*, Dissertation Universität Bielefeld (1987)
22. Groß, A., Kollek, H., Schormann, A. and Brockmann, H., *Spectroscopical contributions to the regioselectivity of nucleophilic curing reactions in epoxy resins*, *Int. j. adhesion and adhesives*, **Vol 8 No.3**, 147 (1988)
23. Zukas, W.X., Crafen, K.J. and Wentworth, S.E., *Model adherend surface effects on epoxy cure reactions*, *J. Adhesion*, **Vol. 33**, 89 (1990)
24. Nigro, J. and Ishida, H., *Cure behavior of very thin epoxy resin films on steel*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **Vol. 38**, 2191 (1989)
25. Boerio, F.J. and Chen, S.L., *Reflection-absorption Infrared spectroscopy and ellipsometry of epoxy films on metals*, *Appl. Spectroscopy*, **Vol. 33 NO.2**, 121 (1979)
26. Kollek, H., Brockmann, W., *Durability, Reliability and Quality Control*, Progress in Adv. Mat. And Proc. ed. by G. Bartelds and R.J. Schliekelmann, Elsevier Publishers B.V., Amsterdam (1965)
27. Bikermann, J.J., *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York (1968)
28. Brockmann, W., Hennemann, O.-D., Kollek, H., Matz, Ch., *Adhäsion in Aluminiumklebungen des Flugzeugbaus*, *Adhäsion* **30**, 7/8 (1986)
29. Jopp, H., *Ein Beitrag zum besseren Verständnis der Wirkungsweise des Strahlens auf die Festigkeit und Beständigkeit von Metallklebungen*, Dissertation Universität Kaiserslautern, Verlag Shaker, Aachen (1995)

- 
30. Neeb, Th., *Adhäsionsmechanismen an mechanisch vorbehandelten Metalloberflächen*, Dissertation Universität Kaiserslautern, Verlag Universität Kaiserslautern (1999)
31. Elias, H.-G., *Makromoleküle*, 3. Aufl., Hüthig und Wepf Verlag, Basel, 1972
32. Schwarzl, F. R., *Polymermechanik*, 1. Aufl, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1990)
33. Batzer, H., *Polymere Werkstoffe Band I Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1985)
34. N.N, Netzsch *Jahrbücher für Wissenschaft und Praxis*, Band 2, Netzsch Gerätebau Selb (1992)
35. Ehrenstein, G.W., *Polymer-Werkstoffe, Struktur und mechanisches Verhalten: Grundlagen für d. techn. Konstruieren mit Kunststoffen*, **1. Aufl.**, Hanser München Wien (1978)
36. Menges, G., *Werkstoffkunde Kunststoffe*, **3. Aufl.**, Hanser München Wien (?)
37. Hollemann, A.F. und Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, **91.-100. Aufl.**, de Gruyter Berlin; New York (1985)
38. Williams, R.J.J., *in Polymer Networks edited by R.F.T. Stepto*, 1. Aufl., Blackie Academic & Professional (1998)
39. Chan, L.C., Nae', H.N. and Gillham, J.K., *Time-Temperature-Transformation Diagrams of high Tg Epoxy Systems: Competitio between Cure and Thermal Degradation*, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 3307, (1984)
40. Gillham, J.K., *Award adress formation and properties of network polymeric materials*, Polym. Eng. And sci., Vol 19 No. 10, 676 (1979)

41. Wang, X. and Gillham, J.K., *Analysis of crosslinking in amine-cured epoxy systems, the one-to-one relationship between  $T_g$  and conversion*, J. Appl. Polym. Sci., **45**, 2127, (1992)
42. Simon, S.L. and Gillham, J.K., *Conversion-temperature-property diagram for a liquid dicyanate ester/ high- $T_g$  polycyanurate thermosetting system*, J. Appl. Polym. Sci., **51**, 1741, (1994)
43. Simon, S.L. and Gillham, J.K., *Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/high- $T_g$  polycyanurate material*, J. Appl. Polym. Sci., **47**, 461, (1993)
44. Wisanrakkit, G. and Gillham, J.K., *Continuous heating transformation (CHT) cure diagram of an aromatic amine/ epoxy system at constant heating rates*, J. Appl. Polym. Sci., **42**, 2453, (1991)
45. Simon, S.L., Wisanrakkit, G. and Gillham, J.K., *Reaction kinetics and calculation of iso- $T_g$  and vitrification curves in the TTT diagram for a high  $T_g$  epoxy/ amine system*, polym. mater. sci. eng., **61**, 799, (1989)
46. Eloundou, J.P., Feve, M., Harran, D. and Pascault, J.P., *Comparative studies of chemical kinetics of an epoxy-amine system*, Angew. Makromol. Chem., **230**, 13 (1995)
47. Montserrat, S., *Vitrification and further structural relaxation in the isothermal curing of an epoxy resin*, J. Appl. Polym. Sci., **44**, 545, (1992)
48. Venditti, R.A., Gillham, J.K., *A relationship between the glass transition temperature ( $T_g$ ) and fractional conversion for thermosetting systems*, polym. mater. sci. eng., **69**, 434, (?)
49. Pascault, J.P. and Williams, R.J.J., *Relationship between glass transition temperature and conversion*, polym. bullet., **24**, 115 (1990)

50. Lin, R. H., Su, A.C. and Hong, J.L., *Glass transition temperature versus conversion relationship in the polycyclotrimerization of aromatic dicyanates*, *polym. int.*, **49**, 345 (2000)
51. Oyanguren, P.A: and Williams, R.J.J., *Cure of epoxy novolacs with aromatic diamines. I. Vitrification, gelation and reaction kinetics*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993)
52. Wang, X. and Gillham, J.K., *Analysis of crosslinking in amine-cured epoxy systems: the one-to-one relationship between  $T_g$  and conversion*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2127 (1992)
53. Peng, X and Gillham, J.K., *Time-Temperature-Transition (TTT) cure diagrams: relationships between  $T_g$  and the temperature and time of cure for epoxy systems*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4685 (1985)
54. Enns, J.B. and Gillham, J.K., *Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behavior of thermosets*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983)
55. Simon, S.L. and Gillham, J.K., *Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high- $T_g$  epoxy / amine system*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1245 (1992)
56. Wisanrakkit, G., Gillham, J.K. and Enns, J.B., *The glass transition temperature ( $T_g$ ) as a parameter for monitoring the cure of an epoxy / amine system at constant heating rates*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1895 (1990)
57. Pang, K.P. and Gillham, J.K., *Competition between cure and thermal degradation in a high  $T_g$  epoxy system: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 909 (1990)

58. Hong, M.S. and Chung, I.J., *The cure behavior of vinyl ester resin with low profile additive I. Cure kinetics and TTT cure diagram*, polym. J., **Vol 23**, No. 6, 747 (1991)
59. Martin, L., *Untersuchung der Adhäsion und der Beständigkeit von Beschichtungssystemen für Rohrleitungen*, Dissertation Kaiserslautern (1997)
60. Fischer, M, Lohse, F., Schmid, R. *Struktureller Aufbau und physikalisches Verhalten vernetzter Epoxidharze*, Makromol. Chem., **181**, 1251 (1980)
61. Fox, T.G., Loshaek, S., *Influence of molecular weight and degree of Crosslinking on the specific volume and glass transition temperature*, J. polym. Sci., **15**, 371 (1955)
62. Nielsen, C.E., J. Macromol. Sci., **Part C3**, 69 (1969)
63. Becker, R., Neumann, G., *Plaste Kautsch.*, **20**, 809 (1973)
64. Becker, R., *Plaste Kautsch.*, **22**, 790 (1975)
65. Batzer, H, Lohse, F., Schmid, R., *Einfluß struktureller Merkmale auf die physikalischen Eigenschaften vernetzter Epoxidharze*, angew. Makromol. Chem., **29/30**, 349 (1973)
66. Lohse, F., Schmid, R., *chimia*, **9**, 576 (1974)
67. Schmid, R., *prog. Colloid polym. sci.*, **64**, 628 (1978)
68. Beck Tan, N.C. et al., *Networkstructure of bimodal epoxies – a small angle X-ray scattering study*, *Polymer* **40**, 4603 (1999)
69. Van Krevelen, D.W., *Properties of polymers*, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam (1976)



70. Fedors, R.F., *A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids*, Polym. Eng. Sci., **14**, 147 (1974)
71. Kreibich, U.T., Batzer, H., *Einfluss der Segmentstruktur und der Vernetzung auf den Glasübergang  $T_g$* , angew. Makromol. Chem., **83**, 57 (1979)
72. Konstadinidis, K., Thakkar, B., Chakraborty, A., Potts, L.W., Tannenbaum, R. und Tirrel, M., *Segment level chemistry and chain conformation in the reactive adsorption of Poly(methyl methacrylate) on aluminium oxide surfaces*, Langmuir, **8**, 1307 (1992)
73. Altenpohl, D., *Korrosionsschutz des Aluminiums durch natürliche oder verstärkte Oxydschichten: Neuere Untersuchungen*, Metall, **Heft 5/6**, 164 (1955)
74. Mathieu, H.J.; Datta, M. and Landolt, D., *Thickness of natural oxide films determined by AES and XPS with/without sputtering*, J. Vac. Sci. Technol., **A3 (2)**, 331 (1985)
75. Nielsen, H., Hufnagel, W. und Ganoulis, G., *Aluminium-Taschenbuch*, **13. Aufl.**, Aluminium-Verlag GmbH Düsseldorf, 659ff (1974)
76. Wefers, K., Misra, Ch., *Oxides and hydroxides of aluminum*, Alcoa Technical Paper **No. 19**, Aluminum Company of America (1987)
77. Despic', A. and Parkhutik, V.P., *Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide in Modern aspects of electrochemistry edited by Bockris, J.O'M., White, R.E. and Conway, B.E.*, **No. 20**, Plenum Press New York and London, 403 ff (1989)
78. Setoh, S and Miyata, A., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **17**, 189 (1932)
79. Domony, A. and Lichtenberger-Gajza, E., *Metalloberflächen*, 15 No. 5, 134 (1961)

80. Steyrer, R., *Untersuchungen zur Chemie der Aluminiumoxidoberflächen*, Dissertation München (1978)
81. Schindel-Bidinelli, E., *Strukturelles Kleben und Dichten, Band 1: Grundlagen des Strukturellen Klebens und Dichtens, Klebstoffarten, Kleb- und Dichttechnik, 1. Aufl.*, München (1988)
82. Fondeur, F. and Koenig, J.L., *FT-IR characterization of the surface of aluminium as a result of chemical treatment*, J. adhesion, **Vol.40**, 189 (1993)
83. Boehm, H.P., *Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces*, Faraday Discuss. Chem. Soc., **52**, 264 (1971)
84. Shriver, Atkins CHE 310/040 Heterogene Säure-Base Reaktionen, 206
85. Gerlach, B, Diplomarbeit, Universität Bremen (1990)
86. Greenler, R.G., *Infrared Study of the Adsorption of Methanol and Ethanol on Aluminium oxide*, J. chem. phys., **Vol 37 No 9**, 2094 (1962)
87. Parera, M. and Figoli, N.S.J., *Active sites and mechanisms of dehydration of methanol and methylation of methylaniline on alumina and on silica-alumina*, J. of catalysis, **14**, 303 1969
88. Drabold, D.A., Adams, J.B., Anderson, D.C. and Kieffer, J., *First principles study of polymer-metal-metal-oxide adhesion*, J. adhesion, **Vol. 42**, 55 (1993)
89. Lewis, B.F., Mosesman, M. and Weinberg, W.H., *The chemisorption of H<sub>2</sub>O, HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH on thin amorphous films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, surf. sci., **41**, 142 (1974)

90. Paz, Abuin, S. Pellin, M.P. and, Paz-Pazos, M., *Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy-amine: kinetic questions*, polymer, **Vol. 38 NO. 15**, 3795 (1997)
91. Jacques Schultz, *Effect of orientation and organization of polymers at interfaces on adhesive strength*, J. Adhesion, 1992
92. Guibe, C., Francillette, J., *Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagrams: Relationships Between  $T_g$ , Cure Temperature, and Time for DGEBA/DETA Systems*, J. appl. polym. sci., **Vol. 62**, Seite 1941 (1996)
93. Opfermann, J, *Netzsch Thermokinetics 2*, **Vers. 2002.04C**, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb (2002)
94. Takahama, T., Geil, P.H., *The  $\beta$  relaxation behavior of Bisphenol-Type resins*, J. polym. sci., poly. phys., **20**, 1979 (1982)
95. mündliche Mitteilung von Herrn Knappe Firma Netzsch Selb
96. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **3. Aufl.**, Stuttgart, 1987
97. Patterson, W.A., *Infrared absorption bands characteristic of the oxirane ring*, analytical chem., **Vol 26 NO.5**, 823 (1954)
98. Kienitz; Hermann, *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968)
99. Mc Lafferty, F.W., Turecek, F., *Interpretation von Massenspektren*, Spektrum, Akad. Verl. (1995)
100. Brockmann, W.; Naß, J.; *Charakterisierung von Klebstoffen mittels moderner Analysemethoden*, Adh. Kleben & Dichten **44, 7-8**, 20-24 (2000)

101. BMBF-gefördertes Pilotprojekt "Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen (AAPM), AFKS Uni Saarbrücken, Prof. Dr. J. Krüger; ASPG Uni Saarbrücken, Prof. Dr. W. Possart; Uni Kiel, LfM Prof. Dr. F. Faupel, Fraunhofer Institut Bremen IFAM, Prof. O.-D. Hennemann, AWOK TU Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann
102. Lee, H., Neville, K.; *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw –Hill Book Company New York (1982)
103. Wisanrakkit, G. and Gillham, J.K., *The glass transition temperature as an index of chemical conversion for a high- $T_g$  amine/epoxy-system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics*, J. appl. Polym. Sci., **Vol 41**, 2885 (1990)
104. BROCKMANN, W.; POSSART, W. ET.AL.: *Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbereitungsverfahren auf die Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen*; Abschlußbericht zum DFG-Vorhaben Br 435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2
105. EMRICH, S., *Untersuchungen zum Einfluss von Oberflächenchemie und -morphologie auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde*; Dissertation Universität Kaiserslautern, 2003.,
106. Brockmann, W. Naß, J, *Influence of adhesive layer thickness and surface pretreatment of an aluminium alloy on the curing behaviour of 2-p-model epoxy adhesives*, **China bonding**, Beijing Bonding Technology Symposium (2004)
107. Possart, W., Bockenheimer C., Fata D., *Epoxy Films on Aluminium-New Aspects of Ageing and Durability*, **China bonding**, Beijing Bonding Technology Symposium (2004)

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Jörg Naß  
geboren am 07.08.1959  
in Schwerte/Ruhr  
ledig

### Beruflicher Werdegang

---

seit 08/05	wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik an der Universität Kaiserslautern
12/04-07/05	Mitarbeiter der Firma Wellomer GmbH adhesive technology
10/96-11/04	wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik an der Universität Kaiserslautern
02/96-09/96	wissenschaftliche Hilfskraft der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik
01/89-09/92	Melan-Veranstaltungsfirma in Aachen als freier Mitarbeiter
11/87-03/88	Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg als wissenschaftliche ungeprüfte Hilfskraft
07/80-09/81	Wehrdienst

---

### Hochschulausbildung

---

- 04/84 – 01/96                      Studium der Chemie an der Rheinisch- Westfälisch  
Technischen Hochschule Aachen und an der  
Universität Kaiserslautern  
Abschluss: Diplom-Chemiker
- 10/81-03/84                      Studium der Ozeanographie an der Universität Kiel  
ohne Abschluss

---

### Schulbildung

---

- 08/66-05/80                      Grundschule                      und                      Mathematisch-  
Naturwissenschaftliches                      Gymnasium                      in  
Schwerte/Ruhr