

IVW - Schriftenreihe Band 37

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Dietrich Rodermund

Styrolfreie Vinylesterharze zur
Verwendung in Verbunddübeln

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
Erwin-Schrödinger-Straße
Universität Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D-386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2003

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X
ISBN 3-934930-33-6

Styrolfreie Vinylesterharze zur Verwendung in Verbunddübeln

Beim Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
am 12.08.2002 eingereichte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Dietrich Rodermund

aus Northeim

D 386

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während der Jahre 1997 bis 2002 im Rahmen der Kooperation zwischen der Metall-Kunststoff-Technik GmbH & Co. KG und der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel, Geschäftsführer der IVW GmbH, und Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis, die durch ihre Kooperationsbereitschaft und Anregungen diese Arbeit ermöglicht haben sowie der Geschäftsführerin der MKT GmbH & Co. KG, Frau L. Weustenhagen für die Initiierung und Finanzierung des Projektes.

Für die Übernahme des Koreferates danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann und Herrn Prof. D.-H. Hellmann für den Prüfungsvorsitz.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern der IVW GmbH und der MKT GmbH & Co. KG, die durch ihre Unterstützung zum Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Firmen DOW Deutschland, Pergan, Röhm und Interorgana danke ich für die kostenlose Bereitstellung von Materialien sowie Herrn R. Liedtke für sein besonderes Engagement und gute Zusammenarbeit.

Kaiserslautern, November 2002

Dietrich Rodermund

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| Inhaltsverzeichnis | I |
| Abstract | IV |
| Abkürzungen | VI |
| Formelzeichen | VIII |
| | |
| 1 Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| | |
| 2 Grundlagen | 4 |
| 2.1 Herstellung und Eigenschaften von VE-Harzen | 4 |
| 2.2 Härtung von VE-Harzen | 8 |
| 2.3 Co-Monomere | 10 |
| 2.3.1 Styrol | 11 |
| 2.3.2 Alternative Reaktivlösemittel | 12 |
| 2.3.3 Zusammenfassende Bewertung des Kenntnisstandes | 21 |
| 2.4 Einteilung und Funktion von Verbunddübeln | 23 |
| | |
| 3 Experimentelle Untersuchungen | 29 |
| 3.1 Untersuchte Materialien | 29 |
| 3.2 Eigenschaften der unverstärkten VE-Harze | 33 |
| 3.2.1 Eigenschaften der gelösten VE-Harze | 33 |
| 3.2.1.1 Viskosität | 33 |
| 3.2.1.2 Dichte | 34 |
| 3.2.1.3 Reaktivität der formulierten VE-Harze | 34 |
| 3.2.2 Mechanische Prüfung | 35 |
| 3.2.2.1 Zugversuch | 36 |
| 3.2.2.2 Biegeversuch | 36 |
| 3.2.2.3 Druckversuch | 36 |
| 3.2.2.4 Statische bruchmechanische Untersuchungen | 37 |
| 3.2.3 Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden | 39 |
| 3.2.3.1 Differenzkalorimetrie(DSC) | 39 |
| 3.2.3.2 Thermogravimetrie | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.3.3 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse DMTA | 41 |
| 3.2.4 Alkalibeständigkeit | 41 |
| 3.2.5 Wasseraufnahme | 42 |
| 3.3 Druck-Scherversuch zur Beurteilung der Haftung auf Substraten | 43 |
| 3.4 Untersuchungen an Verbunddübelssystemen | 44 |
| 3.4.1 Auszugversuche in Beton | 44 |
| 3.4.2 Reaktivität von Verbunddübeln | 48 |
| 3.4.3 DSC-Untersuchungen an gehärteten Mörtelproben | 48 |
| 3.4.4 Versuche unter Dauerlast | 49 |
| 3.4.5 Scheibenversuche | 50 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion | 51 |
| 4.1 Eigenschaften der gelösten VE-Harze | 51 |
| 4.1.1 Viskosität und Dichte | 51 |
| 4.1.2 Exothermer Temperaturverlauf während der Kalthärtung | 53 |
| 4.1.3 Zug-, Druck- und Biegeeigenschaften | 58 |
| 4.1.3.1 Fazit | 67 |
| 4.1.4 Differenzkalorimetrie | 68 |
| 4.1.5 Thermogravimetrie TG | 75 |
| 4.1.6 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse | 77 |
| 4.1.7 Netzwerkstrukturen | 80 |
| 4.1.7.1 Modell zur Beschreibung der idealen Netzwerkstruktur | 81 |
| 4.1.7.2 Korrelation der experimentellen Netzwerkparameter | 85 |
| 4.1.7.3 Fazit | 90 |
| 4.1.8 Bruchmechanische Eigenschaften | 91 |
| 4.1.9 Alkalibeständigkeit | 95 |
| 4.1.10 Wasseraufnahme | 105 |
| 4.1.11 Haftung an Beton und Granit | 117 |
| 4.1.12 Fazit | 119 |
| 4.2 Eigenschaften der hergestellten Verbunddübelssysteme | 119 |
| 4.2.1 Verbundfestigkeit in ungerissenem Beton | 120 |
| 4.2.2 Reaktivität von Glaspatronensystemen | 123 |
| 4.2.3 Differenzkalorimetrie | 124 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.4 Versuche unter Dauerlast | 126 |
| 4.2.5 Alkalibeständigkeit (Scheibenversuche) | 127 |
| 4.2.6 Fazit | 128 |
| 4.3 Verfahren zur thermischen Nachhärtung von Verbunddübeln und Modellbetrachtung | 129 |
| 5 Zusammenfassung | 134 |
| 6 Literaturverzeichnis | 136 |

Abstract

Styrene is most commonly used in Vinylester resins (VERs) and is the co-monomer best described regarding VERs. However, there is little knowledge about the influence of other co-monomers on properties of resins and castings. Because of some unfavorable properties styrene provides in resins, e. g. the relatively low flash point, public interest in the usage of styrene-free resins in chemically bonded anchors has increased in the last couple of years.

To develop styrene-free VERs and to examine their qualifications when used in chemically bonded anchors was one of the main purposes of this thesis. Properties of several castings were examined and described and correlations between these properties and those of co-monomers were investigated to find a pattern that would allow facilitation for further examinations. One styrenated and seven styrene-free resins were synthesized and compared to each other in several investigations.

Using these different co-monomers a great variety of fracture-mechanical and mechanical properties of the castings can be achieved. Compared to the styrene-containing resin it is possible to get either higher, lower or equal strength, stiffness and elongation. Castings containing HPMA and PEG200DMA proved to be of special interest. VER/HPMA achieved highest results regarding modulus and strength. Elongation was equal to that of the resin containing styrene. VER/PEG200DMA showed the best results regarding elongation and had the lowest tensile modulus. Tensile and flexural elongations were as high as those of the styrene reference system.

Styrene-free systems showed a lower thermal resistance compared to the styrenated resin and absorbed more water. There were significant differences in alkali resistance as well. Only THFMA and PEG200DMA could deliver values similar to the styrene system. The different amount of ester groups in the networks could not explain these results but a correlation was found between residual strength and the sum of hydroxy- and ester group concentrations.

A method was deduced from these test results to allow assumptions on hydrophilicity properties of castings by considering the molecular structure and the amount of comonomer used.

Chemical bonding anchors containing the synthesised styrene-free resins were produced. These showed high pull-out loads and little displacements under permanent loading. Adhesive properties of the resins showed no direct correlation to the bond strength of anchors. A tendency was found that resins with high stiffness provide anchors with higher bond strength. Alkali resistance of the bonding material was examined in slice tests. Even bonding materials containing resins that were almost completely destroyed during a boiling test with NaOH showed good residual strength here.

DSC-analysis of anchor grout samples collected from pulled out anchors showed low glass transition temperature and locally inconsistent cure degrees. The possibility of thermal postcure of anchor grouts after setting was examined to be able to better compare the different systems when almost completely cured. Two methods were considered: heating of the anchor rod using hot air and electromagnetic induction. Based on a thermodynamical calculation model the heat loss proved to be high when using hot air. Results of the induction method were promising, however. The degree of cure and the glass transition temperature could be improved almost over the complete embedment depth. A more homogenous network was achieved with a reduced content of residuals and better chemical resistance.

Abkürzungen

| | |
|--------------|---|
| α -MS | alpha-Methylstyrol |
| AAP | Acetylacetonperoxid |
| BA | Butylacrylat |
| BDDMA | 1,4-Butandioldimethacrylat |
| BIS-A | Bisphenol-A |
| BMA | Butylmethacrylat |
| BPO | (Di-)Benzoylperoxid |
| bzw. | beziehungsweise |
| CHP | Cyclohexanonperoxid |
| CS | Chlorstyrol |
| CRU | Constitutive Repeat Unit |
| CT | Compact Tension |
| DAP | Diallylphthalat |
| DIA | Diacryl 121 |
| DCPDA | Dicyclopentadienacrylat |
| DEGDMA | Diethylenglykoldimethacrylat |
| DHEPT | Di-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin |
| DMTA | Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry (Differenzkalorimetrie) |
| DVB | Divinylbenzol |
| EA | Ethylacrylat |
| ef. | effektiv |
| EGDMA | Ethylenglykoldimethacrylat |
| EMA | Ethylmethacrylat |
| EP | Epoxid(harz) |
| ETH(M)A | 2-Ethylhexyl(meth)acrylat |
| FTIR | Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie |
| GFK | Glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe |
| Gl. | Gleichung |

| | |
|-----------|--|
| GVE | Gesamtvernetzungsenthalpie |
| HDT | Heat distortion (deflection) temperature |
| HEMA | Hydroxyethylmethacrylat |
| HPMA | Hydroxypropylmethacrylat |
| IB(M)A | Isobutyl(meth)acrylat |
| IATA | International Air Transport Association |
| IB(M)A | Isobutyl(meth)acrylat |
| IS | Isophthalaldehyd |
| i.d.R. | in der Regel |
| KOH | Kaliumhydroxid |
| LM | Lichtmikroskop |
| M(M)A | Methyl(meth)acrylat |
| MEK | Methylethylketon |
| MEKP | Methylethylketonperoxid |
| Min | Minuten |
| NaOH | Natriumhydroxid |
| $N_{C=C}$ | Anzahl reaktiver C=C-Doppelbindungen |
| PEG200DMA | Polyethylenglykoldimethacrylat |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RT | Raumtemperatur |
| TBC | 4-Tert.-butylcatechol |
| TG | Thermogravimetrie |
| THFMA | Tetrahydrofurfurylmethacrylat |
| TMPT(M)A | Trimethylolpropantri(meth)acrylat |
| UP | Ungesättigter Polyester |
| UPM | Universalprüfmaschine |
| VE | Vinylester |
| VEB(M)A | Vinylesterharz + Butyl(meth)acrylat |
| VEETH(M)A | Vinylesterharz + 2-Ethylhexyl(meth)acrylat |
| VEIB(M)A | Vinylesterharz + Isobutyl(meth)acrylat |
| VT | Vinytoluol |

Formelzeichen

| | | |
|-------------------------------|-------------------------|---|
| a | [m] | Kerbenlänge |
| A | [%] | Aushärtegrad |
| B | [m] | Dicke |
| c | [J/(kg·K)] | Spezifische Wärmekapazität |
| c _m | [%] | Massenanteil des Co-Monomers |
| D | [cm ² /s] | Diffusionskoeffizient |
| E | [MPa] | Elastizitätsmodul |
| E _R | [MPa] | Betrag des komplexen E-Moduls des Gummielastizitätsplateaus |
| f | | Formfaktor (Bruchmechanik) |
| F _{max} | [kN] | maximale Last |
| F _{u,m} | [kN] | maximale Auszugslast |
| F _{u, adh} | [kN] | Last bei Versagen des Verbundes |
| Gew.-% | | Gewichtsprozent (eigentlich: Massenprozent) |
| G _c | [kJ/m ²] | Bruchenergie oder kritische Energiefreisetzungsrate |
| h | | Stunde |
| Δ H _{Ges} | [J] | Gesamtreaktionsenthalpie |
| Δ H _N | [J] | Restenthalpie |
| Hz | [1/s] | Hertz |
| j | | Anzahl der Co-Monomermoleküle pro Seitenkette |
| K _c | [MPa·m ^{0,5}] | Bruchzähigkeit oder kritischer Spannungsintensitätsfaktor |
| l | [m] | Ankerstangenlänge |
| l ₀ | [m] | Länge des freien Teils der Ankerstange |
| L | [mm] | Verankerungstiefe |
| L _{ef} | [mm] | effektive Verankerungstiefe |
| m | [kg] | Masse |
| M _c | [g/mol] | scheinbares mittleres Molekulargewicht zwischen zwei Vernetzungsstellen |
| N _{u,c} ⁰ | [N] | mittlere Bruchlast |
| R | [J/(mol·K)] | allgemeine Gaskonstante |

| | | |
|----------------|-------------------------|--|
| $s(F_{\max})$ | [mm] | Verschiebung bei F_{\max} |
| $s(F_{u,m})$ | [mm] | Verschiebung bei $F_{u,m}$ |
| $s(F_{u,adh})$ | [mm] | Verschiebung bei $F_{u,adh}$ |
| T_g | [°C] | Glasübergangstemperatur |
| $T_{g,Ref}$ | [°C] | Glasübergangstemperatur-Referenzwert |
| T_H | [°C] | Heißlufttemperatur |
| T_{ER} | [K] | Temperatur zu Beginn des Gummielastizitätsplateaus |
| T_P | [°C] | Peakmaximum (maximale Temperatur) |
| T_{Gel} | [°C] | Temperatur beim Gelierbeginn |
| T_{Peak} | [°C] | Peakttemperatur |
| t | [s] | Zeit |
| t_{Gel} | [s] | Gelierzzeit |
| t_H | [min] | Heizdauer |
| t_{Peak} | [s] | Zeit bis zum Erreichen der Peakttemperatur |
| U | [kJ] | Energie |
| W | [m] | Hebelarmlänge |
| α | [W/(m ² ·K)] | Wärmeübergangszahl |
| β_w | [MPa] | Betonfestigkeit |
| ϕ | [mm] | Durchmesser |
| ε | [%] | Dehnung |
| φ | | Energiekalibrierungsfaktor |
| χ | [s ⁻¹] | Scherrate |
| η_0 | [Pa·s] | Viskosität |
| ρ | [kg/m ³] | Dichte |
| τ | [MPa] | Verbundspannung |
| τ_{\max} | [MPa] | Maximale Verbundspannung |
| τ_u | [MPa] | Mittlere Verbundspannung |
| ϑ | [°C] | Temperatur des freien Teils der Ankerstange |
| ϑ_H | [°C] | Temperatur der Heißluft |
| ϑ_U | [°C] | Umgebungstemperatur |

1 Einleitung und Zielsetzung

Vinylesterharze (VE) sind duromere Kunstharze, die primär in Styrol gelöst zur Herstellung glasfaserverstärkter Verbundwerkstoffe sowie für Beschichtungen von Beton und Stahl verwendet werden.

Seit Mitte der achtziger Jahre kommen diese Harze auch im Bauwesen als Bindemittel für sogenannte Verbunddübel zur Befestigung von Stahlstangen in Bohrlöchern zum Einsatz. Aufgrund ihrer speziellen Eignung verdrängen sie seitdem zunehmend die ungesättigten Polyester- und Epoxidharze aus diesem Anwendungsfeld [1-3].

Da VE-Harze in Verbunddübeln manuell in situ verarbeitet werden und die Aushärtung mit der Emission von Lösemittel verbunden ist, stieg in den vergangenen Jahren aufgrund der anhaltenden Diskussion um Styrol das Interesse an alternativen Lösemitteln [4-7].

Bei Verbunddübeln erfolgt die Aushärtung üblicherweise ohne thermische Nachhärtung, weshalb die Lösemittlemission längere Zeit andauern kann. So ist es wahrscheinlich, dass neben dem Verarbeiter selbst auch die Umwelt einer Exposition mit Lösemittel ausgesetzt wird. Zu dem Gesundheitsgefährdungspotenzial von Styrol kommt noch hinzu, dass bestimmte Stoffeigenschaften für die Verwendung in Verbunddübeln ungünstig sind. So erfordern z. B. der Flammpunkt von $+31^{\circ}\text{C}$ und der relativ hohe Dampfdruck besondere Maßnahmen beim Transport und bei der Lagerung von styrolhaltigen Produkten.

Verbunddübel stellen darüber hinaus eine Reihe hoher Anforderungen an das eingesetzte Harzsystem. So werden hohe Sicherheitsbeiwerte bezüglich der Kurz- und Langzeitfestigkeit sowie gute Alkaliresistenz und Temperaturbeständigkeit bei zugleich leichter Verarbeitbarkeit im Temperaturbereich von -5°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ verlangt.

Styrol ist ein Reaktivlösungsmittel, das während der Härtingsreaktion mit den VE-Harzmolekülen als sogenanntes Co-Monomer ein räumliches Netzwerk bildet. Als Styrolersatz sind prinzipiell eine Vielzahl von Monomeren verwendbar [8, 9]. Derzeit liegen jedoch nur wenige Daten und Erkenntnisse über die Verwendung geeigneter

Alternativen vor. Es ist offensichtlich, dass Stoffe wie z. B. Diallylphthalat, das hinsichtlich seines Gesundheitsgefährdungspotenzials mit Styrol vergleichbar ist, keine Akzeptanz finden können. Weiterhin gibt es Monomere, wie z. B. Methylmethacrylat, mit denen sich zwar Harze von geeigneter Viskosität und mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen lassen, die aber aufgrund ihres niedrigen Flammpunktes bzw. ihres hohen Dampfdruckes zur Verwendung in Verbunddübeln ungeeignet sind.

Darstellungen über detaillierte Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur alternativer Co-Monomere und den Materialeigenschaften der darin gelösten Harze bzw. der ausgehärteten Harzformstoffe fehlen weitgehend. Verglichen mit dem Kenntnisstand über styrolhaltige Harze wurden bislang relativ wenige zusammenhängende Informationen veröffentlicht. Vor allem bezüglich der Verarbeitbarkeit sowie der chemischen und thermischen Beständigkeit styrolfreier Harze existieren keine verlässlichen Angaben.

Ziel dieser Arbeit ist es, styrolfreie VE-Harzsysteme zu formulieren und hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Eignung zur Verwendung in Verbunddübeln zu beurteilen. Dazu wird zunächst ein Anforderungsprofil zur Vorauswahl von alternativen Stoffen erstellt. Die Materialeigenschaften der damit hergestellten neuen Harze werden zusammen mit einem styrolhaltigen Referenzsystem durch vergleichende Versuche charakterisiert.

Ein Arbeitspunkt besteht darin, anhand der Versuchsergebnisse zu untersuchen, ob Zusammenhänge zwischen der Molekularstruktur der verschiedenen Co-Monomere und den Materialeigenschaften der damit formulierten Harzsysteme existieren. Dies soll ermöglichen, die Materialauswahl für weitere Untersuchungen aus der Vielzahl der potenziellen Stoffe zu vereinfachen und die erforderliche Versuchszahl zu verringern. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluss des Co-Monomers auf die Hydrophilie, die Alkalibeständigkeit und die Netzwerkstruktur der Harzformstoffe. Ergänzend werden weitere Merkmale wie die Reaktivität, die thermische Beständigkeit und die adhäsiven Eigenschaften bestimmt.

Schließlich soll mittels praxisnaher Versuche in Beton mit Reaktionsharzmörtel-
patronen auf Basis der formulierten Harze das Kurz- und Langzeitverhalten unter Be-
lastung sowie die chemische Beständigkeit der Verbunddübel bzw. der Verbund-
massen untersucht werden. Dabei sind Zusammenhänge zwischen den Material-
eigenschaften der verschiedenen Harze und der Funktion der auf diesen
basierenden Produkte von besonderem Interesse.

2 Grundlagen

2.1 Herstellung und Eigenschaften unverstärkter Vinylesterharze (VE)

VE-Harze sind Duomere, deren Moleküle aus einem aromatische Strukturen aufweisenden Molekular-„Rückgrat“ (backbone= R_1) und Acrylat- ($R=H$) oder Methacrylatgruppen ($R=CH_3$) an den Kettenenden bestehen.

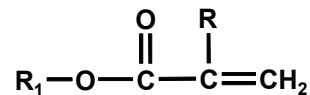


Abb 2.1: Acrylat- / Methacrylatendung der VE-Harzmolekularstruktur

Die Komponenten des Molekular-„Rückgrates“ können aus Epoxidharzen (i. d. R. BIS-A oder Novolaktypen), ungesättigten Polyesterharzen (UP) oder Urethanharzen gewonnen werden, wobei heute den auf Epoxidharzen basierenden VE-Harzen, den sogenannten Epoxy-VE-Harzen, die größte Bedeutung zukommt. BIS-A-Epoxy-VE-Harze sind relativ preiswert und bieten einen Kompromiss aus Flexibilität sowie chemischer und thermischer Beständigkeit dar. Die Formstoffe der Novolak-VE-Harze sind vergleichsweise formbeständiger aber auch spröder. Zur Herstellung der kommerziell wichtigsten Produkte werden kurzkettige Epoxidharze mit einer ethylenisch ungesättigten Karboxylsäure, i. d. R. Methacryl- oder Acrylsäure, verestert. Daraus resultieren die endständigen Kohlenstoffdoppelbindungen ($C=C$), die ähnlich wie bei den UP-Harzen während der Härtung die Vernetzungsreaktionen eingehen. Im Vergleich zu den UP-Harzen stellen VE-Harze Spezialitäten dar, die Nischenmärkte mit besonders hohen Materialansprüchen hinsichtlich der thermischen und chemischen Beständigkeit besetzen. Gemessen am Volumen des UP-Harzmarktes beträgt ihr Anteil daher weniger als 5% [1, 2, 10].

Obwohl bereits Ende der fünfziger Jahre verschiedene VE-Harze im Labormaßstab synthetisiert wurden, kam es erst 1965 zu ihrer Markteinführung durch die Shell Chemical Company. 1966 brachte die DOW Chemical Company, der inzwischen weltweit größte Hersteller von Epoxy-VE-Harzen, das erste VE-Harz unter dem Produktnamen DERA-KANE auf den Markt. Es handelte sich um ein Harz vom Bisphenol-A-Typ, das für den Einsatz in der Wickel- und Gießtechnik sowie zum Faserspritzen und Handlaminieren entwickelt worden war [11].

VE-Harze können sowohl in reiner Form, also monomerenfrei, als auch in Lösung zusammen mit reaktiven Co-Monomeren (z. B. Styrol, VT, Methacrylat- oder Acrylatmonomere) oder nicht reaktiven Lösemitteln (z. B. Toluol oder MEK) verarbeitet werden. Üblicherweise enthalten die Methacrylat-VE-Harze Styrol als Co-Monomer und werden primär als chemisch beständige glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe (GFK) eingesetzt. Die Acrylat-VE-Harze hingegen werden aufgrund ihrer höheren Reaktivität bevorzugt in UV-härtbaren Beschichtungen und Farben unter Zugabe von sogenannten Photoinitiatoren verwendet [2, 4, 5, 12].

VE-Harze vereinen die guten mechanischen und thermischen Eigenschaften von Epoxidharzen mit der einfachen Verarbeitbarkeit und dem schnellen Aushärtungsverhalten von UP-Harzen. Sie bilden während des Härtens nur endständige Vernetzungen, woraus ein vergleichsweise weitmaschiges und auch gleichmäßigeres Netzwerk entsteht (Abb. 2.2). Unter Spannung können die Molekülketten in der gesamten Länge gedehnt werden und sind deshalb in der Lage, mechanische oder thermische Schocks aufzunehmen [14, 15]. UP-Harze weisen hingegen eine Vielzahl von inter-

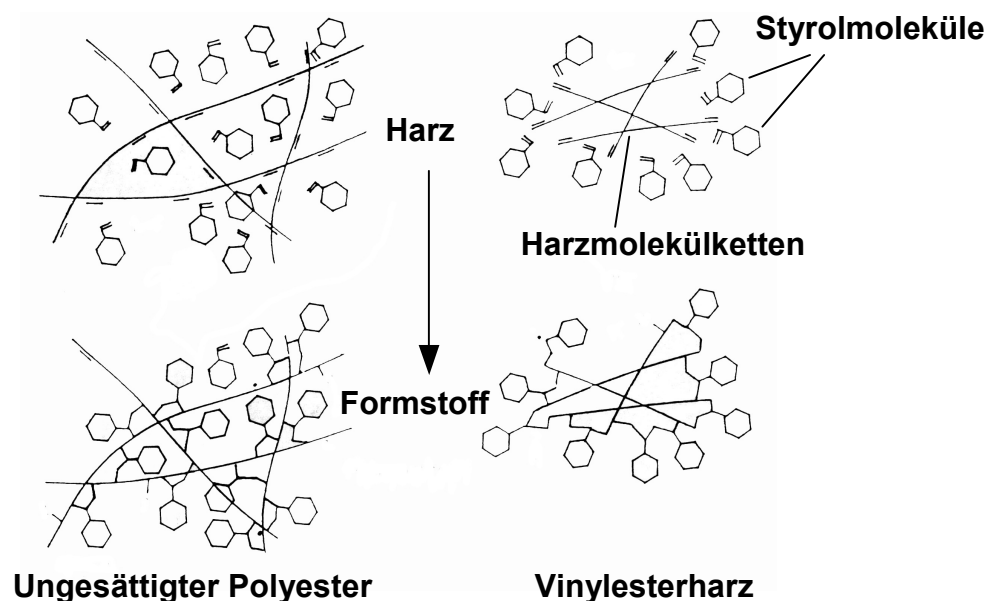


Abb. 2.2: Theoretisches Prinzip der Vernetzung von UP- und VE-Harzen [13]

nen Doppelbindungen in der sich n-mal wiederholenden Struktur (Abb. 2.3) ihres Molekülgerüsts auf, was zu einer hohen Reaktivität und ungeordneten Vernetzung führen kann. Beim Vergleich der Molekularstrukturen eines herkömmlichen UP-Harzes und eines VE-Harzes ist zu erkennen, dass letztere einen niedrigeren Gehalt an

Estergruppen und eine geringere Vinylfunktionalität aufweisen (Abb. 2.3). Daraus resultieren charakteristische Eigenschaften wie z. B. die gute chemische Beständigkeit. I. d. R. reagieren beim Härten von UP-Harzen nicht alle C=C-Bindungen, weshalb im

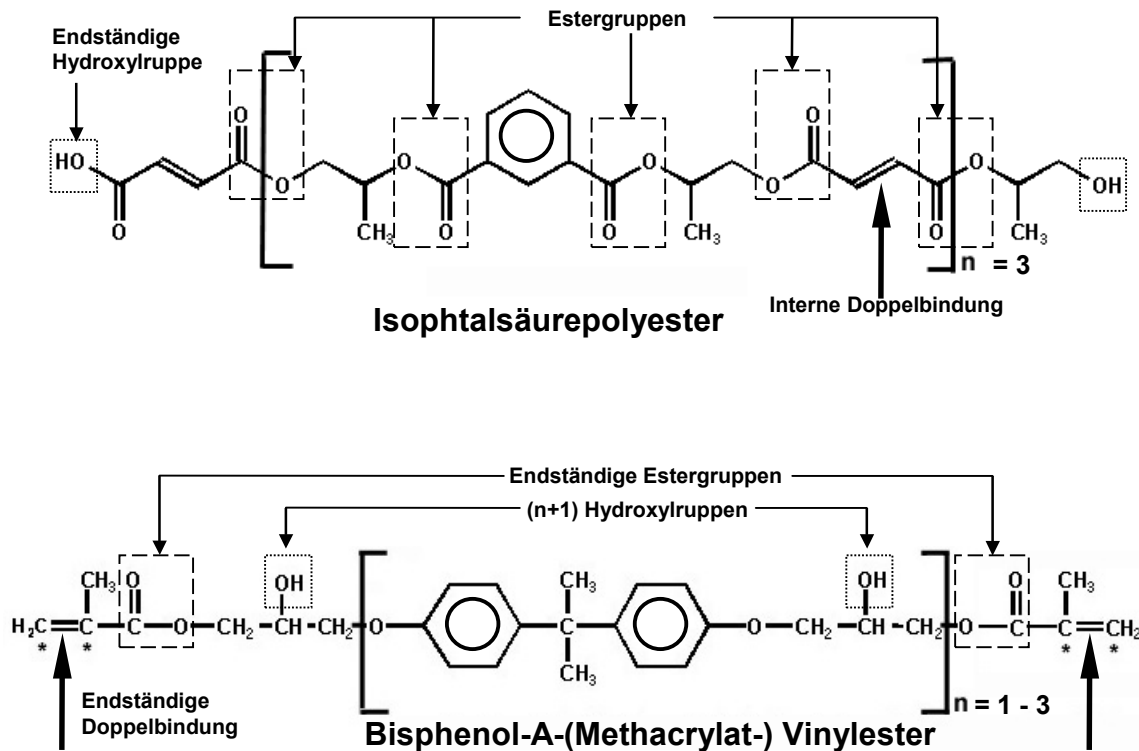


Abb. 2.3: Molekularstrukturen von Isophthalsäurepolyester und VE-Harz

Formstoff mit relativer Häufigkeit reaktive Zentren vorhanden sind, die gespalten werden können. Ein chemischer Angriff ist außerdem möglich durch die Hydrolyse der $(3n+2)$ Estergruppen, die sowohl in Gegenwart von Laugen als auch von Säuren

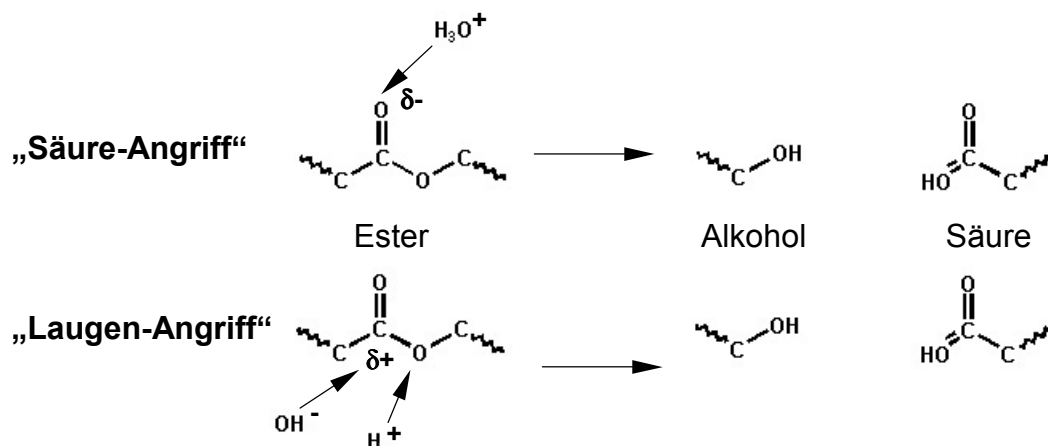


Abb. 2.4: Reaktivität der Estergruppe nach [16]

instabil sind (Abb. 2.4). Zur Hydrolyse von Estergruppen kommt es auch durch die Aufnahme von Wasser, wenn auch mit deutlich langsamerer Reaktionsgeschwindigkeit als bei Kontakt mit alkalischen Medien. Die Wasseraufnahme führt auch zur Plastifizierung der Harzmatrix, was durch Trocknen des Formstoffes aufgehoben werden kann, nicht jedoch die chemische Zersetzung [16, 17]. In Abb. 2.5 sind die Werte des Zug-E-Moduls, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Zugprüfkörpern eines VE-Harzes und eines Isophthlsäurepolyesterharzes (IS-UP) nach einer Lagerdauer von fünfzig Tagen bei 20°C in Wasser in Relation zu den Werten unmittelbar nach der Herstellung dargestellt.

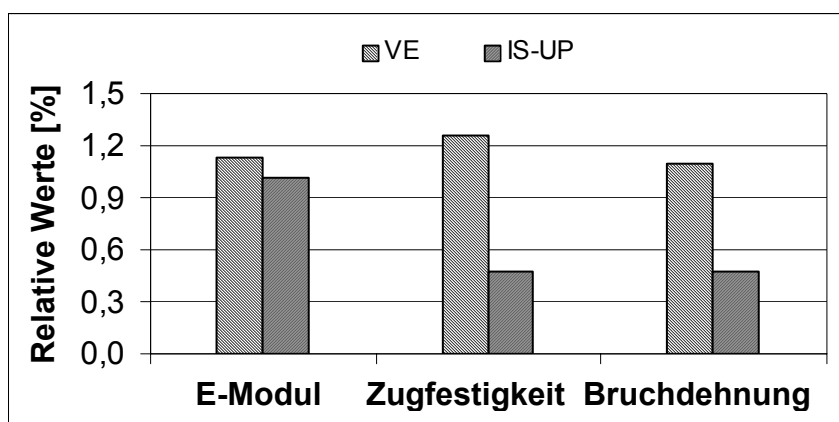


Abb. 2.5: Zugeigenschaften von VE- und IS-UP Prüfkörpern nach der Lagerung in Wasser (50 Tage, T=20°C) und anschließender Trocknung in Relation zu den Werten unmittelbar nach der Herstellung [17]

Nach [17] ist die Anzahl der Estergruppen innerhalb der Molekularstrukturen von VE- und UP-Harzen maßgeblich für deren Hydrolysebeständigkeit verantwortlich. Die Molekularstruktur des oben skizzierten Methacrylat-VE-Harzes (Abb.2.4) enthält nur zwei endständige Estergruppen. Unmittelbar neben den beiden Esterbindungen befindet sich jeweils eine Methylgruppe, die eine Art Schutzschild für die benachbarte Estergruppe darstellt, indem sie die Annäherung reaktiver Gruppen erschwert und somit der Hydrolyse entgegenwirkt (Abb. 2.6) [10, 18]. Diesem Effekt wird auch die höhere chemische Beständigkeit der Epoxymethacrylat-VE-Harze im Vergleich zu den Epoxyacrylat-VE-Harzen zugeschrieben [10]. Aus Abb. 2.7 geht hervor, dass bei beiden Harztypen der Einfluss des alkalischen Mediums (NaOH) auf die Eigenschaften des Harzformstoffes gravierender ist als der von Schwefelsäure.

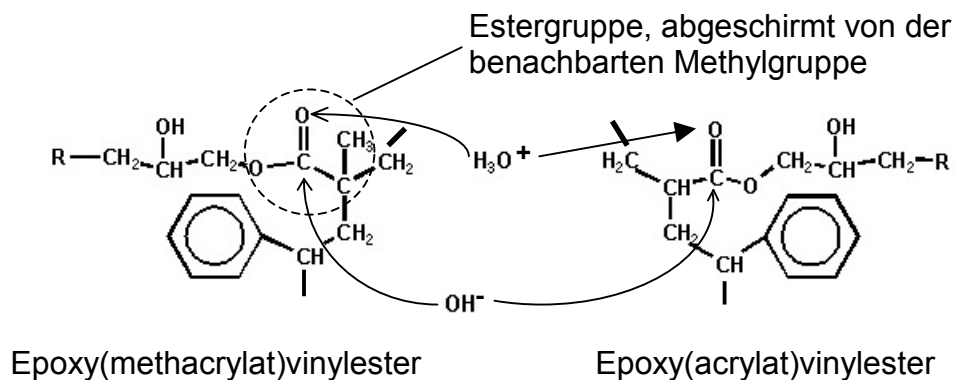


Abb. 2.6: Estergruppe innerhalb der Molekularstruktur von vernetzten Methacrylat- (links) und Acrylat-VE-Harzen (rechts)

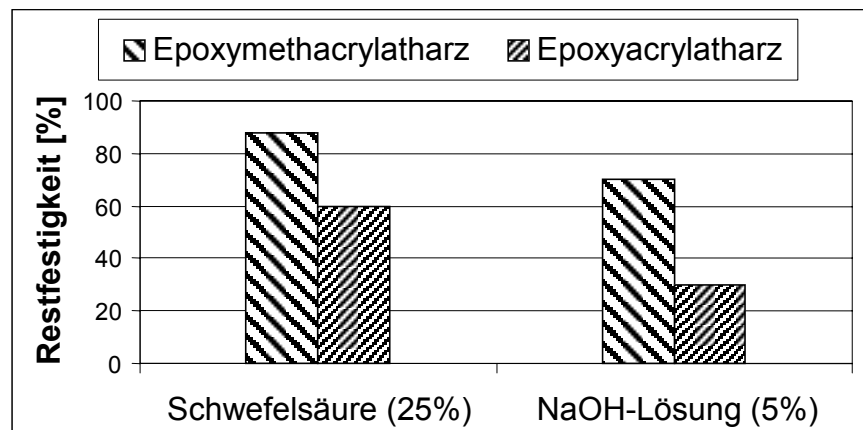


Abb. 2.7: Restfestigkeit von Epoxymethacrylat- und -acrylat-VE-Harzen nach Lagerung in Schwefelsäure (7 Tage, 100°C) und NaOH

Zu dem zuvor beschriebenen Effekt durch die Methylgruppe kommt zusätzlich eine sterische Hinderung durch das während der Vernetzungsreaktion angelagerte Styrolmolekül hinzu. In Abb. 2.6 ist dargestellt, wie bei VE-Harzen die Estergruppe durch ein Styrolmolekül gegen polare Gruppen aggressiver Medien abgeschirmt wird [10].

2.2 Härtung von VE-Harzen

Die endständigen, nicht sterisch gehinderten Doppelbindungen der VE-Harze reagieren wie die Doppelbindungen von ungesättigten Polyesterharzen in Gegenwart freier Radikale unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Aufgrund der

Struktur der Vinylesterkettenenden (Acrylat- bzw. Methacrylatgruppe) ist die Härtingsreaktion von VE-Harzen auch mit der Härtung von Acrylaten bzw. Methacrylaten vergleichbar. Es handelt sich gewissermaßen um Methacrylat- bzw. Acrylatharze [13]. Die Härtung erfolgt nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation [19, 20, 21], bestehend aus

- Startreaktion: ➤ Bildung freier Radikale
- Wachstumsreaktion: ➤ Addition der Doppelbindungen von Prepolymerketten und Co-Monomeren in das Netzwerk
- Abbruchreaktionen: ➤ Kombination und Disproportionierung

Die Startreaktion besitzt eine relativ hohe Aktivierungsenergie und ist deshalb stark temperaturabhängig. Sie verläuft in zwei Stufen, bestehend aus der Bildung eines Radikals und der Addition des ersten Moleküls an ein Radikal. Zur Radikalbildung bestehen prinzipiell drei Möglichkeiten:

- a) Kalthärtung (im Temperaturbereich von 0°C bis 80°C) durch Kombination von Ketonperoxiden (MEKP, CHP, AAP) und Kobaltsalzen als Beschleuniger oder Diacylperoxiden (i. d. R. Benzoylperoxid) und tertiären Aminen (Für die Kalthärtung im Temperaturbereich unterhalb von 15°C ist praktisch nur das Härtungssystem Benzoylperoxid / tertiäre Amine verwendbar [19, 21-24].)
- b) Lichthärtung (im Temperaturbereich von 0°C bis 80°C) durch Zugabe von Lichtinitiatoren und Bestrahlung mit Licht definierter Wellenlänge
- c) Warmhärtung (im Temperaturbereich von 80°C bis 160°C) in Gegenwart von Peroxiden oder C-C-labilen Verbindungen, die oberhalb von 80°C zerfallen. Zusätzlich können auch hier Beschleuniger zugesetzt werden.

Die Wachstumsreaktion verläuft sehr rasch unter starker Wärmeentwicklung und ist deshalb weniger von der Temperatur abhängig als die Startreaktion. Die Phase, in der zunächst die Inhibitoren verbraucht werden, bis zum Beginn (Initiierung) der ersten Reaktionen, ist deshalb der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die gesamte Härtingsreaktion. Die Abbruchreaktion beruht auf der starken Tendenz von Radikalen sich gegenseitig zu neutralisieren bzw. zu inaktiven Verbindungen zu reagieren.

Die eingesetzten Mengen an Beschleuniger, Inhibitor und Härter sind aufeinander abzustimmen und müssen unter Berücksichtigung der jeweiligen Einsatzbedingungen und der gewünschten Gelier- und Aushärtezeiten optimiert werden. Hochgefüllte Systeme oder sehr tiefe Umgebungstemperaturen erfordern hoch reaktiv eingestellte Harzsysteme, weshalb insbesondere der Füllgrad oder Wärmesenken bei der Formulierung berücksichtigt werden müssen [25].

Im Gegensatz zu den Epoxidharzen bildet sich während der Härtung von VE-Harzen bereits nach einem relativ geringen prozentualen Umsatz der Doppelbindungen ein Gel. Das entstehende Netzwerk wird immer dichter, und damit sinkt die Beweglichkeit der Moleküle. Schließlich klingt die Vernetzungsreaktion ab, noch bevor alle Doppelbindungen oder Monomere umgesetzt sind. Eine vollständige Aushärtung wird erst erreicht, wenn der Formstoff bei geeigneter Temperatur (Glasübergangsbereich) nachgehärtet wird. Der Restmonomergehalt und die Nachvernetzungsenthalpie, die mittels DSC-Analyse bestimmt wird, sind deshalb Kriterien für den Aushärtungsgrad eines Formstoffs [19].

2.3 Co-Monomere

Obwohl schon in den ersten Patentschriften und Veröffentlichungen über VE-Harze beschrieben wird, dass als Co-Monomer prinzipiell jedes ethylenisch ungesättigte Monomer verwendet werden kann [8, 9], werden bis heute insbesondere aus Kostengründen und Mangel an Materialkennwerten fast ausschließlich styrolhaltige Harze kommerziell angeboten. Styrolfreie VE-Harze sind sehr spezielle Produkte und werden bislang nur für wenige Anwendungen und in geringen Mengen hergestellt. Über Untersuchungen mit alternativen Lösemitteln wurde vergleichsweise selten berichtet. Insbesondere über den Einfluss auf die Reaktivität, rheologische Eigenschaften, Haftung sowie die chemische Beständigkeit im Vergleich zu styrolhaltigen Systemen gibt es nur wenige zusammenhängende Darstellungen. Auch bezüglich der Verarbeitung mit herkömmlichen Härter-/Beschleunigersystemen wurde nur vereinzelt berichtet. Im Mittelpunkt der meisten Untersuchungen stehen die mechanischen Eigenschaften.

2.3.1 Styrol

Styrol zeichnet sich besonders aufgrund der langjährigen Anwendungserfahrung sowie durch einen vergleichsweise günstigen Materialpreis aus [26]. Die Löslichkeit von UP- und VE-Harzen ist relativ hoch in Styrol und die Reaktivität styrolhaltiger Harze ist auch bei niedrigen Temperaturen im Bereich von -5 °C noch ausreichend [3]. Nachteilig ist hingegen das Gefährdungspotential von Styrol, u. a. bedingt durch den niedrigen Flammpunkt ($31,1\text{ °C}$) und den hohen Dampfdruck ($0,6\text{ kPa}$ bei 20 °C). Wegen seiner Flüchtigkeit diffundiert Styrol noch lange Zeit nach der Verarbeitung aus unvollständig ausgehärteten Formstoffen, insbesondere nach der Kalthärtung ohne thermische Nachbehandlung. Hinzu kommt, dass bei Styrol der Geruchsschwellenwert bei andauernder Exposition aufgrund des Gewöhnungseffektes nach oben verschoben wird. Im nicht inhibierten Zustand ist Styrol instabil und neigt auch noch in Gegenwart von zugesetzten Inhibitoren, besonders bei erhöhten Umgebungstemperaturen, zur Selbstpolymerisation [27]. Deshalb ist die Lagerbeständigkeit styrolhaltiger Harze relativ kurz und eine permanente Kühlung notwendig. Diese Eigenschaften machen bestimmte Anforderungen und Schutzmaßnahmen hinsichtlich der Herstellung, der Lagerung, der Verarbeitung und des Transports erforderlich. Besonders gravierend wirkt sich dies durch die Gefahrgutvorschriften der International Air Transport Association (IATA) für den Lufttransport aus. Stoffe mit einem Flammpunkt zwischen $23,0\text{ °C}$ und $60,5\text{ °C}$ und einem Siedepunkt oberhalb 35 °C werden der Verpackungsgruppe III zugeordnet. Solche Stoffe bzw. Produkte sind beim Lufttransport gebührenpflichtig und müssen von besonders geschultem Personal in limitierten Versandeinheiten in speziellen Verpackungen versendet werden. Die Verwendung styrolhaltiger Harze in Verbunddübeln ist deshalb von Nachteil und soll durch die Verwendung geeigneter Co-Monomere umgangen werden.

Alternative Lösemittel zu Styrol sind also grundsätzlich dann von besonderem Interesse, wenn die Exposition von Menschen unvermeidbar ist, die Verarbeitung in situ und bei erhöhten Umgebungstemperaturen erfolgt, oder größere Versand- und/oder Verpackungseinheiten erwünscht sind bzw. der Versand auf dem Luftweg erfolgt.

2.3.2 Alternative Lösemittel

Die meisten veröffentlichten Untersuchungen beschränken sich auf die Stoffe Vinyltoluol, Diallylphthalat und auf die niedermolekularen Alkylmethacrylate wie Methyl-, Ethyl-, und Butyl(meth)acrylat. Vereinzelt wird auch über die Verwendung von z. B. Chlorstyrol, Dicyclopentadienacrylat, Divinylbenzol, α -Methylstyrol und höhermolekulare Acrylate und Methacrylate als Co-Monomere für UP- und VE-Harze berichtet.

2.3.2.1 Vinyltoluol (VT), Chlorstyrol (CS), Dicyclopentadienacrylat (DCPDA), Divinylbenzol (DVB), Diallylphthalat (DAP) und Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA)

VT, CS, DCPDA und DVB wurden mit monomerenfreiem DERAKANE 411 VE-Harz gemischt und mit dem styrolhaltigen Harz hinsichtlich der Barcolhärte, HDT, Zug- und Biegeeigenschaften verglichen [26]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der Versuchsergebnisse.

Tabelle 2.1: Mechanische Eigenschaften von DERAKANE 411 Vinylesterharz, gelöst in verschiedenen Monomeren (Monomergehalt: 45 %)* [26]

| Monomer | Zugfestigkeit [MPa] | Bruchdehnung [%] | Biegefestigkeit [MPa] | Biegemodul [MPa] | HDT [°C] | Barcolhärte |
|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|-------------|-------------|
| Chlorstyrol | 87 | 3,80 | 166 | 5,66 | 110 | 45 |
| Dicyclopentadienacrylat | 54 | 1,36 | 141 | 5,39 | 88 | 46 |
| Divinylbenzol | 25 | 0,94 | 84 | 5,76 | 107 | 53 |
| Vinyltoluol | 79 | 4,15 | 147 | 5,44 | 96 | 44 |
| Styrol | 83 | 6,29 | 154 | 5,68 | 105 | 41 |

^{*)} Die Härtung erfolgte unter Verwendung von 0,3 % Cobaltnaphthenatlösung (6 % aktives Cobalt) und 1,0 % MEKP-Lösung (60 % MEKP in Dimethylphthalat) 16 Stunden bei RT und 2 h bei 155 °C.

Die styrolfreien Harzformstoffe weisen deutlich geringere Bruchdehnungen im Zugversuch auf als die styrolhaltigen. Bei Verwendung von DCPDA und DVB ist die Zug-

festigkeit deutlich niedriger, im Falle von CS und VT mit dem Wert für Styrol vergleichbar. Die Biegeeigenschaften sowie die Werte für die HDT und die Barcolhärte aller untersuchten Harze sind ähnlich, mit Ausnahme der Biegefestigkeit für DVB, die nur etwa 55 % des Wertes des styrolhaltigen Formstoffes beträgt. Die relativ niedrigen Zugfestigkeits- und Bruchdehnungswerte der in DCPDA und DVB gelösten Harze weisen auf die Sprödigkeit dieser Harzsysteme hin.

Bei anderen Untersuchungen wurden verschiedene Acrylate, Methacrylate sowie DVB und DAP als Co-Monomere für Derakane 411 verwendet [28-30]. Mittels DSC-Analyse wurde für das Harzsystem Derakane 411/DVB die vergleichsweise höchste T_g ermittelt (s. Tab. 2.2). Dieser Befund wird mit der Anwesenheit des „starreren Phenolkerns“ erklärt, und damit, dass wahrscheinlich aufgrund der Bifunktionalität des Co-Monomers ein höherer Vernetzungsgrad erreicht wird [30].

Tabelle 2.2: Glasübergangstemperaturen (T_g) von VE-Harzen auf Basis von Derakane 411 (monomerenfrei) und verschiedenen Co-Monomeren (Härtung: 24h bei RT und 2h bei 120 °C)

| | | DVB | DAP | EGDMA |
|-------------------|------|-----|-----|-------|
| T_g (± 3) | [°C] | 126 | 113 | 105 |

Die Zugeigenschaften für das System 411/DAP sind in Tabelle 2.3 zusammen mit Werten des handelsüblichen Derakane 411-45 VE-Harzes dargestellt. Die Härtung erfolgte 24 h bei RT und 2 h bei 120 °C.

Tabelle 2.3: Zugeigenschaften von Derakane 411, gelöst in DAP und von Derakane 411-45

| | | 411/DAP | 411-45 |
|---------------|-------|---------|------------|
| Zugfestigkeit | [MPa] | 82 | 81 [127] |
| E-Modul | [MPa] | 3660 | 3300 [127] |
| Bruchdehnung | [%] | 3,4 | 6 |

Es gelang nicht, aus den Systemen 411/DVB und 411/EGDM Zugprüfkörper herzustellen, da die aus 411/DVB hergestellte Harzplatte während des Aushärtens stark schrumpfte und Risse infolge von Eigenspannungen auftraten und im Falle von 411/EGDMA das Material bei der Bearbeitung zerbrach. Daraus wurde geschlossen,

dass die bifunktionellen Co-Monomere eine geringere Elastizität des gehärteten Formstoffes bewirken, was möglicherweise auf eine höhere Steifigkeit der Polymernetzwerke zurückzuführen ist [28].

In VT gelöste VE-Harze wurden für Anwendungen in der Elektronik und Elektrotechnik hergestellt. Sie unterscheiden sich von styrolhaltigen Harzen durch eine geringere Wasseraufnahme, höhere Biegefestigkeit und Spannungs- und Wärmebeständigkeit. Außerdem ermöglichen sie eine einfachere Verarbeitung in Metallgießformen und sind kostengünstiger als Epoxidharze für Elektronikanwendungen. VT wird hinsichtlich seines Gefährdungspotenzials im Vergleich zu Styrol als weniger schädlich eingestuft, und die Emissionen während der Herstellung und der Verarbeitung sind vergleichsweise gering [26, 28, 31]. Hinsichtlich der Reaktivität wird VT häufig als mit Styrol vergleichbar angesehen [31]. VE-Harze mit einem Anteil an VT bzw. Styrol von 45 % unterscheiden sich hinsichtlich der Dichte und der Viskosität nur geringfügig. Die Eigenschaften der gehärteten Formstoffe sind ebenfalls vergleichbar (Tab. 2.4).

Tabelle 2.4: Einfluss von VT auf die Eigenschaften eines BIS-A-VE-Harzes im Vergleich zu Styrol (Härtung: 0,3 % Kobaltnaphthenat, 6% Kobalt und 1,5 % HiPoint 90, Fa. Witco / 16 Stunden bei RT und 2 Stunden bei 155 °C) [31]

| | | 45 % Vinyltoluol | 45 % Styrol |
|---|----------|------------------|-------------|
| Physikalische Eigenschaften der gelösten Harze bei 25 °C | | | |
| Viskosität | [mPa·s] | 400 | 350 |
| Dichte | [g / ml] | 1,03 | 1,04 |
| Mechanische Eigenschaften des unverstärkten Formstoffes | | | |
| Zugfestigkeit | [MPa] | 84,8 | 82,7 |
| E-Modul | | 3240,5 | 3378,4 |
| Bruchdehnung | [%] | 6,7 | 6,0 |
| Biegefestigkeit | [MPa] | 158,6 | 124,1 |
| E-Modul | | 3585,3 | 3102,6 |
| HDT | [°C] | 98,3 | 104,4 |

Die chemische Beständigkeit des Harzformstoffes wird durch den Ersatz von Styrol mit VT kaum verändert (Abb. 2.8) [31].

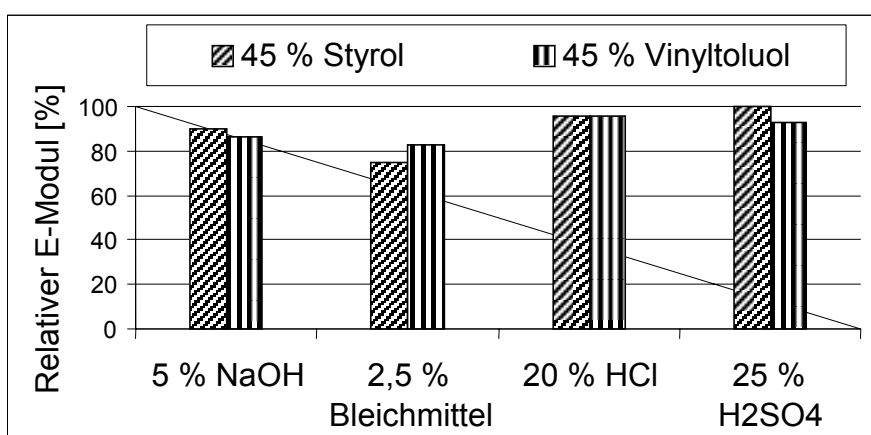


Abb. 2.8: Änderung des E-Moduls eines BIS-A-VE-Harzes mit Styrol, bzw. VT nach dreimonatiger Lagerung in verschiedenen flüssigen Medien bei 100 °C (Härterssystem: MEKP / Kobaltnaphthenat)

In DCPDA gelöste Harze zeigen ein höhere Lagerbeständigkeit als styrolhaltige.

Außerdem ist die Kompatibilität von DCPDA zu VE-Harzen besser als die von Styrol, was sich in sofern als günstig erweist, als dass größere Mengen notwendig sind, um vergleichbare Harzviskositäten einzustellen. Nachteilig ist jedoch die vergleichsweise hohe Sprödigkeit von in DCPDA gelösten Harzen [26].

2.3.2.2 α -Methylstyrol (α -MS)

α -MS ist im Vergleich zu Styrol von geringerer Reaktivität, weniger gesundheitsgefährdend und preiswerter [28]. Dieser Stoff eignet sich als reaktives „Streckmittel“, das mit zunehmendem Anteil in Kombination mit Styrol die Aushärtung verzögert und die Härtungspeaktemperatur senkt (s. Tab. 2.5), ohne die thermische Stabilität des Formstoffes zu beeinträchtigen [32].

Tabelle 2.5: Brookfield-Viskosität, t_{Gel} und Härtungspeaktemperatur von BIS-A-VE-Harzen, gelöst in Styrol und α -MS (Monomergehalt 40 %)

| Styrol/ α -MS | Brookfield-Viskosität | Gelierzeit | Peakhärtungstemperatur | Anfangstemperatur der Massenänderung |
|----------------------|-----------------------|------------|------------------------|--------------------------------------|
| | [mPa·s] | [min] | [°C] | [°C] |
| 40:0 | 37,5 | 49 | 77,1 | 373,0 |
| 35:5 | 32,5 | 57 | 45,1 | 377,2 |
| 30:10 | 35,0 | 63 | 30,7 | 361,1 |
| 25:15 | 37,5 | 82 | 26,3 | 360,8 |
| 20:20 | 40,0 | 73 | 26,4 | 363,7 |

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften wurde festgestellt, dass mit zunehmendem α -MS-Gehalt die Biegeeigenschaften von Laminaten verbessert werden [33]:

Tabelle 2.6.: Biegefestigkeit und Biegemodul eines glasfaserverstärkten VE-Harzes mit unterschiedlichen Gehalten an α -MS

| | | A | B | C | D |
|----------------------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Gehalt an α -Methylstyrol | [%] | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 |
| Biegefestigkeit | [MPa] | 266 ($\pm 2,5\%$) | 268 ($\pm 2,5\%$) | 273 ($\pm 2,5\%$) | 304 ($\pm 2,5\%$) |
| E-Modul | [GPa] | 17,1 | 23,2 | 24,5 | 25,6 |

2.3.2.3 Alkylacrylate und –methacrylate

Methyl- (MA), Ethyl-(EA) und Butylacrylat (BA)

MA, EA und BA beeinflussen die Eigenschaften eines Novolak-VE-Harzes unterschiedlich. Die Viskositäten der drei Harzformulierungen werden maßgeblich von den Molekulargewichten der Acrylate bestimmt (Abb. 2.9) [34].

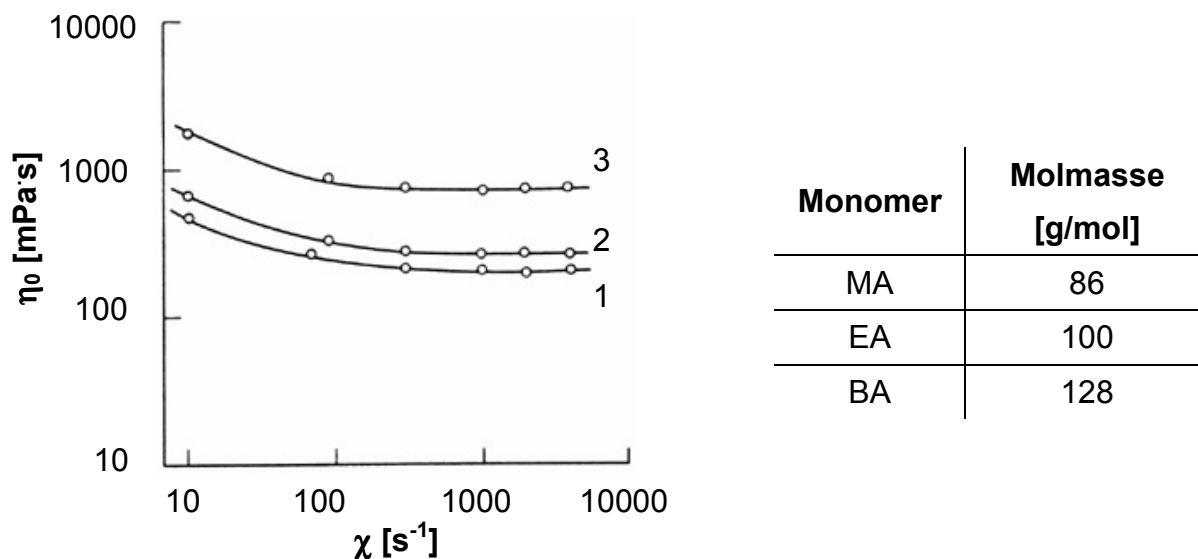


Abb. 2.9: Viskosität η_0 über der Scherrate χ für Novolak-VE-Harz (EP-Harzbasis: EPN-1138, Ciba-Geigy) mit 40 Gew.-% MA (1), EA (2) und BA (3)

Ergebnisse von DSC- und TG-Messungen zeigen, dass die Reaktivität und die thermische Stabilität diesem Trend nicht folgen (Abb. 2.10 und 2.11).

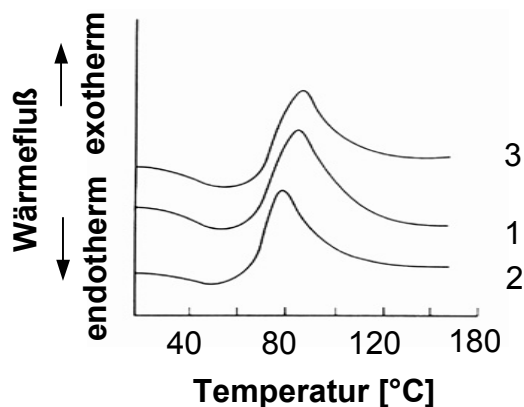


Abb. 2.10: DSC-Kurven der Härtingsreaktion von VE-Harzen mit 40 Gew.-% MA (1), EA (2) und BA (3) und 2 % BPO (Heizrate = 10 K/min)

Tabelle 2.7 enthält die Daten zur Charakterisierung der Temperaturlage der Peaks aus Abb. 2.10.

Tabelle 2.7: Charakteristische Temperaturen der Kurvenpeaks von VE-Harzen mit MA, EA und BA zu jeweils 40 Masse-%

| Monomer | | Peak-Anfangstemperatur | Peak-Maximumtemperatur |
|---------|----|------------------------|------------------------|
| | | [°C] | |
| 1 | MA | 83,5 | 104,5 |
| 2 | EA | 79,0 | 99,0 |
| 3 | BA | 85,5 | 106,5 |

Es ist ersichtlich, dass sowohl die Peakanfangstemperatur als auch die Peak-Maximumtemperatur im Falle von EA niedriger ist als bei den VE-Harzen, die MA- bzw. BA enthalten. Dieser Trend wurde auch bei DSC-Untersuchungen mit anderen Heizraten beobachtet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Bestreben von EA, in Gegenwart freier Benzoylperoxidradikale mit dem VE-Harz zu reagieren, vergleichsweise höher ist als im Falle der beiden anderen Acrylate.

TG-Untersuchungen zeigten, dass die einer bestimmten Massenabnahme entsprechende Temperatur im Falle von EA jeweils am höchsten ist (Abb. 2.11).

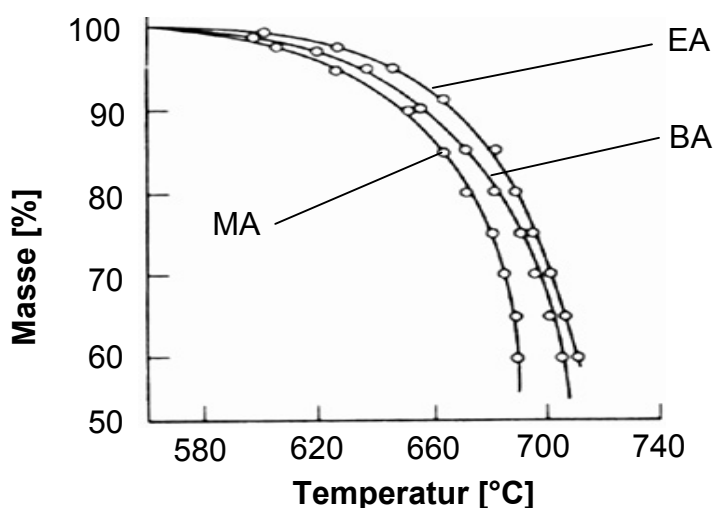


Abb. 2.11: Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für VE-Harze mit MA, EA, bzw. BA zu jeweils 40 Gew.-% (Aufheizrate: 10 K/min)

Dies lässt darauf schließen, dass von den untersuchten Harz/Monomersystemen das in Ethylacrylat gelöste VE-Harz die höchste thermische Stabilität aufweist.

Methyl (MMA)-, Ethyl (EMA)- und Butylmethacrylat (BMA)

Aus monomerenfreiem BIS-A-VE-Harz (Derakane 411, Fa. DOW) und den Methacrylaten MMA, EMA und BMA wurden Harzlösungen hergestellt und hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert [28, 30]. Die ermittelten Kennwerte sind in den Tabellen 2.8 und 2.9 zusammengestellt. Die Glasübergangstemperaturen wurden mittels DSC-Analyse ermittelt. Der prozentuale Restgehalt X_m an C=C-Doppelbindungen, die nicht an der Vernetzung teilgenommen haben, wurde mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt. Die Polymer/Monomermischungen bestanden jeweils aus 30 Mol-% Derakane 411 und 70 Mol-% des jeweiligen Co-Monomers. Die Platten zur Herstellung der Prüfkörper wurden mit tert.-Butylperoxybenzoat 1 Stunde bei 60 °C und 2 Stunden bei 120 °C gehärtet.

Tabelle 2.8: DSC- T_g -Werte und mittels FTIR-Untersuchungen bestimmte Restgehalte X_m an C=C-Doppelbindungen von VE-Harzen aus Derakane 411 (monomerenfrei) und verschiedenen Methacrylaten

| | | 411 / MMA | 411 / EMA | 411 / BMA |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----------|
| T_g (± 3) | [°C] | 115 | 90 | 107 |
| X_m (± 4) | [%] | 5 | 3 | 4 |

Die Glasübergangstemperaturen unterscheiden sich deutlich bei generell relativ niedrigen Restgehalten X_m an C=C-Doppelbindungen. Die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen sind im Vergleich mit den Werten des handelsüblichen Derakane 411-45 (45 Gew.-% Styrol) deutlich geringer.

Tabelle 2.9: Zugeigenschaften verschiedener VE-Harze auf Basis von Derakane 411 (monomerenfrei) mit MMA, bzw. BMA als Co-Monomer [30] sowie von Derakane 411-45 [35]

| | | 411 / MMA | 411 / BMA | 411-45 |
|---------------|-------|-----------|-----------|--------|
| Zugfestigkeit | [MPa] | 68 | 72 | 81 |
| E-Modul | [MPa] | 3660 | 3190 | 3300 |
| Bruchdehnung | [%] | 2,5 | 4,3 | 6 |

2.3.2.4 Weitere (Meth-)Acrylate

Wie bei der Verwendung von DCPDA (s. o.) als Co-Monomer ist auch im Falle von Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) ein höherer Monomergehalt nötig, um die gleiche Viskosität zu erhalten, wie bei der gleichen Menge an Styrol (s. Abb. 2.13) [1]. Dieser Effekt wird um so deutlicher, je niedriger die erforderliche Viskosität ist.

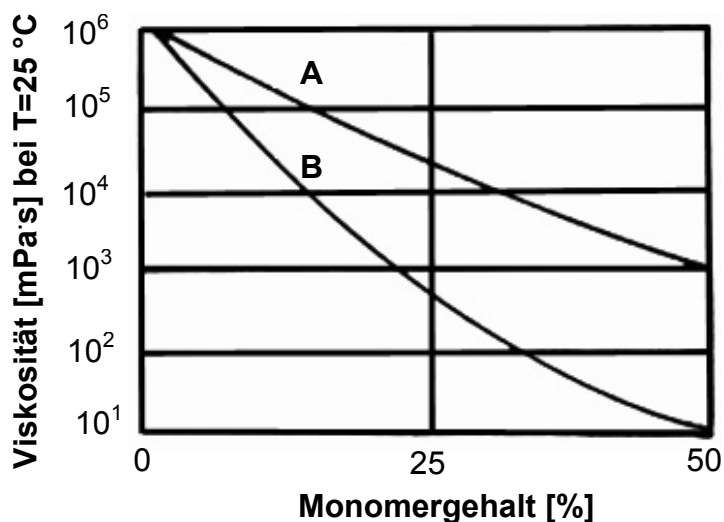


Abb. 2.13: Viskositäten in Abhängigkeit von Art und Gehalt (Gew.-%) des Co-Monomers. A: Acrylat-VE mit TMPTA, B: Methacrylat-VE mit Styrol

Untersuchungen mit verschiedenen Acrylaten und ihren korrespondierenden Methacrylaten zeigen, dass die T_g -Werte von VE-Harzen (Derakane 411, monomerenfrei) mit Methacrylaten als Co-Monomer höher sind als die von Harzen, welche die entsprechenden Acrylate enthalten (Tab. 2.10).

Dieses Ergebnis korreliert mit den Glasübergangstemperaturen von polymeren (Meth-)Acrylaten (Tab. 2.11).

Tabelle 2.10: T_g -Werte von VE-Harz (Derakane 411) mit verschiedenen Acrylaten und Methacrylaten als Co-Monomer [28]

| Co-Monomer | VEBA | VEBMA | VEIBA | VEIBMA | VEETHA | VEETHMA |
|------------|------|-------|-------|--------|--------|---------|
| T_g [°C] | 95 | 107 | 95 | 110 | 86 | 90 |

Die Polymethacrylate weisen höhere T_g -Werte auf als die Polyacrylate (Tab. 2.11), was auf die Methylgruppe der Methacrylate zurückgeführt wird [28].

Tabelle 2.11: T_g -Werte verschiedener Polyacrylate und –methacrylate

| | BA | BMA | IBA | IBMA | ETHA | ETHMA |
|------------|-----|-----|-----|------|------|-------|
| T_g [°C] | -54 | 20 | -20 | 60 | -50 | -10 |

Weiterhin wurde für BA und BMA gezeigt, dass dieser Effekt unabhängig vom Monomergehalt ist (Abb. 2.13). VE-Harz vom Bisphenol-A-Typ wurde in einem bifunktionellen Methacrylat (DIA), BA und BMA gelöst. Die T_g -Werte der Harze mit BMA sind für alle Co-Monomergehalte höher als die der BA enthaltenden Harze. Ausserdem fällt auf, dass bei einem Gehalt von 70 % mit dem monofunktionellen Methacrylat die gleiche T_g erreicht wurde wie mit dem bifunktionellen Monomer.

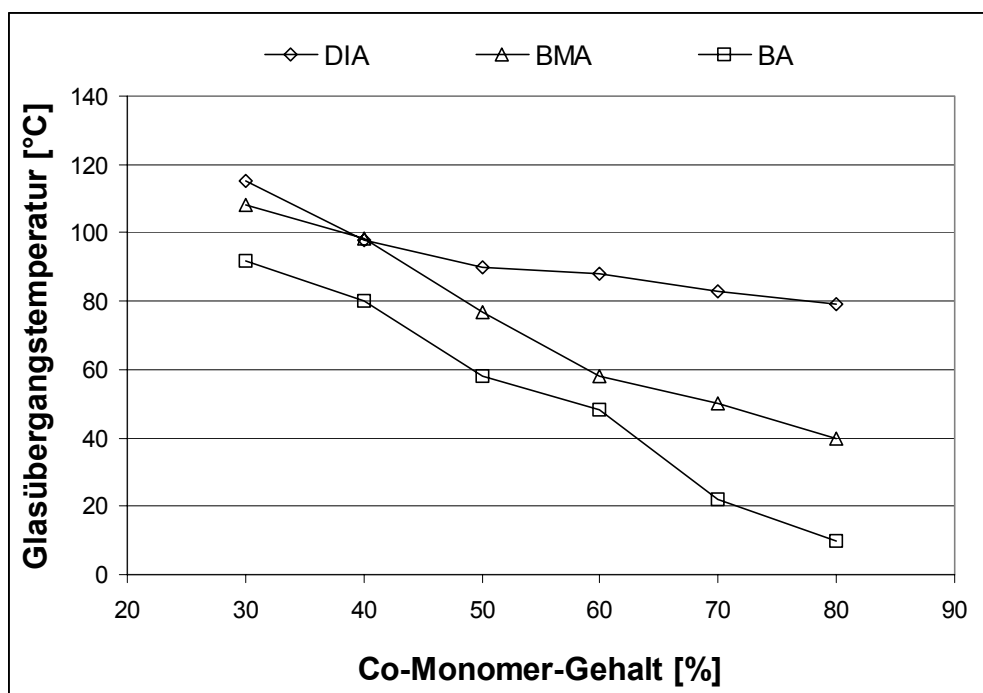


Abb. 2.13: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Co-Monomer-Gehaltes von Derakane 411 VE-Harz (monomerenfrei) mit DIA, BMA, bzw. BA als Co-Monomer

2.3.3 Zusammenfassende Bewertung des Kenntnisstandes

An alternative Co-Monomere für VE-Harze zur Verwendung als Bindemittel in Verbunddübeln werden eine Reihe von Anforderungen gestellt, wodurch die Auswahl erheblich eingeschränkt wird. Zur Einstellung der erwünschten Viskosität ist eine hohe

Löslichkeit des Präpolymers erforderlich, durch im Vergleich zu Styrol hohe Rohstoffkosten wird andererseits ein niedriger Co-Monomergehalt gefordert. Ferner sollen sich die gelösten Harze durch eine gute Lagerstabilität und zugleich hohe Reaktivität auszeichnen. Die gehärteten Harzformstoffe müssen neben guten mechanischen Eigenschaften auch Beständigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen und aggressiven Medien aufweisen. Prinzipiell ist jedes ethylenisch ungesättigte Monomer in der Lage, während der Härtingsreaktion mit den Polymerketten zu vernetzen. So wurden beispielsweise verschiedene Alkylacrylate und –methacrylate hinsichtlich ihrer Eignung als Co-Monomer zur Herstellung von VE-Harz-Prepregs für den Bootsbau untersucht. Die mechanischen Eigenschaften, die thermische Beständigkeit und das Verhalten der Formstoffe in Wasser wurden bestimmt [28-30]. Über den Einfluss des Co-Monomers auf die Beständigkeit gegen alkalische Medien von höherer Konzentration liegen jedoch keine Daten vor. Es wurden Harze mit zur Verarbeitung geeigneter Viskosität und guten mechanischen Eigenschaften hergestellt, die aber aufgrund ihres niedrigen Flammpunktes unterhalb von 60°C für Verbunddübel ungeeignet sind. Methacrylate weisen höhere Flammpunkte auf als die entsprechenden Acrylate und VE-Harze, die ein Methacrylat als Co-Monomer enthalten, weisen höhere Glasübergangstemperaturen auf als Harze mit dem entsprechenden Acrylat (Tab. 2.12).

Tabelle 2.12: Flammpunkte von M(M)A, E(M)A und B(M)A

| Co-Monomer | MMA | MA | EMA | EA | BMA | BA |
|-----------------|-----|------|-----|----|-----|----|
| Flammpunkt [°C] | 10 | -2,8 | 20 | 9 | 50 | 37 |

Mit anderen Stoffen, wie beispielsweise VT, lassen sich Harze und Formstoffe mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften und Medienbeständigkeitswerten wie mit Styrol herstellen, allerdings ist der Flammpunkt von 51 °C wiederum zu niedrig. Diallylphthalat hat einen hohen Flammpunkt (165°C), muss jedoch wie Styrol als gesundheitsschädlich (Gefahrensymbol Xn) gekennzeichnet werden und in hoher Konzentration im Harz enthalten sein, um geeignete Viskositäten zu erzielen.

Alternativen zu Styrol sind demnach möglicherweise unter den höhermolekularen Methacrylaten zu finden, die hohe Flammpunkte und ein geringeres Gesundheitsgefährdungspotential als Styrol aufweisen. Über den Einfluss solcher Stoffe auf die me-

mechanischen Eigenschaften und die Medienbeständigkeit von Harzformstoffen wurde bislang nur wenig veröffentlicht. Vor dem Hintergrund der anhaltenden Diskussionen bezüglich der Toxizität von Styrol und der Nachfrage bestimmter Branchen sind die Zusammenhänge zwischen der Wahl des Co-Monomers und der Eigenschaften der Harze und Formstoffe von wissenschaftlichem und technischem Interesse. Alternativen zu Styrol können in erster Linie Methacrylate sein, wie sie als Komponenten bzw. Haftvermittler in Reaktionsharzklebstoffen und Dentalmassen verwendet werden [36, 37].

2.4 Einteilung und Funktion von Verbunddübeln

Seit der Einführung von Verbundankern vor ungefähr 35 Jahren haben Verbunddübel im Schwerbefestigungssektor für den konstruktiven Bereich im Hoch-, Tief- und Ingenieurbau einen bedeutenden Platz eingenommen und finden sogar im Holzbau Verwendung [38, 39, 40]. Verbunddübel ermöglichen eine spreizdruckfreie Einleitung von Kräften in den Untergrund. Im Unterschied zu sogenannten Spreizankern, die durch Aufweiten einer Hülse durch ein konisches Bauteil axiale Kräfte in den Untergrund leiten, treten infolge von Belastungen der Verbindung bei Verbunddübeln wegen der relativ großen Verbundfläche nur verhältnismäßig geringe Kräfte an der Bohrlochwand auf (Abb.2.14) [38, 41].

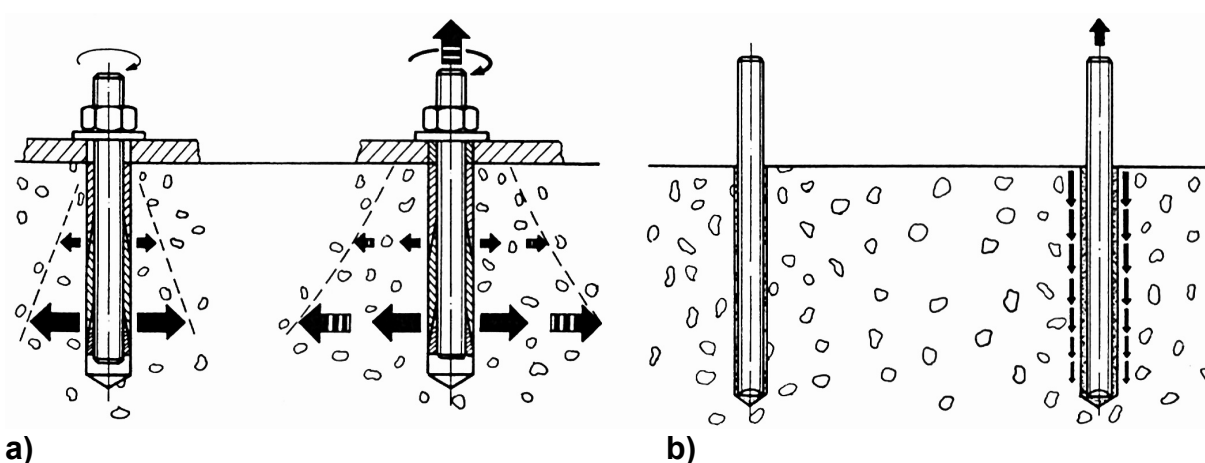


Abb. 2.14: Funktionsprinzipien
a) zwangsspreizender Bauwerksdübel aus Stahl
b) spreizdruckfreie Verankerung mit Verbunddübel

Der wesentliche Vorteil dieser Befestigungssysteme liegt deshalb in der möglichen Verwendung bei geringen Bauteilabmessungen [39, 42]. Prinzipiell gibt es zwei Varianten von Verbunddübeln. Nach [43] werden Dübel unterschieden, bei denen der Mörtel in Glaspatronen oder Kunststoffschläuchen enthalten ist, und sogenannte Injektionssysteme [44 - 47]. Das Bindemittel des Mörtels kann aus Kunstharz, Zement oder aus einer Kombination von beiden bestehen (Abb. 2.15).

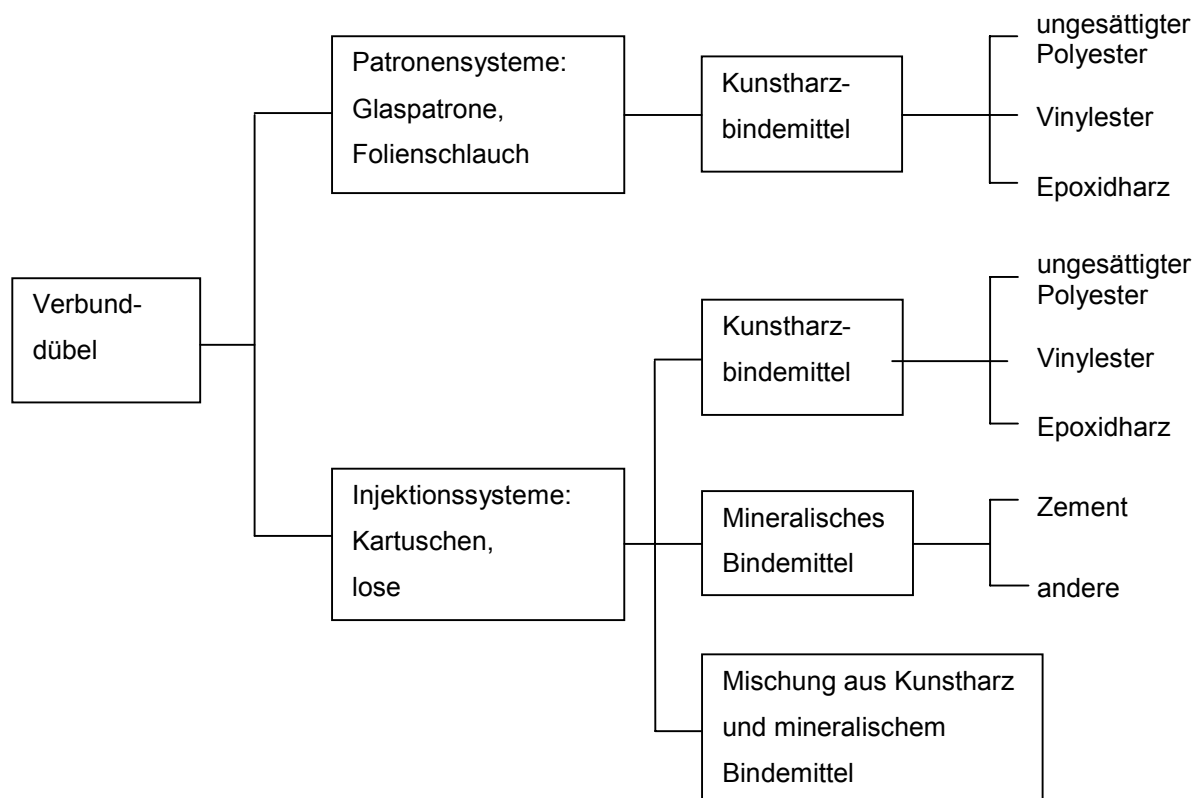


Abb. 2.15: Einteilung von Verbunddübeln [43]

Das Patronensystem besteht aus einer gläsernen Mörtelpatrone und einer einseitig abgeschrägten oder mit Dachspitze versehenen Gewindestange, dem eigentlichen Anker. Bei der Reaktionsharz-Mörtelpatrone handelt es sich meist um eine Glasampulle, die ein spezielles aminvorbeschleunigtes Reaktionsharz (UP oder VE), sehr selten EP-Harz, eine Härtersubstanz und einen Quarzzuschlagstoff enthält (Abb. 2.16). Die Härtersubstanz besteht meist aus einer Benzoylperoxidzubereitung in Pul-

verform und befindet sich räumlich getrennt von dem Reaktionsharz in einer zweiten, dünneren Glasampulle.

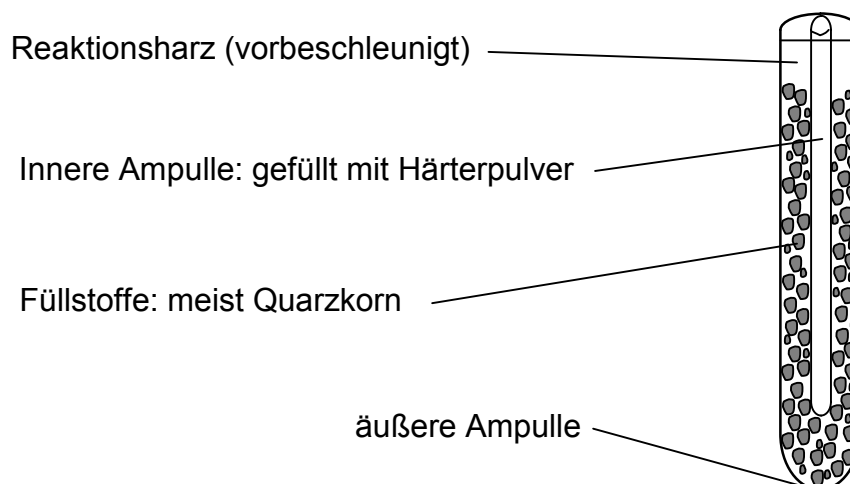


Abb. 2.16: Aufbau einer Reaktionsharzmörtelpatrone

Bei der vorschriftsmäßigen Montage wird zunächst die Mörtelpatrone in ein durch Bürsten und Ausblasen von Bohrmehl gereinigtes Bohrloch eingeführt. Anschließend wird die Gewindestange mit Hilfe eines Bohrhammers mit eingeschaltetem Schlagwerk in die im Bohrloch befindliche Patrone eingetrieben. Dabei werden die beiden Glasampullen zerstört, Harz und Härter werden mit dem Quarzzuschlagstoff und den als Füllmaterial dienenden Glassplittern intensiv vermischt und verdichtet. Der Ringspalt zwischen Ankerstange und Bohrlochwand wird somit vollständig ausgefüllt [44]. Die in der Patrone enthaltene Mörtelmenge ist unter Berücksichtigung möglicher Bohrlochtoleranzen so dimensioniert, dass beim Erreichen der erforderlichen Setztiefe am Bohrlochmund Überschußmörtel austritt. Die erforderliche Setztiefe ist zur besseren Kontrolle durch eine umlaufende Nut in der Gewindestange markiert. Nach der vorgeschriebenen Aushärtezeit dürfen der ausgetretene Mörtel an der Bohrlochöffnung entfernt und ein Bauteil montiert werden. Der Aushärtungsgrad des Reaktionsharzes ist von der Harzart, der Formulierung und der Temperatur im Bohrlochgrund [44, 48] sowie der Geometrie der Gewindestange abhängig. Daher sind zwischen dem Eintreiben und Belasten der Stange bestimmte, in Abhängigkeit von der Temperatur vorgeschriebene Wartezeiten einzuhalten. Sie betragen im Falle von UP- und VE-Harzen bei Temperaturen von 10°C bis 20°C ca. 20 bis 30 Minuten und bei einer Temperatur von -5°C bis zu fünf Stunden [44]. Die erforderlichen

Bohrlochdurchmesser betragen ungefähr das 1,2fache des Ankerstangendurchmessers ϕ und die Verankerungstiefen das 8 bis 9fache von ϕ [49 - 51].

Das Wirkungsprinzip der Verbunddübel beruht auf einer Verklebung der Ankerstange mit der Bohrlochwand, d. h. äußere Lasten werden über den Verbund zwischen dem Reaktionsharzmörtel und der Bohrlochwand in den Ankergrund eingeleitet [52 - 55]. Die höchsten Verbundspannungen treten auf, wenn die Kraft axial zum Anker wirkt. Axiale Ausziehversuche wurden deshalb als Grundlage für die Ermittlung der Verbundfestigkeit β_T herangezogen [38]. Die Festigkeit des Verbundes ist vom Ankerdurchmesser weitestgehend unabhängig. Dies zeigte sich insbesondere bei Untersuchungen mit Ankern der Größen M8 bis M16. Die Verbundfestigkeit kann deshalb als Kriterium für das eventuelle Versagen einer Verbundankerbefestigung herangezogen werden. Bei statischen Ausziehversuchen von Verbunddübeln in Beton mit Verankerungstiefen, die mindestens das Achtfache des Stangendurchmessers ϕ betragen, kann ein Versagen der Verbindung durch Betonbruch, Versagen der Ankerstange oder Verbundbruch beobachtet werden. Betonausbruch tritt bei Einzeldübeln auf, wenn die Verankerungstiefe nur das Drei- bis Vierfache des Stangendurchmessers beträgt. Unter der Wirkung von Zugkräften auf die Ankerstange entsteht im Beton eine so große Beanspruchung, dass dessen Festigkeit überschritten wird und ein Betonkegel, der bis zur Ankerspitze reicht, ausbricht [50] (s. Abb. 2.17).



a) Verankerungstiefe 3ϕ



b) Verankerungstiefe 8ϕ nach [43]

Abb. 2.17: Bruchbilder von Verbunddübeln nach zentrischer Zugbeanspruchung bei unterschiedlicher Verankerungstiefe (ϕ = Stangendurchmesser)

Die mittleren Bruchlasten in Abhängigkeit der Betonfestigkeit können mit ausreichender Genauigkeit durch Gl. 2.1 angenähert werden [56, 57].

$$N_{u,c}^0 = 0,85 \cdot L_{ef}^2 \cdot \sqrt{\beta_W} \quad (2.1)$$

mit: $N_{u,c}^0$ = mittlere Bruchlast [N]

L_{ef} = effektive Verankerungstiefe [mm]

β_W = Betonfestigkeit [N/mm²]

Bei zugbeanspruchten Verbunddübeln, die durch Herausziehen versagen, auch als Verbundbruch bezeichnet, bildet sich zunächst ein oberflächennaher Ausbruchkegel mit einer Tiefe des zwei- bis dreifachen Stangendurchmessers (s. Abb. 2.18). Anschließend wird der Verbund zwischen Bohrlochwand und Reaktionsharzmörtel überwunden [44]. Im allgemeinen wird bei einer Verankerungstiefe von 8ϕ das Ausplatzen eines Kegels am Bohrlochrand als Folgeerscheinung nach eingetretenem Verbundbruch betrachtet [38]. Für die Beurteilung eines Verbunddübels auf Reaktionsharzbasis ist demnach ausschließlich der Verbundbruch relevant. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Verbundspannungen entlang der Verankerungstiefe beträgt die mittlere Verbundfestigkeit τ_u nach Gleichung 2.2 [39] in der Bruchfuge zwischen Reaktionsharzmörtel und Bohrlochwand 8 bis 10 N/mm² [50].

$$\tau_u = \frac{F_{u,m}}{\pi \cdot \phi \cdot L} \quad (2.2)$$

mit:

$F_{u,m}$ = maximale Auszugslast [N]

ϕ = Durchmesser der Verbundankerstange [mm]

L = Verankerungstiefe [mm]

Dieser Wert gilt für Patronensysteme, bei denen die Gewindestange schlagend/drehend eingetrieben wird, mit einem Mörtel auf Basis von UP- oder VE-Harz und bei Verankerungen in Beton der Festigkeit $\beta_W \sim 20$ N/mm² mit Verankerungstiefen von $L_{ef} = 8$ bis 9ϕ . Dabei ist kein wesentlicher Einfluss der Lagerungsart nach dem Verankern des Dübels (trocken oder nass [38]) und der Art der Bohrlochherstellung

(Hammerbohrer oder Diamantbohrgerät) vorhanden [34]. Nach [58] ist die Bruchverbundspannung bei Patronen- und Injektionssystemen bis zu einer Verankerungstiefe von etwa 20ϕ konstant. Diese Werte gelten für sorgfältig durch Ausbürsten und Ausblasen gereinigte Bohrlöcher in trockenem Beton bei Raumtemperatur.

Die Tragfähigkeit einer Verbindung hängt erheblich von der Bohrlochreinigung ab. Im Bohrloch verbliebenes Bohrmehl kann zu einem erheblichen Abfall der Dübeltragfähigkeit führen. Bei der Verarbeitung von Patronensystemen wird durch die Kombination von Schlag- und Drehbewegungen ein wesentlicher Teil des die Bohrlochwand bedeckenden Bohrmehls durch die körnigen Zuschlagstoffe und die Glaspartikel abgerieben und in den Mörtel integriert. Die daraus resultierende Traglastabminderung beträgt weniger als 20 %. Wird hingegen wie bei den meisten Injektionssystemen die Stange manuell eingedreht, verbleibt das Bohrmehl auf der Bohrlochwand und bildet eine Trennschicht zu dem Reaktionsharz-mörtel. Die Traglastabminderung beträgt bis zu 50 % [59].

Die Verbundfestigkeit wird ebenfalls reduziert, wenn das Bohrloch zwar sorgfältig gereinigt, beim Einbringen der Ankerstange aber mit Wasser gefüllt ist. Die Abminderung der Tragfähigkeit hängt von dem verwendeten Harz-/Härter-system ab. Bei Verbunddübeln auf Basis von Polyester- und Vinylesterharzen ist sie mit weniger als 20 % relativ gering [44, 59].

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Verbundfestigkeit ab [50, 60]. Bei Verbunddübeln auf Basis von UP- und VE-Harzen beträgt sie bei 80°C noch ungefähr 70% des bei 20°C geltenden Wertes und sinkt bei Temperaturen oberhalb 80°C in geringerem Maße als bei UP-Harzen [50].

Berichtet wird fast ausschließlich über Untersuchungen mit definierten Patronen- oder Kartuschensystemen, wobei vereinzelt die Füllstoffkorngrößenverteilung [50, 61] oder die Bohrlochgeometrie [50] variiert wurde. Nur wenige Informationen liegen über die Zusammenhänge zwischen den Polymereigenschaften wie Reaktivität und Medienbeständigkeit oder über den Einfluss des Co-Monomers auf die Funktion von Verbunddübeln bzw. die Langzeitfestigkeit der hergestellten Verbindungen vor.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Untersuchte Materialien

Polymerbasis

Als Polymerbasis für die neuen Harze wurde ein relativ niedermolekulares Präpolymer ausgewählt, womit sich schon bei Styrolgehalten von ca. 20 Massenprozent die gewünschten Viskositäten einstellen lassen. Es handelt sich um ein Epoxymethacrylat-VE-Harz vom BIS-A-Typ mit sekundären Hydroxidgruppen, die zur Verbesserung der Haftung auf polaren Substraten wie z. B. Beton beitragen. Das Epoxyäquivalentgewicht des zur Herstellung des Präpolymers verwendeten Epoxidharzes liegt gemäß Herstellerangaben im Bereich von 170 bis 200 [g/eq.]. Mit $n=1,15$ wurde daraus ein theoretisches mittleres Molekulargewicht von 600 g/mol berechnet [62].

Co-Monomere

Anhand der Eigenschaften von Styrol bzw. von styrolhaltigen VE-Harzen wurde ein Anforderungsprofil zur Auswahl alternativer Lösemittel erstellt. In Tabelle 3.1 sind ausgewählte Merkmale von Styrol und die daraus abgeleiteten Anforderungen an alternative Co-Monomere bzw. an styrolfreie VE-Harzsysteme zusammengefasst.

Es ist bekannt, dass polymere Methacrylate allgemein höhere T_g -Werte aufweisen als die entsprechenden Acrylate und von besserer thermischer und chemischer Beständigkeit sind. Dies wird auf eine Verstärkung der Netzwerkstruktur oberhalb der T_g durch die Methylgruppe der Methacrylate zurückgeführt, was jedoch nicht nachgewiesen wurde [63]. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass auf der Basis von Methacrylaten Harzformstoffe mit vergleichsweise höherer T_g als mit Acrylaten hergestellt werden können. Da Methacrylate von vergleichsweise geringerer Reaktivität sind als Acrylate, wurde ferner angenommen, dass eine unerwünschte Polymerisation unter Einwirkung von Licht unwahrscheinlich ist. Methacrylate sollten aus diesen Gründen auch besser geeignet sein für die dauerhafte Lagerung in Verbundankerglaspatronen.

Tabelle 3.1: Eigenschaften von Styrol und daraus abgeleitete Merkmale alternativer Co-Monomere

| Eigenschaften von Styrol | Merkmale alternativer Co-Monomere |
|--|--|
| leicht flüchtig; hoher Dampfdruck; relativ niedriger Flammpunkt; stechender Geruch | höherer Dampfdruck und Flammpunkt >60,5 °C |
| Kennzeichnung Xn (gesundheitsgefährdend) | geringeres Gesundheitsgefährdungspotential: Kennzeichnung Xi oder kennzeichnungsfrei |
| Neigung zur Selbstpolymerisation | verbesserte Lagerstabilität der gelösten Harze |
| Abschirmeffekt der Estergruppen des Polymers durch Benzolring | aromatische oder zyklische Segmente in der Molekülkette |
| hohe Reaktivität | relativ schnelle Härtung auch bei $T < RT$ |
| gute Kompatibilität zu Präpolymeren (hohe T_g und thermische Beständigkeit) | starre, stabile Molekularstrukturen |
| niedrige Harzviskositäten bei relativ niedrigem Monomergehalt realisierbar | hohe Löslichkeit der Präpolymere |
| relativ preisgünstig | möglichst niedrige Kosten |

Aus vergleichenden Untersuchungen mit Acrylaten und Methacrylaten als Co-Monomer in UP-Harz ist bekannt, dass die Gelierzeit im Falle des Methacrylatmonomers länger ist, was auf eine geringere Reaktivität des gelösten Harzes schliessen lässt [64]. Hinzu kommt, dass Methacrylate im Vergleich zu den entsprechenden Acrylaten höhere Flammpunkte aufweisen [65, 66].

Ausgewählt wurden drei monofunktionelle Methacrylatmonomere, die wie Styrol eine reaktive C=C-Doppelbindung aufweisen, drei bifunktionelle Monomere (zwei reaktive C=C-Doppelbindungen) und ein trifunktionelles Monomer. Die speziellen Eigenschaften der ausgewählten Stoffe werden im folgenden beschrieben.

Monofunktionelle Co-Monomere

Unter den monofunktionellen Methacrylatmonomeren, die wie Styrol eine reaktive C=C-Doppelbindung aufweisen, wurden ein Ethermethacrylat und zwei Hydroxymonomere ausgewählt.

Die Molekularstruktur von THFMA enthält eine Etherbindung und eine zyklische Struktur (Abb. 3.1), die eventuell in der Lage ist, die Estergruppen der VE-Harzketten in ähnlicher Weise abzuschirmen wie der Aromatenring des Styrolmoleküls.

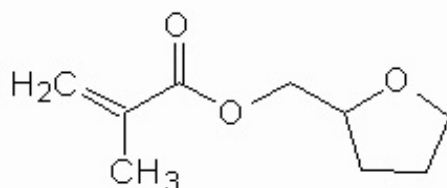


Abb. 3.1: Molekularstruktur von Tetrahydrofurfurylmethacrylat (THFMA)

Sogenannte Hydroxymonomere wie HPMA und HEMA sind im Vergleich zu den anderen Methacrylaten relativ preisgünstig und aufgrund der Hydroxidgruppe am Kettenende (Abb. 3.2) in der Lage, die Haftungseigenschaften von Polymeren zu verbessern.

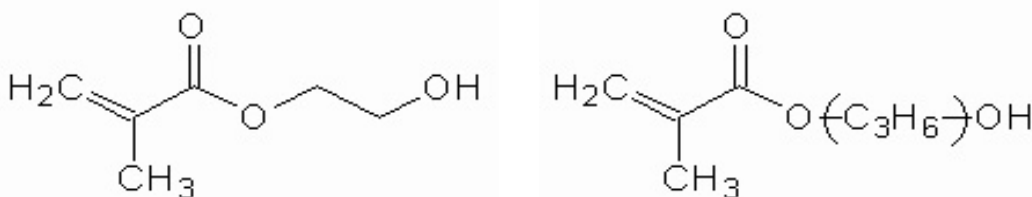


Abb. 3.2: Molekularstrukturen von HEMA (links) und HPMA (rechts)

Höherfunktionelle Co-Monomere

Aus der Gruppe der bifunktionellen Methacrylate wurden 1,4-BDDMA, DEGDMA und PEG200DMA ausgewählt. Diese drei Stoffe besitzen lineare Molekularstrukturen von ähnlichem Aufbau (Abb. 3.3 und 3.4).

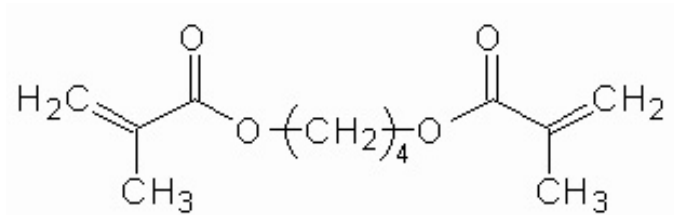


Abb. 3.3: Molekularstruktur von 1,4-Butandiol dimethacrylat

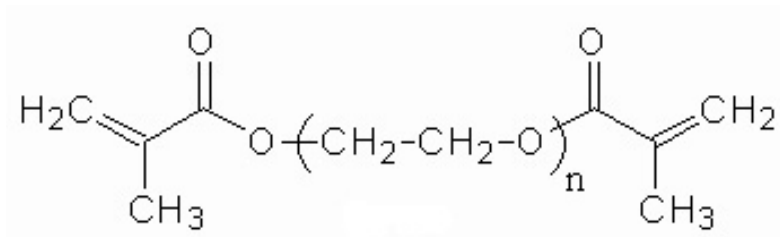


Abb. 3.4: Molekularstruktur von DEGDMMA (für $n=2$) und PEG200DMMA (für $n=4$)

DEGDMMA und PEG200DMMA sind auf Ethylenglykol basierende Methacrylate, die sich lediglich in ihrem Ethoxylierungsgrad unterscheiden ($n=2$ für DEGDMMA, bzw. $n=4$ für PEG200DMMA).

Weiterhin wurde das trifunktionelle Monomer TMPTMA ausgewählt. Es handelt sich um ein verzweigtes Monomer mit insgesamt drei reaktionsfähigen C=C-Doppelbindungen an den Kettenenden (Abb. 3.5).

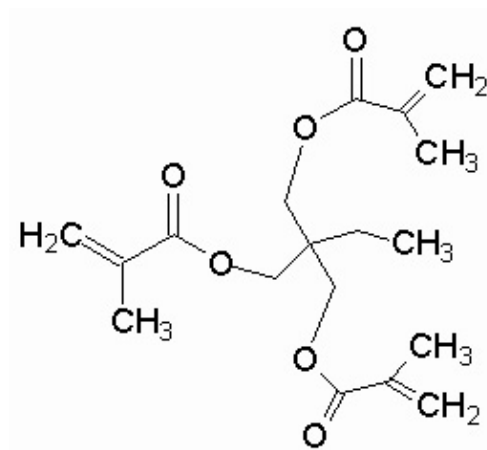


Abb. 3.5: Molekularstruktur von Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA)

Sämtliche Stoffe zeichnen sich im Vergleich zu Styrol durch einen höheren Flammpunkt, einen niedrigeren Dampfdruck und ein geringeres Gesundheitsgefährdungspotenzial aus (s. Tab. 3.2).

Tabelle 3.2: Anzahl reaktiver C=C-Doppelbindungen $N_{C=C}$, Gefahrensymbol und Flammpunkte verschiedener Methacrylate und von Styrol [66]

| Monomer | Gefahrensymbol | $N_{C=C}$ | Flammpunkt [°C] |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------|
| Styrol | X_n gesundheitsschädlich | 1 | 31,0 |
| Tetrahydrofurfuryl-methacrylat | X_i reizend | | 90,5 |
| Hydroxyethylmethacrylat | | | 101 |
| Hydroxypropyl-methacrylat | | | 101 |
| Diethylenglykoldi-methacrylat | - kennzeichnungsfrei - | 2 | 113 |
| Butandioldimethacrylat | | | 130 |
| Polyethylenglykoldi-methacrylat | | | >150 |
| Trimethylolpropantri-methacrylat | N umweltgefährdend | 3 | 187 |

3.2 Eigenschaften der unverstärkten VE-Harze

3.2.1 Eigenschaften der gelösten VE-Harze

3.2.1.1 Viskosität

Zur Beurteilung des Einflusses der verschiedenen Monomere auf die Viskosität der hergestellten Harzlösungen wurden die Viskositätswerte von verschiedenen Harzlösungen bei 25°C mit Brookfield-Rotationsviskosimetern in Anlehnung an DIN 53019 und nach der FENSKE-Methode in Anlehnung an DIN 51366 ermittelt. Dazu wurden jeweils Probenmengen von 300 g Harz in einem Papierbecher von 100 mm Durchmesser in Abhängigkeit des Viskositätsbereichs mit einem Brookfield DV-II+ bzw. einem LVT-DVII Viskosimeter untersucht. Nach der FENSKE-Methode wurden jeweils Probenmengen von 40 g geprüft.

3.2.1.2 Dichte

Die mit der Härtung einhergehende Volumenänderung ist von Bedeutung, da sie zum Aufbau von inneren Spannungen führt und sich das Schrumpfen der Harze negativ auf die Haftfestigkeit der Klebschicht auswirken kann [1, 67]. Zur Bestimmung der Gesamtschwindung wurde die Dichte der Harzmischungen im flüssigen und vollständig ausgehärteten Zustand gemessen. Die gehärteten Formstoffe wurden mit der Auftriebsmethode untersucht, wobei die Probe in einer Auftriebseinrichtung einer Analysenwaage in Wasser eingetaucht wird und aus ihrem Auftrieb und ihrer Masse die Dichte berechnet wird. Die Werte der flüssigen Harze wurden pyknometrisch ermittelt.

3.2.1.3 Reaktivität der formulierten VE-Harze

Da die hergestellten VE-Harze bei der Verwendung in Reaktionsharzmörtelsystemen kalt gehärtet werden, wurde zur Beurteilung der Reaktivität und der Gelierzeiten zunächst der Härtungstemperaturverlauf während der Kalthärtung bei RT gemessen [68]. Für alle Materialien wurde das gleiche Molverhältnis von VE-Harz zu Co-Monomer gewählt („äquimolare Mischung“). Für die Versuche wurden Proben mit jeweils gleichen Mengen an Härter, Entlüfter und Beschleuniger hergestellt (s. Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Harzformulierung für die Messung des Härtungstemperaturverlaufs. Die angegebenen prozentualen Mengen beziehen sich jeweils auf die Harzmasse.

| | |
|--|--------|
| Härteremulsion (40% BPO) | 2,75 % |
| DHEPT-Beschleuniger (10%ig in Butylbenzylphthalat) | 2,75 % |
| Entlüfter (Lösungsmittelnaphtha) | 0,25 % |

Zunächst wurden die Harze mit der Härteremulsion und dem Entlüfter zwei Minuten lang in einem Becher mit einem Laborspatel verrührt. Danach entlüftete die Mischung 20 Minuten lang bei RT. Anschließend wurde der Beschleuniger zugegeben, 45 Sekunden lang vermischt und dann das Harz in ein Reagenzglas gefüllt. Die Temperaturmessung erfolgte mittels zweier Thermoelemente, die mit

Abstand zur Glaswand im Inneren des Reagenzglases fixiert waren (Tab. 3.4). Unmittelbar nach dem Einfüllen der Harzprobe wurde die Messung gestartet und der Temperaturverlauf mit einem VOLTcraft 306 Data-Logger elektronisch erfaßt und aufgezeichnet. Die Zeit nach dem Mischen bis zum Beginn der Messung wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Durch kontinuierliches Eintauchen eines Glasstabes (Durchmesser 4 mm) in die Harzprobe bis in eine Tiefe von 20 mm wurde die Gelierzeit ermittelt und die entsprechende Temperatur am Display des Thermometers abgelesen. Die Gelierzeit wurde zu dem Zeitpunkt definiert, an dem das Harz nicht mehr spontan von dem Glasstab abtropfte [68].

Tabelle 3.4: Parameter der Härtungstemperaturverlaufsmessungen

| | |
|----------------------------|---------------------------|
| Meßtoleranz des Meßgerätes | $\pm (0,2\%+1K)$ |
| Meßrate | 0,5 Messungen pro Sekunde |
| Temperatursensor | Typ TP-K01 |
| Meßtiefe T1 | 45 mm |
| Meßtiefe T2 | 75 mm |

3.2.2 Mechanische Prüfung

Zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens der hergestellten Harzformstoffe unter statischer Belastung wurden die hergestellten Harzformstoffe im Zug-, Druck und Biegeversuch geprüft. Ergänzend wurden zur bruchmechanischen Beurteilung Kompakt-Zugversuche (CT-Versuche) durchgeführt. Für alle Materialien wurde das gleiche Molverhältnis von VE-Harz- zu Co-Monomermolekülen gewählt.

Die Prüfkörper für die Zug-, Biege- und CT-Versuche wurden aus gegossenen Harzplatten gesägt bzw. gefräst. Dazu wurde eine Teflonform mit einer Wanddicke von 10 mm und einer Formtiefe von 5 mm verwendet, die mit einer Teflonplatte abgedeckt wurde. Da in Versuchen mit Verbunddübeln die Harze in der Regel nur kaltgehärtet werden können, wurden die Harzplatten bei Raumtemperatur gehärtet. Die verschiedenen Harze wurden jeweils mit 0,25 % Entlüfter und 2,5 % Härterpaste (Peroxidgehalt 50%) in einem Becher verrührt. Nach dem Mischen wurden die Harze zum Entlüften eine Stunde lang bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend

wurde der Beschleuniger eingerührt (0,1 % DHEPT bezogen auf die Harzmasse). Nach fünf Minuten wurde das Harz in die geneigte Form gegossen. Die Gelierzeit betrug ca. 30 Minuten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Harzplatten in der Form 2h bei 155 °C nachgehärtet und dann wieder langsam abgekühlt.

3.2.2.1 Zugversuch

Die Prüfungen wurden nach EN ISO 527 mit einer vollinstrumentierten Universalprüfmaschine UPM 1485 der Firma Zwick durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 2 mm/min, die Vorkraft wurde zu 10 N gewählt. Die Dehnungsmessung erfolgte mittels inkrementaler Wegaufnehmer mit einer Ausgangsmeßlänge von 50 mm. Die Bestimmung des E-Moduls erfolgte im Intervall von 0,05 bis 0,25 % Dehnung. Die Einspannlänge betrug ca. 115 mm. Je Material wurden 4 – 10 Proben vom Typ 1A geprüft. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte mit einer DIASTAR 3400 Schulterstabfräse der Firma Mutronic bei der Firma DOW, Rheinmünster.

3.2.2.2 Biegeversuch

Zur Bestimmung der Biegeeigenschaften wurden jeweils 3 Proben in Anlehnung an EN ISO 14125 im Dreipunkt-Verfahren geprüft. Die Prüfkörper mit den Abmessungen 10x4x80 mm³ wurden aus Plattenmaterial gesägt. Nach Aufbringen einer Vorkraft von 5 N wurden die Proben mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Bruch belastet. Die Verschiebung des Stempels wurde über einen induktiven Wegaufnehmer erfaßt. Der Biegemodul wurde im Dehnungsbereich von 0,05 und 0,25 % bestimmt.

3.2.2.3 Druckversuch

Im Druckversuch wurden die Druckfestigkeit, die Dehnung beim Bruch der Probe sowie der Druck-E-Modul ermittelt. Es wurden jeweils 6–10 zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 20 mm geprüft. Zur Herstellung der Prüfkörper wurden Harzstangen gegossen, die nach dem Härten mit einem Diamantsägeblatt zu Zylindern zersägt wurden. Der E-Modul wurde jeweils im

linearen Bereich der Spannungs/Dehnungs-Kurven anhand des Maschinenweges ermittelt, wobei die Stauchung bereits 1 bis 3 % betrug. Die angegebenen Werte sind deshalb als Relativwerte anzusehen. Die Vorkraft betrug 30 N und die Prüfungsgeschwindigkeit 3 mm/min.

3.2.2.4 Statische bruchmechanische Untersuchungen

Die Beurteilung der Sprödigkeit und Zähigkeit hochvernetzter Werkstoffe allein anhand der Ergebnisse von Zug-, Druck- und Biegeversuchen ist bei den untersuchten Systemen z. T. kritisch. Dies beruht darauf, dass spröde Werkstoffe aufgrund ihrer hohen Kerbanfälligkeit häufig verfrüht brechen und somit z. B. die Fläche unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve nur bedingt zur Kennzeichnung der Zähigkeit geeignet ist. Bei bruchmechanischen Proben hingegen, die mit einer Kerbe versehen werden, ist die Lokalisierung des Bruchs definiert und das Versagen aufgrund von Fehlstellen unwahrscheinlich.

Zur Charakterisierung der hergestellten VE-Harzsysteme hinsichtlich ihrer Sprödigkeit wurden die kritische Energiefreisetzungsrate G_C (die zur Rißausbreitung erforderliche Energie, im folgenden auch Bruchenergie genannt) und der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_C , häufig als Bruchzähigkeit bezeichnet, anhand der Ergebnisse aus Kompakt-Zugversuchen (CT) ermittelt.

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_C ist ein Maß für die Höhe der Beanspruchung an der Rissspitze und dient zur Charakterisierung der Bruchzähigkeit. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die plastische Zone vor der Rissspitze minimal ist. Die Bestimmung der K_C - und G_C -Werte erfolgte gemäß des ESIS-Testing-Protocol von 1996 [69]. Die Abmessungen der Prüfkörper betragen $35 \times 35 \times 3 \text{ mm}^3$ (s. Abb 3.7). Für a variierten die Werte zwischen 6,5 und 11,0 mm, für B zwischen 27,6 und 30,0 mm und für W im Bereich von 3,7 bis 5,1 mm. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur mit einer Universalprüfmaschine (Typ 1485, Fa. Zwick) durchgeführt. Die Traversengeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Pro Material wurden 5 bis 10 Proben untersucht, die aus Plattenmaterial gesägt wurden. Die Kerbe zur Lokalisierung des Rissbeginns wurde mit einer Rasiermesser Klinge erzeugt. Nach [69] wird der Spannungsintensitätsfaktor K_C anhand der im Versuch ermittelten Kraft F_{\max} und der Probengeometrie berechnet:

$$K_C = f \frac{F_{\max}}{B\sqrt{W}} \quad (3.1)$$

mit:

B = Probendicke

W = Länge des Hebelarms

f = Formfaktor, der die Geometrie der Probe, d. h. das Verhältnis a/W der Rißlänge zur Probenweite berücksichtigt.

f ist gegeben durch:

$$f = \frac{(2 + \omega)}{\left(1 - \omega^2\right)^{\frac{3}{2}}} \left[0,886 + 4,64 \omega - 13,32 \omega^2 + 14,72 \omega^3 - 5,6 \omega^4\right] \quad (3.2)$$

mit:

$\omega = a/W$

a = Länge der Kerbe.

Die kritische Energiefreisetzungsrate G_C wird aus der Energie U, die bis zum Erreichen von F_{\max} aufgewendet wurde, berechnet:

$$G_C = \frac{U}{BW\phi} \quad (3.3)$$

U wurde anhand der Fläche unterhalb der Kurve des Kraft/Weg-Diagramms (Abb. 3.6) im Bereich von 0 bis x (F_{\max}) bestimmt.

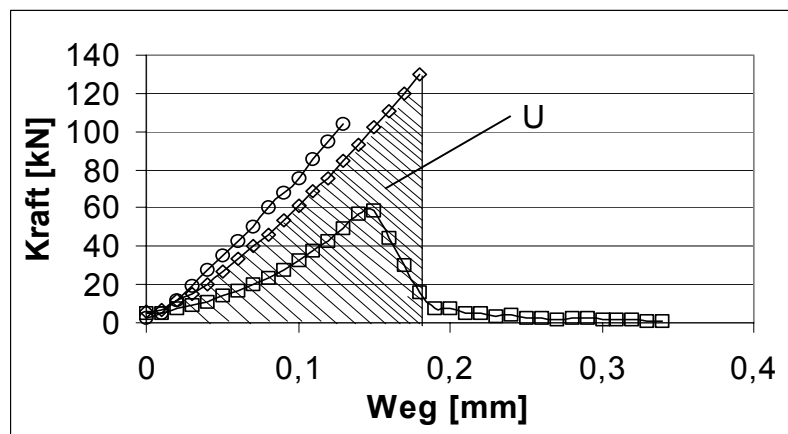


Abb. 3.6: Kraft/Weg-Messkurven von CT-Versuchen. Die schraffierte Fläche entspricht der von der Probe aufgenommenen Energie.

φ ist der Energie-Kalibrierungsfaktor, der wie folgt berechnet wird:

$$\varphi = \frac{(1,9118 + 19,118 \omega - 2,5122 \omega^2 - 23,226 \omega^3 + 20,54 \omega^4)(1 - \omega)}{(19,118 - 5,0244 \omega - 69,678 \omega^2 + 82,16 \omega^3)(1 - \omega) + 2(1,9118 \omega - 2,5122 \omega^2 - 23,226 \omega^3 + 20,54 \omega^4)} \quad (3.4)$$

3.2.3 Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden

3.2.3.1 Differenzkalorimetrie DSC

Die Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry DSC) dient zur Ermittlung von Wärmemengen bzw. deren Änderung bei Umwandlungen und Reaktionen von Werkstoffen. Hier wurde sie u. a. zur Quantifizierung der exothermen Reaktionsenthalpie der VE-Harze verwendet. Dabei wird die Gesamtreaktionsenthalpie ermittelt, indem ein frischer Harzansatz im Aluminiumtiegel aufgeheizt und der Wärmefluss gegen eine Referenz (leerer Tiegel) gemessen wird.

Eine DSC-Messung am vollständig ausgehärteten Harzformstoff (z. B. „zweite Fahrt“) ermöglicht eine Aussage über die Lage der erreichbaren Glasübergangstemperatur des Harzsystems sowie über den Vernetzungsgrad. Da bei den vorliegenden Harzformstoffen, wie häufig bei Duroplasten, die dem Glasübergang zuzuordnende Stufe in der Wärmeflusskurve klein und damit die T_g -Bestimmung unsicher ist, wurden die Glasübergangstemperaturen ebenfalls mittels DMTA bestimmt.

Bei nicht vollständig ausgehärteten Formstoffen, wie i. d. R. bei kaltgehärteten Formstoffen ohne Nachhärtung, gibt die mittels DSC bestimmte Restenthalpie Aufschluss über den Aushärtegrad A . Dazu wird die gemessene Restenthalpie ΔH_N auf die zuvor bestimmte Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_{ges} des Harzsystems bezogen.

Bei gefüllten Formstoffen, wie beispielsweise Proben aus der Verbundmörtelschale verklebter Ankerstangen, wird die Restenthalpie auf den Polymeranteil der untersuchten Probe, der mittels Thermogravimetrie (TG) bestimmt wird, normiert.

Für ungefüllte Formstoffe wird der Aushärtegrad A nach folgender Gleichung berechnet:

$$A[\%] = \left(1 - \frac{\Delta H_N}{\Delta H_{Ges}} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

Für gefüllte Formstoffe gilt:

$$A[\%] = 1 - \left(\frac{\Delta H_N \cdot m_{Polymer}}{\Delta H_{Ges} \cdot m_{Probe}} \right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

Weiterhin wurden mittels DSC die verwendeten Monomere und die hergestellten Harzlösungen hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Dazu wurden die Temperaturen bestimmt, bei denen die Vernetzungsreaktionen einsetzen, sowie die Peaktemperaturen [2, 70].

Die Untersuchungen erfolgten in einer DSC-Meßzelle (DSC 821) der Firma Mettler-Toledo mit Auswertungssoftware Mettler-STAR. Die Einwaage betrug ca. 15 mg, die Aufheizrate 15 K/min.

3.2.3.2. Thermogravimetrie TG

Bei dieser Methode wird die Masse einer Probe als Funktion der Temperatur oder der Zeit erfasst. Die Probe wird dabei einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Mittels TG-Untersuchungen wurden die thermische Beständigkeit von Harzformstoffen und die Flüchtigkeit von flüssigen Harzen beurteilt. Außerdem wurden Feststoffgehalte von Reaktionsharzmörtel bestimmt. Die Heizrate betrug bei allen Versuchen 20 K/min.

3.2.3.3 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse DMTA

Das viskoelastische Verhalten der hergestellten Harzformstoffe wurde mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMTA) untersucht. Für die Untersuchungen kam eine DMTA mit Kombinationsmesskopf im Zugmodus zum Einsatz. Die Versuche mit streifenförmigen Proben ($B \times H = 10\text{mm} \times 4\text{mm}$) erfolgten kraftgeregelt im Temperaturbereich von 20°C bis 240°C unter periodisch erzwungener sinusförmiger Belastung mit konstanter Frequenz von 10 Hz. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 3 K/min, die statische Kraft 3 N und die dynamische 1,5 N. Es wurden der komplexe E-Modul E' und der Verlustfaktor bzw. die mechanische Dämpfung $\tan \delta$ ermittelt. Da mittels DSC bei hochvernetzten Duroplasten, wie bei den hier vorliegenden VE-Harzen, Glasübergänge kaum nachzuweisen sind, wurde vorzugsweise die DMTA zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Harzformstoffe herangezogen. Der Glasübergang wurde anhand der Wendepunkte der Modulkurve bestimmt.

3.2.4 Alkalibeständigkeit

Die Beschreibung des Verhaltens der hergestellten Formstoffe im alkalischen Milieu erfolgte in Anlehnung an EN ISO 175 und JIS K 6919 mit kochender Natronlauge (Abb. 3.7). Dazu wurden die Änderungen der Abmessungen, der Masse und der Biegeeigenschaften von drei bis vier Prüfkörpern je Material ermittelt und mit den Werten von bei RT gelagerten Referenzprüfkörpern verglichen.

Die Prüfkörper wurden zunächst poliert, getrocknet, vermessen und gewogen. Um das Entstehen von Spannungsrissen infolge einer plötzlichen Temperaturänderung zu vermeiden, wurden die Proben vor dem Erwärmen der Prüfflüssigkeit in den Glaskolben gegeben. Das Aufheizen der Lauge erfolgte anschließend innerhalb von fünf Minuten. Nach sechs Stunden wurden die Proben vorsichtig auf RT abgekühlt, mit Wasser abgespült, mit Filterpapier abgetrocknet und danach gewogen und vermessen. Breite, Höhe und Länge wurden an jeweils drei definierten Stellen der Prüfkörper ermittelt. Die Biegeversuche erfolgten bei Raumtemperatur.

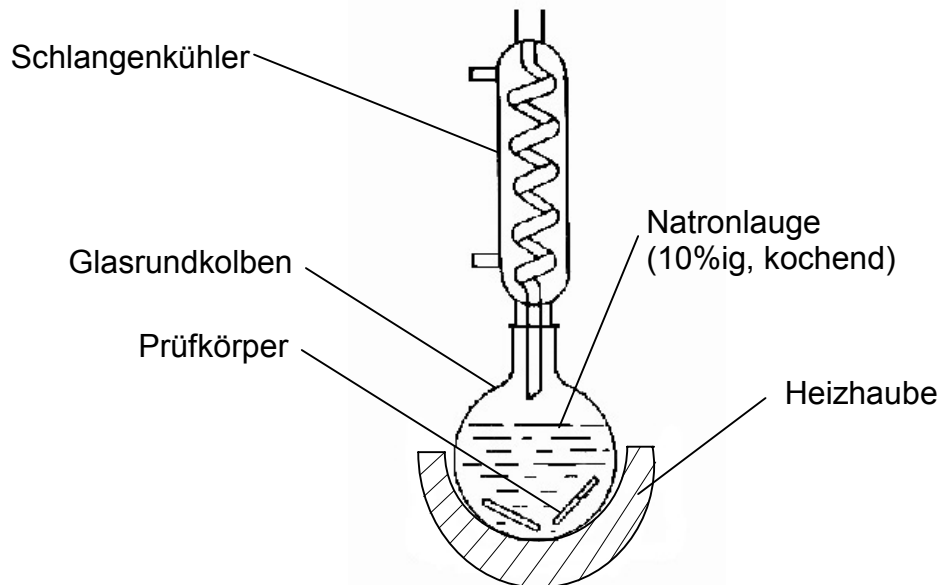


Abb. 3.7: Versuchsaufbau des Alkaliresistenztests

3.2.5 Wasseraufnahme

Zur Beschreibung des Verhaltens der untersuchten Materialien in Wasser bei RT wurden in Anlehnung an DIN 53 495 Biegeprüfkörper (s. 3.2.2.2) bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration in destilliertem Wasser gelagert. Die Änderung der Masse und der Abmessungen der Prüfkörper wurden kontinuierlich gemessen. Anhand der Ergebnisse wurde für die Konzentration, bei der gerade halb so viel Wasser aufgenommen wurde wie im gesättigten Zustand, der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 3.7 berechnet [71].

$$D = 0,049 \cdot \frac{B^2}{t_{0,5}} \quad (3.7)$$

mit:

- B = Prüfkörperdicke
 $t_{0,5}$ = Zeit, in der die Hälfte der Wasseraufnahme bis zur Sättigung erfolgte

Vor der Bestimmung der Biegeeigenschaften wurden die Prüfkörper drei Stunden lang bei 100°C getrocknet. Anhand der Werte von Referenzproben wurden die Änderungen der Eigenschaften infolge der Wasseraufnahme berechnet. Mittels DSC wurden die T_g -Werte der verschiedenen Materialien vor dem Versuch, nach Erreichen der Sättigungskonzentrationen und nach der Trocknung ermittelt.

3.3 Druck-Scherversuch zur Beurteilung der Haftung auf Substraten

Zur Beurteilung der Haftung der verschiedenen VE-Harze wurden Druck-Scherversuche mit Beton- und Granitwürfeln mit einer Kantenlänge von 40 mm durchgeführt. Die Prüfkörper wurden aus Balken (Beton) bzw. Platten (Granit) mit einer Diamantsäge hergestellt, 24 Stunden bei 60 °C getrocknet und anschließend zwei Monate lang bei Raumtemperatur gelagert. Zur Herstellung der Fügeiteile wurden drei Würfel entsprechend Abb. 3.8 verklebt.

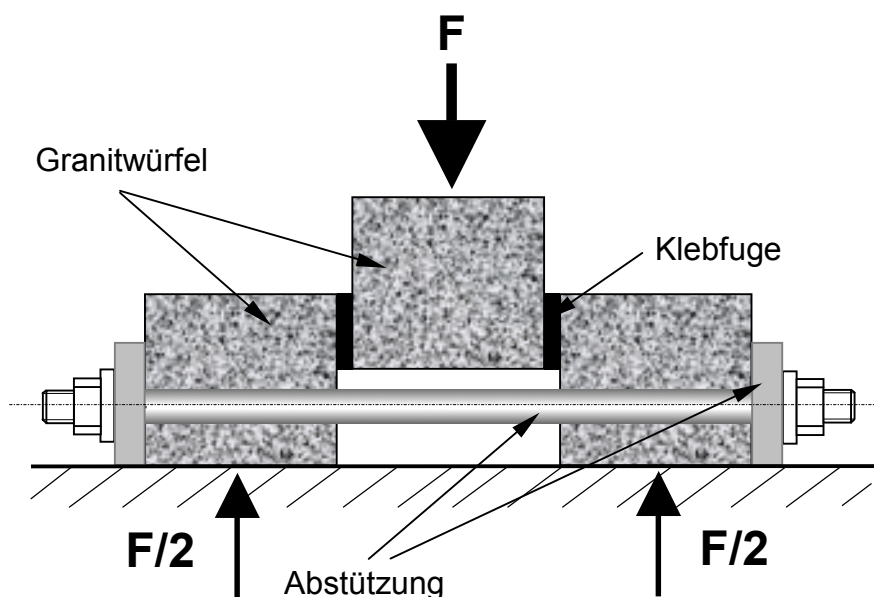


Abb. 3.8: Granitfugeteil und Prinzip des Versuchsaufbaus für den Druck-Scherversuch

Die Überlappungslänge betrug 15 mm, die Klebfugenbreite 1 mm, entsprechend der Ringspaltbreite, die für die Auszugversuche von Verbundankern in Beton realisiert wurde (vgl. Kapitel 3.4.1). Zur Vermeidung von Biegekräften wurden die Fügeiteile mit zwei Stahlschienen umspannt. Dadurch gelang es, den Bruch im Bereich der Klebfuge zu erzwingen. Die obere Druckplatte wurde zur gleichmäßigen Krafteinleitung

gelenkig gelagert. Die Vorkraft betrug 20 N und die Prüfgeschwindigkeit 3 mm/min. Es wurden die Maximalkraft $F_{\max,DS}$ und die maximale Scherfestigkeit $\tau_{\max,DS}$ ermittelt.

3.4 Untersuchungen an Verbunddübelssystemen

3.4.1 Auszugversuche

Da die höchsten Verbundspannungen in Verbunddübelbefestigungen bei axial zur Ankerstange wirkender Kraft auftreten, wurden axiale Auszugversuche als Grundlage für die Ermittlung der Verbundfestigkeit τ herangezogen [38]. Prinzipiell wird zwischen zwei Verfahren unterschieden: den Versuchen mit weiter Abstützung (Abb. 3.9) und den Versuchen mit enger Abstützung [72].

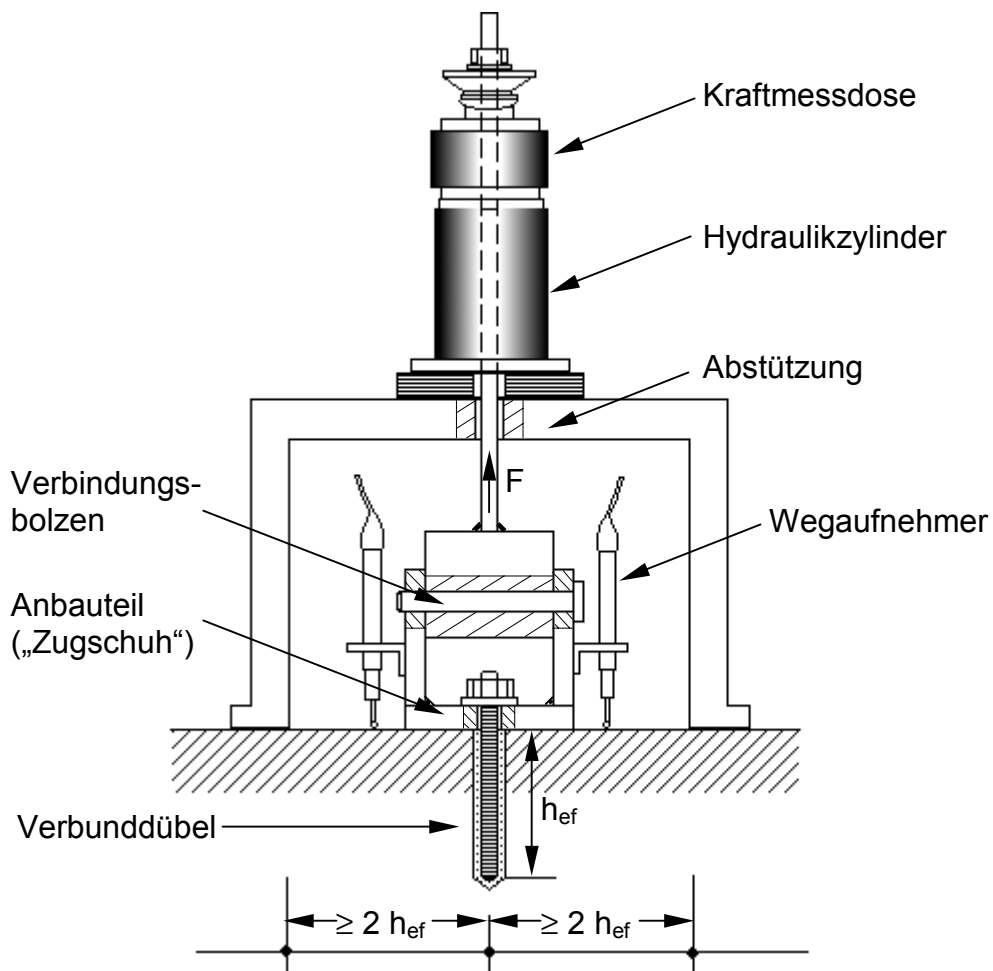


Abb. 3.9: Skizze des Versuchsaufbaus für Auszugversuche mit weiter Abstützung

Versuche mit weiter Abstützung erlauben die uneingeschränkte Ausbildung eines Betonausbruchkegels. Beim Versuch mit enger Abstützung hingegen wird das Versagen infolge von Betonausbruch durch Übertragung der Reaktionskraft in den Beton nahe des Dübels behindert. Sämtliche Auszugversuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfolgten mit weiter Abstützung in Anlehnung an [72], um eventuelle Unterschiede hinsichtlich der Versagensart feststellen zu können. Die Verschiebung der Ankerstange wurde mit induktiven Wegaufnehmern mit einer Genauigkeit von $\pm 10^{-4}$ mm ermittelt.

Zur Bewertung der Ergebnisse der Auszugversuche ist die Maximalkraft F_{\max} bzw. die mit dieser berechnete Verbundspannung τ_{\max} als alleiniges Kriterium nicht ausreichend, da das Verschiebungsverhalten, der Kurvenverlauf im Kraft/Verschiebungsdiagramm, verschiedener Verbunddübel trotz vergleichbarer Maximalkräfte sehr unterschiedlich sein kann. Das Verschiebungsverhalten eines Verbunddübels unter Last gibt Aufschluss über seine Tragfähigkeit und Sicherheit und muss deshalb maßgeblich berücksichtigt werden. Im allgemeinen ist ein möglichst gleichmäßiger Kurvenverlauf erwünscht, da plötzliche, sprunghafte Steigungsänderungen Änderungen der Steifigkeit der Dübelverbindung bedeuten und auf unkontrolliertes Verhalten schließen lassen [73]. Zur Interpretation der Kraft/Verschiebungs-Diagramme der durchgeführten Auszugversuche in hochfestem und niederfestem Beton wurden deshalb die folgenden Kennwerte ermittelt:

- | | |
|---|--|
| a) Maximale Zugkraft F_{\max} | c) Verschiebung $s_{0,5F_{\max}}$ bei $0,5 \cdot F_{\max}$ |
| b) Verschiebung $s_{F_{\max}}$ bei F_{\max} | d) Last bei Versagen des Verbundes $F_{u,adh}$ |

Die Kriterien a) bis c) wurden gemäß Abb. 3.10 bestimmt.

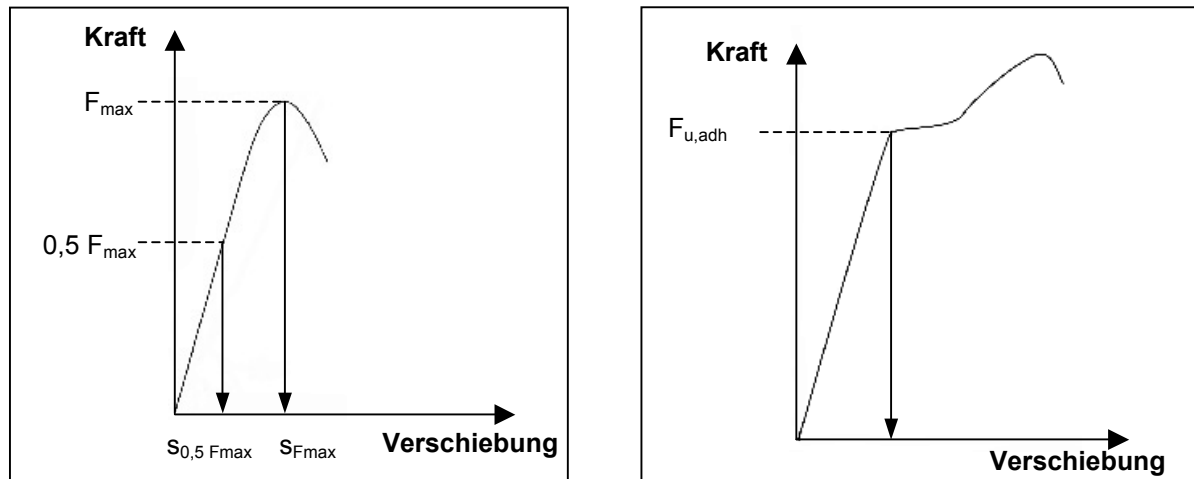


Abb. 3.10: links: Ermittlung der maximalen Zugkraft F_{\max} , zugehörige Verschiebung $s_{F_{\max}}$ sowie $0,5 F_{\max}$ und $s_{0,5 F_{\max}}$

rechts: Ermittlung der Kraft $F_{u,adh}$ bei Versagen des Verbundes bei signifikanter Änderung der Steifigkeit

Die gemessene Kraft F_{\max} , bezogen auf die Mantelfläche des Bohrlochs ergibt die maximale Verbundspannung τ_{\max} (Gl. 3.8). Unter der Annahme einer gleichmäßigen Lastverteilung auf die gesamte Grenzfläche zwischen Mörtel und Bohrlochwand gilt für die maximale Verbundspannung:

$$\tau_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi \cdot \phi \cdot L} \quad (3.8)$$

mit:

F_{\max} = maximale Auszugskraft [N]

ϕ = Durchmesser der Verbundankerstange [mm]

L = Verankerungstiefe [mm]

$F_{u,adh}$ definiert nach [72] die Kraft, ab der unkontrollierter Schlupf des Verbunddübels auftritt bzw. die Kraft/Verschiebungskurve sprunghaft ihre Steigung ändert. Bei Verbunddübeln tritt unkontrollierter Schlupf auf, wenn die Ankerstange zusammen mit der sie umgebenden, ausgehärteten Mörtelschale aus dem Bohrloch gezogen wird. In diesem Fall hängt das Kraft/Verschiebungsverhalten signifikant von den Unregelmäßigkeiten des Bohrlochs und nicht mehr von der Güte des Verbundes zwischen

Mörtelschale und Bohrlochwand ab. Es wird von Adhäsionsversagen in der Grenzschicht zwischen Mörtelschale und Bohrlochwand ausgegangen.

$F_{u,adh}$ ist für jeden Versuch aus der gemessenen Kraft/Verschiebungskurve zu ermitteln. Im allgemeinen wird die Kraft bei Versagen des Verbundes durch eine signifikante Veränderung der Steifigkeit (Steigung der Kraft/Verschiebungskurve) charakterisiert (s. Abb. 3.10, rechts).

Ist die Veränderung der Steifigkeit bei einer definierten Kraft nicht eindeutig, z. B. wenn die Steifigkeit allmählich abnimmt, so ist die Kraft bei Verlust des Verbundes wie folgt zu ermitteln (s. auch Abb. 3.11):

- 1) Es ist die Tangente zur Kraft/Verschiebungskurve bei einer Last von $0,3 F_{max}$ zu ermitteln (F_{max} entspricht der Kraftspitze beim Versuch). Im allgemeinen kann für die Steigung der Tangente die Steigung der Sekante durch die Punkte (0/0) und $(0,3 F_{max} / s_{0,3F_{max}})$ angenommen werden.
- 2) Die Tangentensteigung ist durch 1,5 zu teilen.
- 3) Mit der nach 2) berechneten Steigung ist eine Gerade durch den Punkt (0/0) zu ziehen.
- 4) Der Schnittpunkt zwischen dieser Geraden und der gemessenen Kraft/Verschiebungskurve gibt die Kraft $F_{u,adh}$ an, bei der der Verbund versagt (s. Abb. 3.11, links).

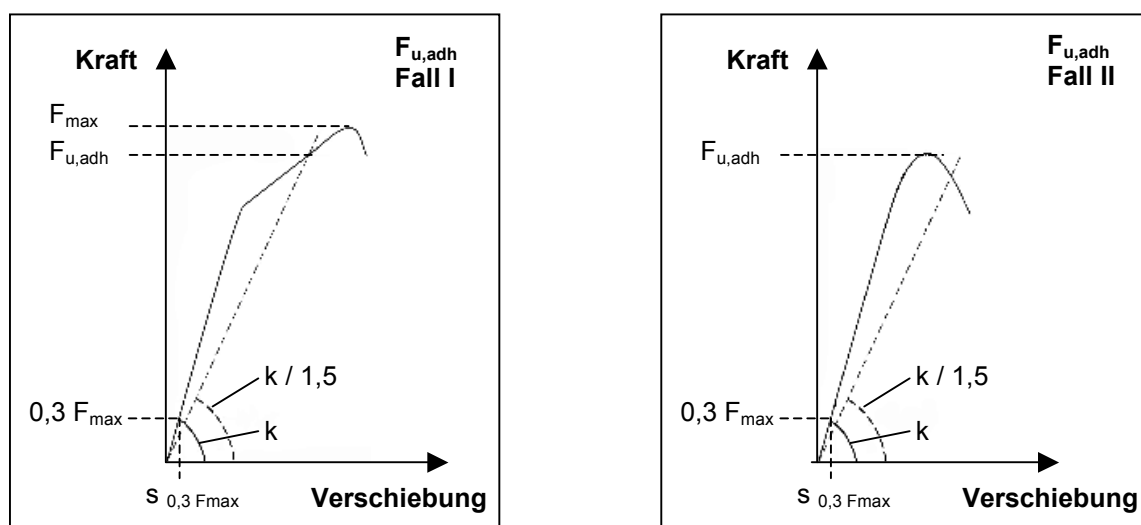


Abb. 3.11: Ermittlung der Kraft $F_{u,adh}$ bei Versagen des Verbundes links: Fall I, rechts: Fall II

Existiert zur linken Seite des Schnittpunktes dieser Geraden mit der Kraft/Verschiebungskurve ein lokales Maximum, dessen Wert größer als der des Schnittpunktes ist, so ist $F_{u,adh}$ gleich dem Wert des lokalen Maximums zu setzen (s. Abb. 3.11 rechts, Fall II). Bei sehr steilem Verlauf der Kraft/Verschiebungskurve ($s_{0,3F_{max}} \leq 0,05 \text{ mm}$), kann die Gerade zur Ermittlung von $F_{u,adh}$ zum Punkt $(0,6 F_{max} / s_{0,6F_{max}})$ verschoben werden.

3.4.2 Reaktivität von Verbunddübeln

Zur Abschätzung der Gelierzeit der Reaktionsharzmörtelmassen wurde der Härtungstemperaturverlauf im Bohrloch gemessen (vgl. [74]). Dazu wurden unmittelbar nach Eintreiben der Ankerstange zwei Thermoelementmessdrähte (vgl. Abschnitt 3.2.1.3) in den Mörtel im Ringspalt zwischen Ankerstange und Bohrlochwand eingebracht. Die Messpunkte befanden sich jeweils ca. 20 mm und 35 mm unterhalb der Betonoberfläche. Nach Herausziehen der Ankerstange wurde sichergestellt, dass die Spitzen der Messdrähte „voll vermörtelt“ waren, d. h. keinen Kontakt zur Ankerstange oder zur Bohrlochwand hatten.

3.4.3 DSC-Untersuchungen an gehärteten Mörtelproben

Um den Vernetzungsgrad der unterschiedlichen Reaktionsharzmörtel zu bestimmen, wurden aus den Mörtelschalen, die nach dem Herausziehen an den Ankerstangen hafteten, Proben entnommen und mittels DSC untersucht. Die Aufheizrate betrug 15,0 K/min im Temperaturbereich von -20 °C bis 250 °C . Anhand der Messkurven wurde die Glasübergangstemperatur und die Nachvernetzungsenthalpie bestimmt. Der Harzanteil der Proben wurde dazu mittels Thermogravimetrie im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 20 K/min bestimmt.

3.4.4 Versuche unter Dauerlast

Polymere neigen nahe ihrer T_g unter Last zum Kriechen. Zur Beurteilung des Verschiebungsverhaltens von Verbunddübeln unter Dauerlast wurden deshalb für Verbunddübel Prüfkriterien definiert, unter denen bestimmte maximale Verschiebungen auftreten dürfen [72]. Die Bedingungen für die Kriechversuche mit Verbunddübeln der Größe M12 auf Basis der hergestellten VE-Harze wurden in Anlehnung an obige Kriterien wie folgt festgelegt [72]:

| | |
|------------------------|--|
| Axiale Dauerlast: | 10 kN |
| Prüftemperatur: | 65 °C ± 2,5 K |
| | Referenzversuche bei RT (20°C ± 1,5 K) |
| Maximale Verschiebung: | 0,2 mm |

Die Versuche wurden mit Kriechprüfständen durchgeführt, bei denen die Dauerlast mit einer Spezial-Schraubendruckfeder aufgebracht wurde. Mit einer Präzisions-Messuhr der Genauigkeit 0,01 mm ($\pm 3\%$), die an der Ankerstange befestigt worden war, wurden in regelmässigen Zeitabständen die Verschiebungen ermittelt (Abb. 3.12).

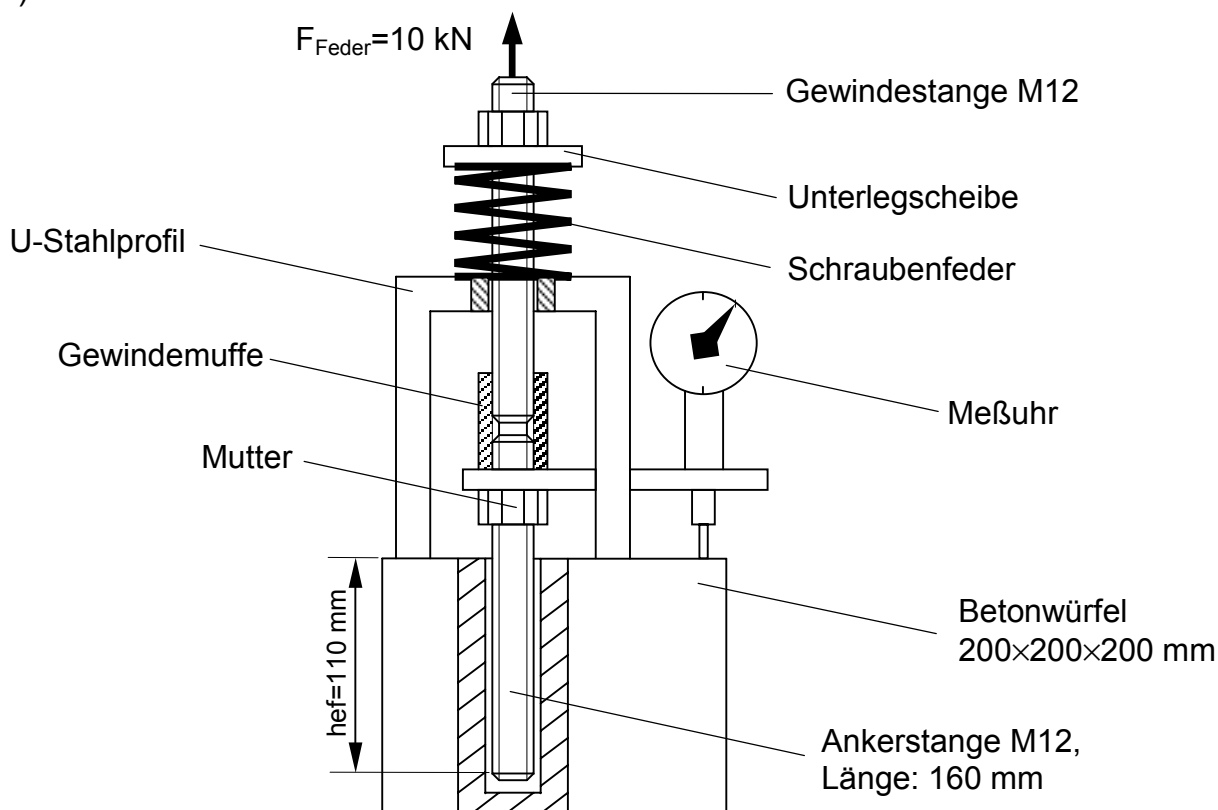


Abb. 3.12: Kriechprüfstand zur Messung der Verschiebungen unter Dauerlast

3.4.5 Scheibenversuche

Mittels sogenannter Scheibenversuche wird die Empfindlichkeit eingebauter Dübel gegen verschiedene Umweltbeanspruchungen beurteilt. Dazu werden 30 mm dicke Betonscheiben, in deren Mitte sich eine eingemörtelte Gewindestange von 30 mm Länge befindet (s. Abb. 3.13), in bestimmten Medien bei vorgeschriebener Temperatur gelagert. Anschliessend wird die Stange herausgedrückt und die maximale Last ermittelt. Dazu wurden zunächst in Anlehnung an [72] Verbunddübel der Grösse M12 in Betonplatten gemäss der üblichen Herstellervorschriften eingebaut. Nach dem Aushärten wurde mit einem Kernbohrgerät ein Betonzylinder von 100 mm \varnothing , in dessen Mitte sich die Ankerstange befand, herausgesägt und mit einem segmentierten Diamantsägeblatt in 30 mm dicke Segmente zersägt. Als Prüfmedium wurden zehnpromtente NaOH-Lösung und KOH-Lösung mit einem pH-Wert von 13,2 gewählt [72].

Während der Druckversuche (enge Abstützung, vgl. 3.4.1) nach Ende der Lagerdauer wurden die Scheiben mit Schlauchschellen umspannt, um das Brechen der Scheiben zu verhindern. Um die Lagerdauer zu reduzieren, wurden die Versuche bei 60 °C während einer Dauer von sechs Tagen durchgeführt.

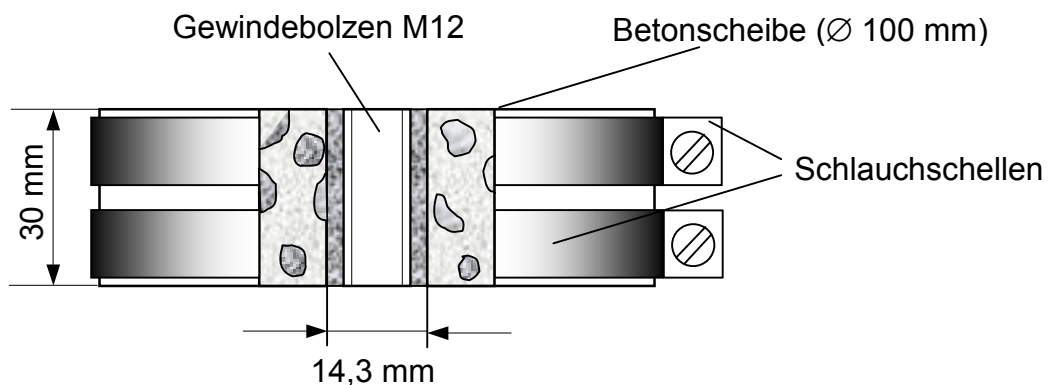


Abb. 3.13: Skizze eines Prüfkörpers für den Scheibenversuch

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Eigenschaften der gelösten Harze

4.1.1 Viskosität und Dichte

Zur Herstellung eines VE-Harzes definierter Viskosität sind für alle untersuchten Monomere höhere Anteile als bei der Verwendung von Styrol erforderlich. In Abb. 4.1 ist die Brookfield-Viskosität verschiedener VE-Harze in Abhängigkeit des Monomergehalts dargestellt. Als Polymerbasis wurde ein höhermolekulares BIS-A-VE-Harz verwendet.

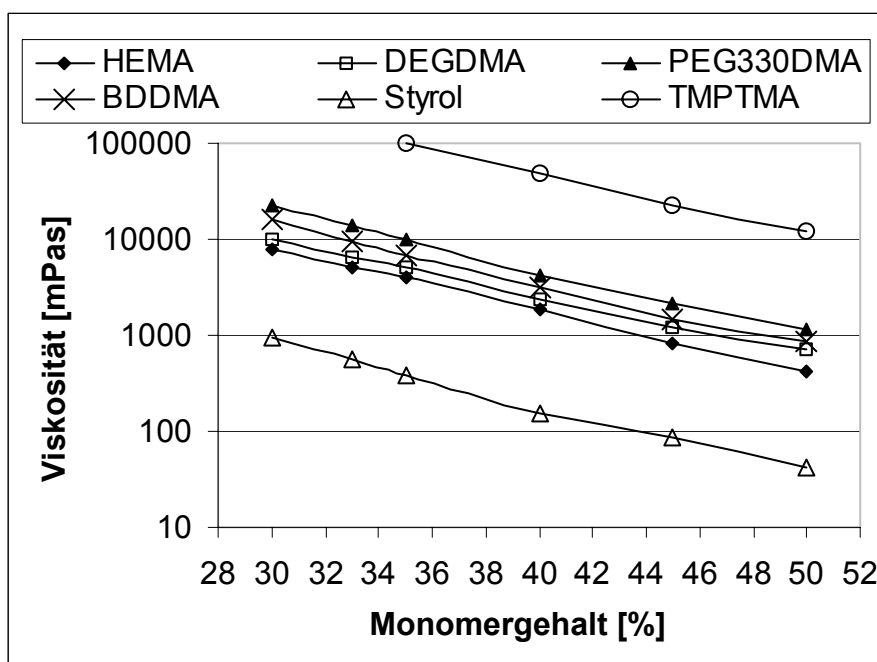


Abb. 4.1: Abhängigkeit der Viskosität nach DIN 53019 vom Monomertyp und Monomergehalt

Generell ist die Tendenz zu erkennen, dass mit steigender Viskosität und zunehmendem Molekulargewicht des Co-Monomers auch die Viskosität des gelösten Harzes zunimmt (Abb. 4.1 und Tab. 4.1). Im Falle von BDDMA trifft dies jedoch nicht zu. Die Kurve müsste aufgrund der niedrigeren Viskosität von BDDMA unterhalb derer von DEGDMA und HEMA verlaufen, was zumindest im Vergleich zu DEGDMA zusätzlich durch das niedrigere Molekulargewicht begründet wäre. Offenbar haben andere Fak-

toren, wie z. B. die Molekularstruktur der Co-Monomere, einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit des Präpolymers.

Nach der Fenske-Methode wurden die Viskositäten bei 25°C der Harze mit jeweils gleichem Molanteil an Co-Monomer, die im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht wurden, bestimmt (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Viskosität nach DIN 51366 der VE-Harze mit äquimolaren Co-Monomergehalten bei T=25°C sowie Molmassen und Viskosität der verschiedenen Co-Monomere bei T=20°C

| Co-Monomer | Harz-Viskosität | Co-Monomer | |
|------------|-----------------|--------------------------------|---------------------|
| | [mPa·s] | Viskosität bei 20°C [mPa·s] | Molmasse [g/mol] |
| STYROL | 722 | 0,7 | 104 |
| HEMA | 1527 | 5,0 | 130 |
| HPMA | 1325 | 6,2 | 144 |
| THFMA | 1625 | 3,0 | 170 |
| BDDMA | 750 | 4,9 | 226 |
| DEGDMA | 650 | 6,0 | 242 |
| PEG200DMA | 388 | 14,7 | 330 |
| TMPTMA | 1937 | 64 | 338 |

Die Dichtewerte der gelösten Harze und der ausgehärteten Harzformstoffe sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Es fällt auf, dass die Zunahme der Dichte des Formstoffe im Vergleich zum flüssigen Harz bei den styrolfreien Systemen höher ist als bei dem styrolhaltigen Harz. Für das BDDMA enthaltende Harz wurde die niedrigste Dichte im flüssigen Zustand und die höchste Dichteänderung festgestellt. Das styrolhaltige Harz ergab den Formstoff mit der geringsten Dichte.

Tabelle 4.2: Dichte ρ der hergestellten Harze und Formstoffe bei $T = 18,5 \text{ }^\circ\text{C}$

| Co-Monomer | $\rho(\text{Harz})$ | $\rho(\text{Formstoff})$ | $100 \cdot \frac{\rho(\text{Formstoff}) - \rho(\text{Harz})}{\rho(\text{Harz})}$ |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| | [g/cm³] | [g/cm³] | [%] |
| STYROL | 1,1041 | 1,1885 | 7,6 |
| HEMA | 1,1325 | 1,2327 | 8,8 |
| HPMA | 1,1210 | 1,2247 | 9,3 |
| THFMA | 1,1245 | 1,2196 | 8,6 |
| BDDMA | 1,0985 | 1,2090 | 10,1 |
| DEGDMA | 1,1276 | 1,2302 | 9,1 |
| PEG200DMA | 1,1269 | 1,2276 | 8,9 |
| TMPTMA | 1,1150 | 1,2087 | 8,4 |

4.1.2 Exothermer Temperaturverlauf während der Kalthärtung

Die Messung der Temperatur während der Kalthärtung ergab für die verschiedenen Harze sehr unterschiedliche Ergebnisse (Abb. 4.2, Tab 4.3). Am schnellsten beginnt die Reaktion beim styrolhaltigen Harz, etwa doppelt so schnell wie im Falle der mono- und bifunktionellen Methacrylate. Das styrolhaltige Harz hat auch den höchsten exothermen Peak. Die Härtingsreaktion des in TMPTMA gelösten Harzes beginnt erst nach der etwa vierfachen Zeit des styrolhaltigen Harzes und weist die niedrigste Peaktemperatur auf. Diese Beobachtungen sind zunächst überraschend und stehen im Widerspruch zu Messungen mit den reinen Lösemitteln [63]. Es wäre eigentlich eher zu erwarten, dass mit höherer Vinylfunktionalität der Monomere auch die Reaktivität zunimmt und dass mit steigendem Ethoxylierungsgrad aufgrund der ge-ringeren Anzahl von C=C-Doppelbindungen pro Masseneinheit zwar die Peaktemperatur abnimmt, nicht aber die Dauer bis zum Erreichen des exothermen Peaks. Es wurde jedoch für das in DEGDMA gelöste Harz eine deutlich kürzere Zeitspanne bis zum Erreichen der Peaktemperatur gemessen als für das PEG200DMA-Harz.

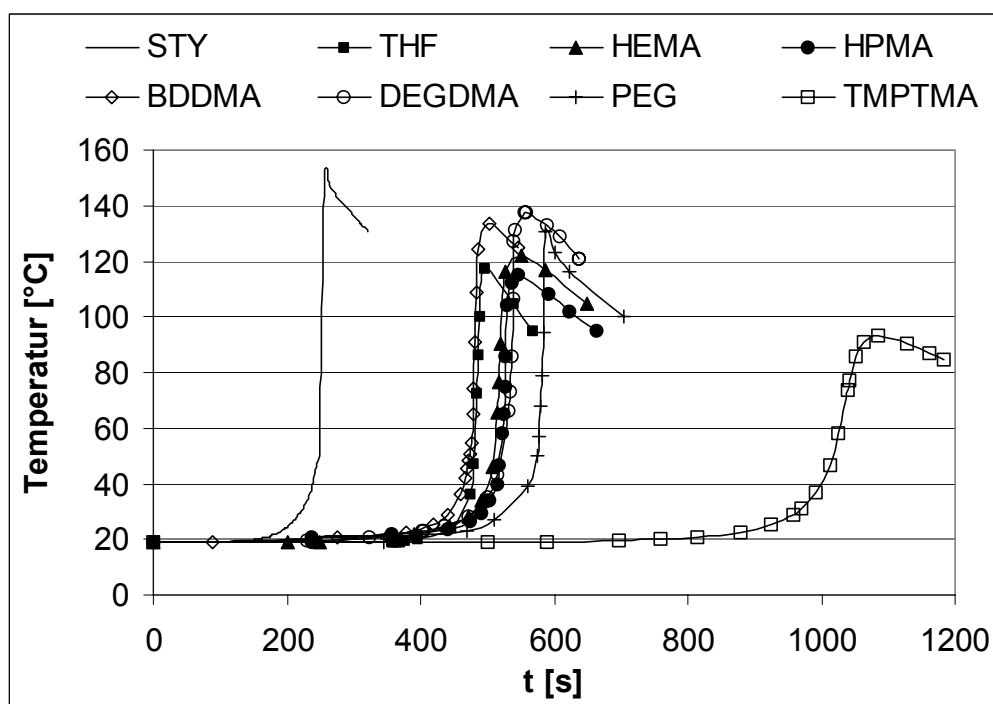


Abb. 4.2: Härtungstemperaturverläufe bei $T = 19,0^{\circ}\text{C}$ der VE-Harze mit äquimolaren Anteilen verschiedener Methacrylate (Härtung mit BPO/DHEPT)

Tabelle 4.3: Peaktemperaturen T_{Peak} , Zeit t_{Peak} bis zum Peak, Gelierzeiten t_{Gel} und Temperaturen beim Gelierbeginn

| Co-Monomer | T_{Peak} | t_{Peak} | t_{Gel} | T_{Gel} |
|------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | [°C] | [s] | [s] | [°C] |
| STYROL | 154 | 258 | 234 | 37 |
| HEMA | 122 | 560 | 498 | 37 |
| HPMA | 114 | 554 | 516 | 44 |
| THFMA | 116 | 506 | 472 | 35 |
| BDDMA | 132 | 512 | 460 | 36 |
| DEGDMA | 138 | 556 | 522 | 45 |
| PEG200DMA | 130 | 588 | 570 | 46 |
| TMPTMA | 93 | 1080 | 1006 | 44 |

Es wurde vermutet, dass die Formulierung des Härter die Reaktivität der Harze maßgeblich beeinflusst bzw., dass die Löslichkeit des Härter in den verschiedenen

Co-Monomeren unterschiedlich ist. Zur Beurteilung des Einflusses des Härterers wurden Messungen mit einer BPO-Emulsion H#1 (40% BPO-Gehalt) und mit einer BPO-Härterpaste H#2 (50% BPO-Gehalt) mit dem in PEG200DMA gelösten Harz durchgeführt (Abb. 4.3). Die auf die Harzmasse bezogene BPO-Menge war in beiden Fällen gleich. Weiterhin wurden Härtingsversuche mit dem Härter H#1 im Harzsystem VE/PEG200DMA durchgeführt, wobei die Härteremulsion mit Styrol im Verhältnis 10:2 (H#1+STY(c1)), bzw. 10:3 (H#1+STY(c2)) gemischt wurde. Die Temperaturkurven dieser Versuche sind in Abb. 4.3 enthalten.

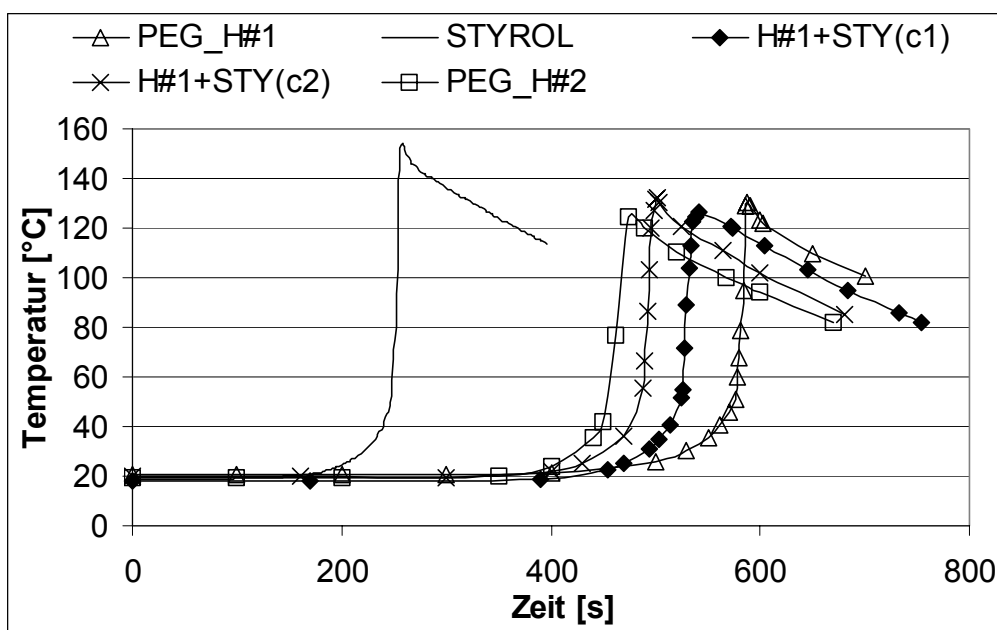


Abb. 4.3: Härtingstemperaturverläufe von VE-Harzen mit unterschiedlichen Co-Monomeren und verschiedener BPO-Härterssystemen

Die Zugabe von Styrol in die Härteremulsion bewirkte im Vergleich zum System VE/PEG200DMA/H#1 eine Verkürzung der Zeit bis zum Erreichen des Härtingspeaks von 8,5 % im Fall der 10:2-Härter/Styrol-Mischung und 14,5 % im Fall der 10:3-Mischung. Noch effektiver wirkte sich die Härterpaste H#2 aus. Es wurde eine um 20 % kürzere Zeit bis zum Härtingspeak gemessen. Die Peaktemperaturen unterschieden sich nur geringfügig. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Reaktivität bzw. die Zugänglichkeit von BPO in Härtern von der Art des Co-Monomers abhängig ist. Offenbar ist die Härteremulsion H#1 in Styrol besser löslich als in PEG200DMA. Bei der Härting des styrolhaltigen Harzes mit den beiden Härtern H#1 und H#2 (die auf die Harzmassen bezogenen BPO-Mengen waren

identisch) wurde eine gegenläufige Tendenz festgestellt (Abb. 4.4). Bei nahezu gleichen Peaktemperaturen war die Zeitspanne bis zum Erreichen des Härtungspeaks bei der Härtung mit H#1 um 27,5 % geringer als bei der Härtung mit H#2. Entweder ist die Löslichkeit des Härterers H#1 in Styrol deutlich höher als in PEG200DMA oder die phlegmatisierende bzw. inhibierende Wirkung von Bestandteilen des Härterers ist in verschiedenen Lösemitteln unterschiedlich stark ausgeprägt.

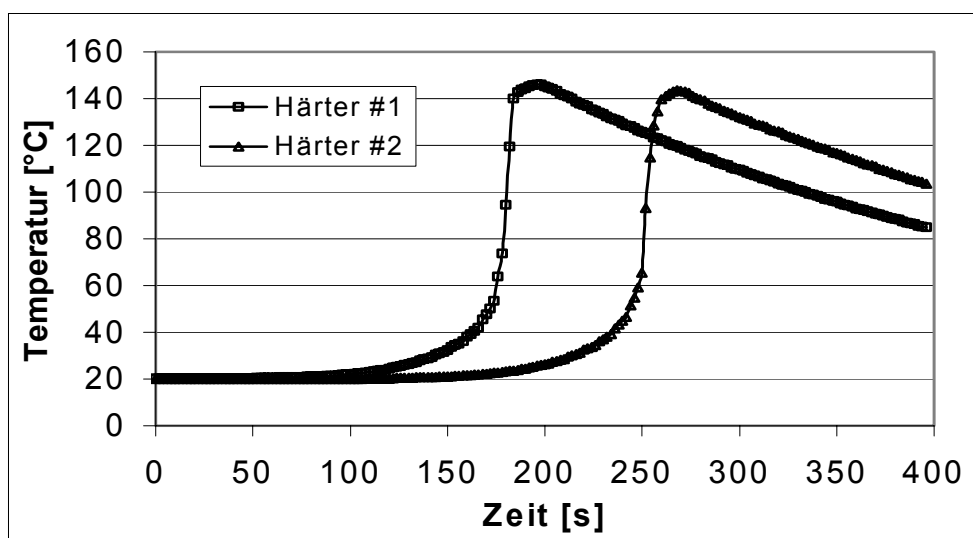


Abb. 4.4: Temperaturverläufe eines styrolhaltigen BIS-A-VE-Harzes während der Kalthärtung bei $T = 20^{\circ}\text{C}$ mit zwei verschiedenen BPO-Härtern

Der Einfluss der Härterauswahl auf die Reaktivität von Harz/Härtermischungen wird anhand der Ergebnisse einer Messreihe mit verschiedenen Härterpasten deutlich (Abb. 4.5). Untersucht wurde der Einfluss von Härterpasten mit 20 und 50 % BPO-Gehalt und verschiedenen Weichmacher- und Phlegmatisierungssystemen auf den Temperaturverlauf während der Kalthärtung eines VE-Harzes vom Bisphenol-A-Typ mit einem Co-Monomergehalt von 40 % HEMA. Die auf die Harzmasse bezogenen BPO-Mengen, die Mischdauer und die Temperatur der Harze vor dem Mischen waren jeweils gleich.

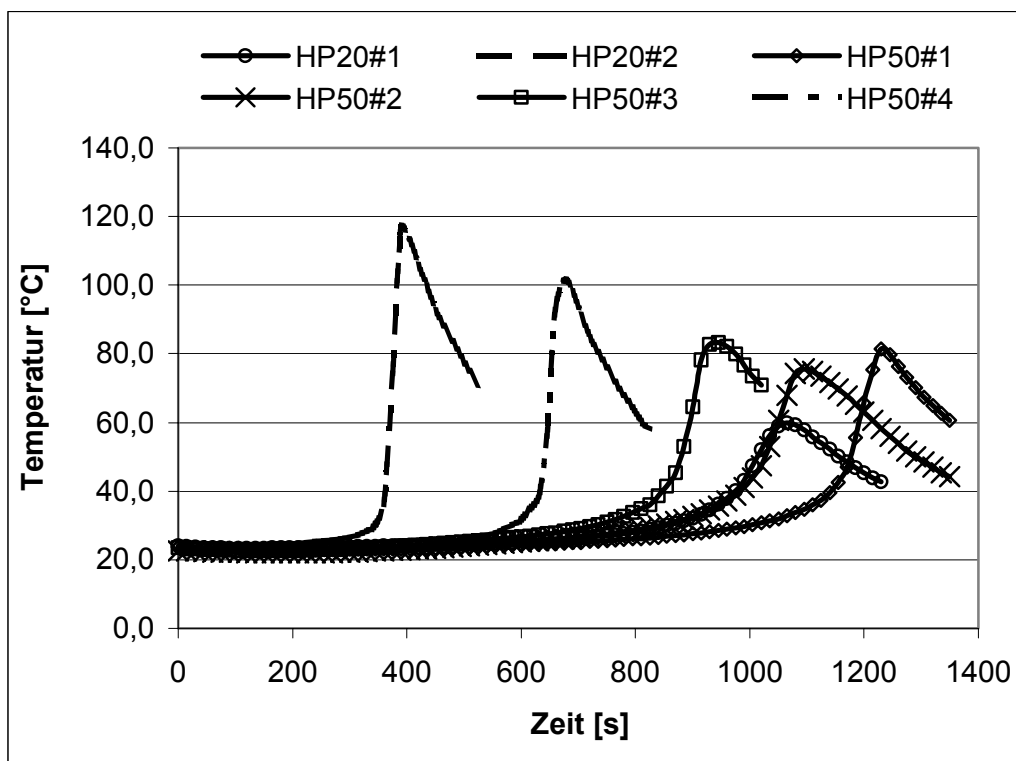


Abb. 4.5: Einfluss von verschiedenen Härterpasten auf die Reaktivität eines styrolfreien BIS-A-VE-Harzes (Co-Monomer: 40 % HEMA) bei der Kalt-härtung bei einer Raumtemperatur von 18,5 °C. BPO-Konzentrationen: 20 % für HP20#1 und HP20#2 und 50 % für HP50#1, HP50#2, HP50#3, HP50#4.

Es ist offensichtlich, dass sowohl die Zeit bis zum Beginn der Härtingsreaktion als auch die Peaktemperatur deutlich von der Wahl der Härterpaste abhängig sind.

4.1.3 Zug-, Druck- und Biegeeigenschaften

Ergebnisse der Zugversuche

Sämtliche der untersuchten VE-Harzformstoffe zeigen ein sprödes Verhalten mit hoher Steifigkeit und geringer Bruchdehnung von weniger als 2 %. Lediglich das PEG200DMA enthaltende Harz zeigt eine geringfügige Tendenz zur Duktilität bei vergleichsweise hoher Zugfestigkeit und relativ niedrigem E-Modul (s. Abb. 4.6).

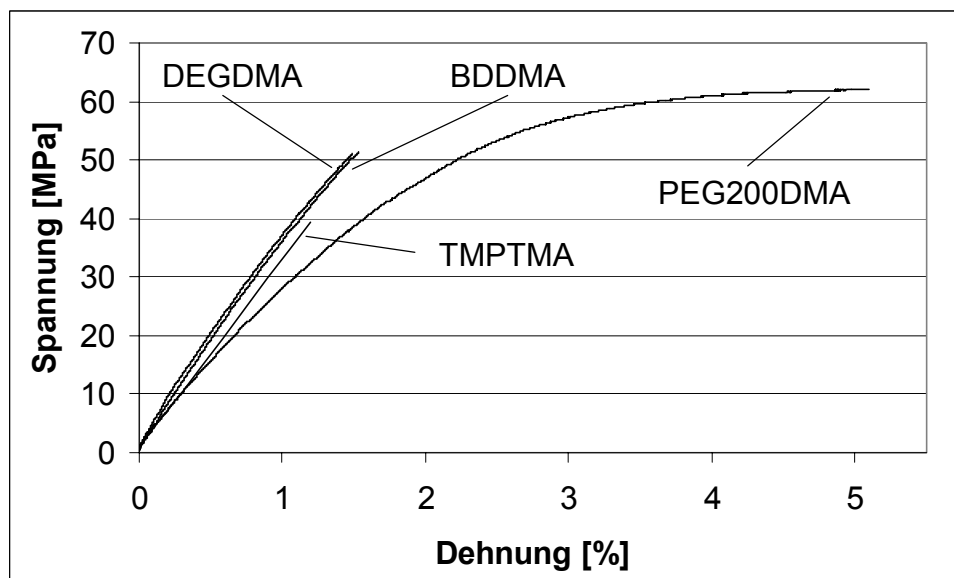
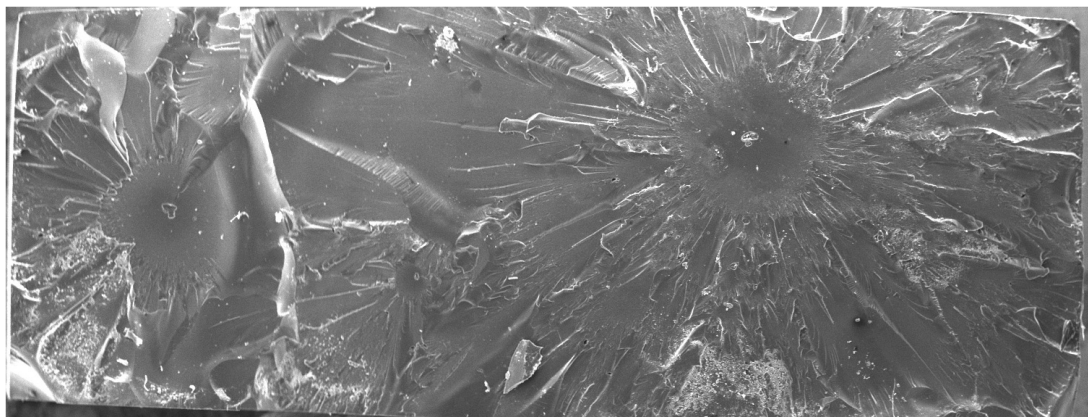


Abb. 4.6: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm der Harze mit bifunktionellen Co-Monomeren und des TMPTMA enthaltenden Harzes

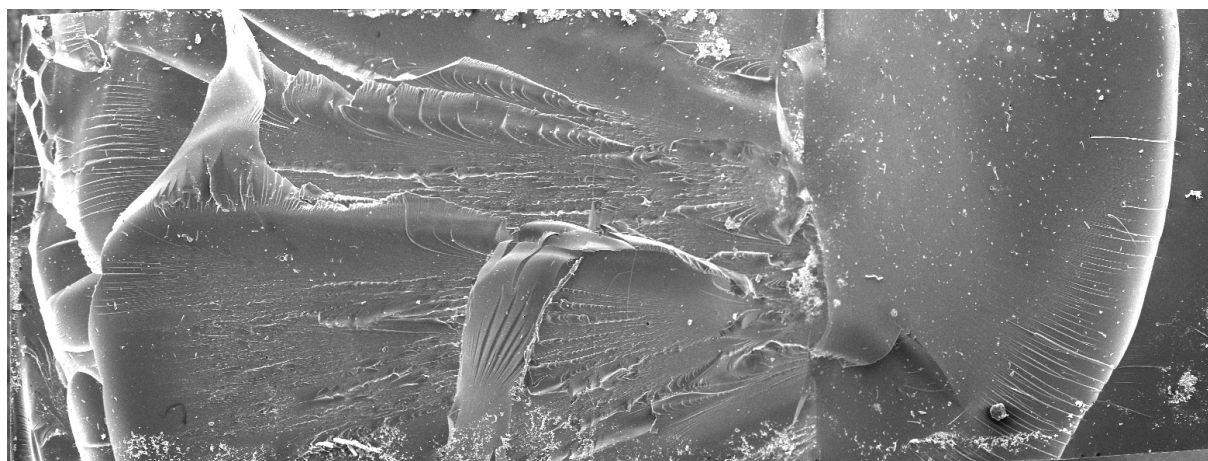
Beim Vergleich der Harze, die bifunktionelle Co-Monomere enthalten, fällt auf, dass die Werte der beiden Harze, die BDDMA bzw. DEGDMA enthalten, nahezu identisch sind. Eventuell ist dies auf die ähnlichen Molekularstrukturen der beiden Stoffe zurückzuführen, die sich lediglich durch eine zusätzliche Etherbindung im DEGDMA-Molekülstrang unterscheiden. Die Bruchflächen der beiden Formstoffe sind sich sehr ähnlich und lassen auf vergleichbare Versagensmechanismen schließen (Abb. 4.7). Die Bruchfläche des DEGDMA enthaltenden Formstoffes lässt mehrere Bruchspiegel im Inneren des Prüfkörpers erkennen, wobei derjenige in der rechten Bildhälfte am deutlichsten ausgeprägt ist. Offenbar wurde der Bruch durch geringfügige Fehlstellen im Material ausgelöst.



|-----| 1mm

Abb. 4.7: REM-Aufnahme der Bruchfläche des DEGDMAs enthaltenden Harzformstoffes in 15facher Vergrößerung

Mit PEG200DMA, dessen Ethoxylierungsgrad doppelt so hoch ist wie der von DEGDMAs, entsteht hingegen ein Formstoff mit einem deutlich niedrigeren E-Modul und einer mehr als doppelt so hohen Bruchdehnung, verglichen mit dem DEGDMAs enthaltenden Formstoff. Die Bruchfläche (Abb. 4.8) ist deutlich gröber als die der beiden anderen Formstoffe mit bifunktionellen Co-Monomeren. Nur am rechten Bildrand ist ein glatter, ebener Bereich zu erkennen. Weite Bereiche der Bruchfläche weisen eine mikrorauhe Struktur auf. Sowohl am linken als auch am rechten Rand der Probe sind Flusslinien zu erkennen, die nach außen hin zusammenlaufen. Dies deutet darauf hin, dass der Bruch in mehreren Richtungen und Ebenen erfolgte.



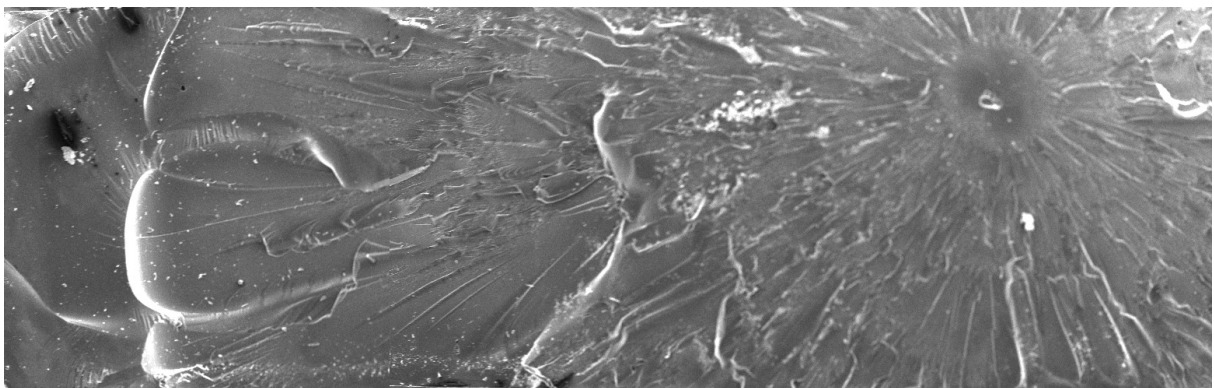
|-----| 1mm

Abb. 4.8: REM-Aufnahme der Bruchfläche des PEG200DMAs enthaltenden Harzformstoffes in 15facher Vergrößerung

Das Bruchbild korreliert sehr gut mit dem Kurvenverlauf im Spannungs/Dehnungs-Diagramm, das bereits erkennen lässt, dass die aufgenommene Bruchenergie deutlich höher ist als bei den anderen Materialien. Diese Versuchsergebnisse mit den Harzformstoffen zeigen prinzipiell den selben Trend wie die Untersuchungen mit den Homopolymerisaten der verschiedenen Methacrylate: Mit steigendem Molekulargewicht der Monomere und mit zunehmender Anzahl der Bindungen bzw. der Anzahl der Atome zwischen den beiden Doppelbindungen, nimmt die Bruchdehnung zu [63].

Das trifunktionelle Monomer TMPTMA bewirkt erwartungsgemäß einen Formstoff von deutlich geringerer Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Auch diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen aus Untersuchungen mit den Formstoffen der Polymethacrylate. Dort wurde festgestellt, dass mit zunehmender Funktionalität von Methacrylaten deren Bruchdehnung abnimmt. Die für das Homopolymerisat von TMPTMA ermittelte Bruchdehnung von nur 0,1 % [63] ist eventuell die Ursache für den im Vergleich zu den Formstoffen mit den bifunktionellen Co-Monomeren niedrigeren E-Modul von TMPTMA: Das trifunktionelle Co-Monomer führt möglicherweise zu einem extrem spröden Werkstoff mit einem sehr hohen Vernetzungsgrad und inneren Spannungen, infolge derer bereits durch geringe Kräfte Schädigungen entstehen, die zur Abnahme der Steifigkeit führen.

In Abbildung 4.9 ist zu erkennen, daß der Bruch von einer Luftblase im Inneren der Probe ausgelöst wurde.



|-----| 1mm

Abb. 4.9: REM-Aufnahme der Bruchfläche des TMPTMA enthaltenden Harzformstoffes in 15facher Vergrößerung

Die Bruchlinien verlaufen vom Bruchspiegel aus in einer Ebene bis etwa zur Probenmitte und zu den Rändern. Die ebenen Bereiche im linken Bildbereich lassen keine Mikrorauigkeit erkennen. Dies deutet, wie auch die vielen kleinen Bruchstücke, die in der linken Bildhälfte zu sehen sind, auf ein sehr sprödes Materialverhalten hin. Dieser Befund deckt sich mit der niedrigeren Festigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zu den Harzen mit den bifunktionellen Co-Monomeren.

Bei den Formstoffen mit den monofunktionellen Co-Monomeren fällt auf, dass mit THFFMA nahezu die gleichen Eigenschaften wie mit Styrol erzielt wurden. Die Kurven im Spannungs/Dehnungsdiagramm sind leicht gekrümmt (Abb. 4.10). Diese beiden Formstoffe weisen nach dem PEG200DMA enthaltenden System die höchsten Bruchdehnungen auf. Die Bruchflächen der vier Materialien sind sich ähnlich und durch ausgeprägte, weiße Strukturen gekennzeichnet. Sie sind deutlich gröber als die der Harze mit den bi- und trifunktionellen Co-Monomeren. Glatte Bereiche sind nicht zu erkennen.

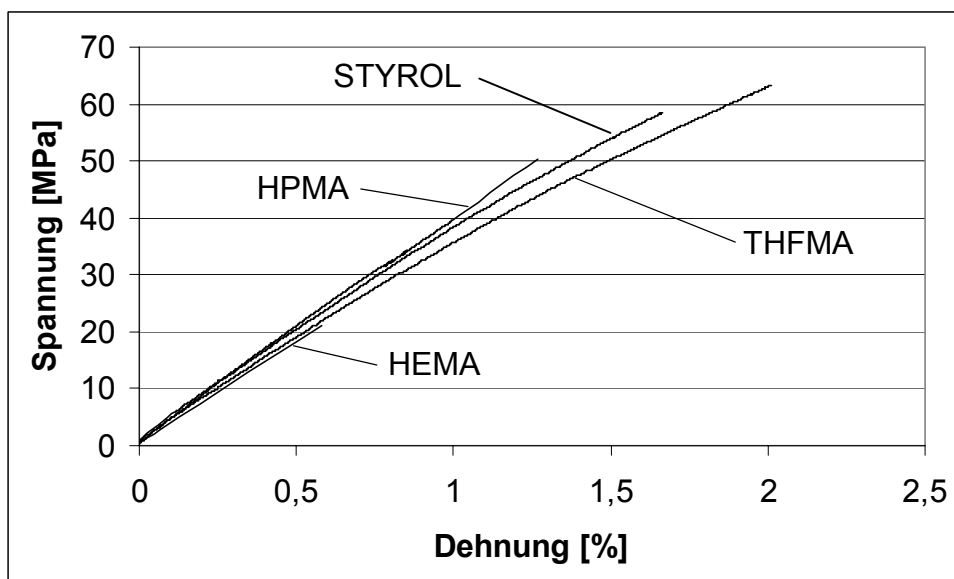
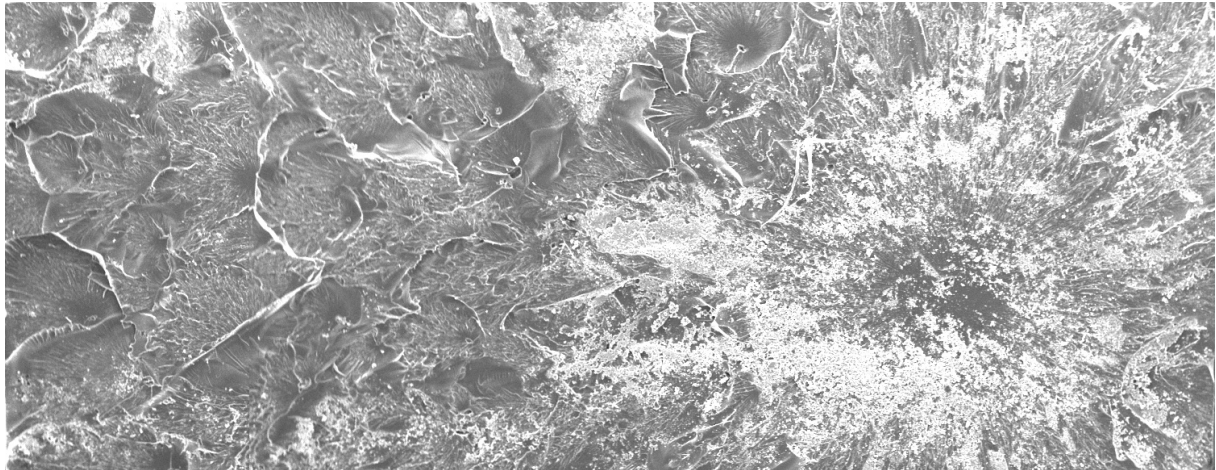


Abb. 4.10: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm der Harze mit monofunktionellen Co-Monomeren

Auf der Bruchfläche des styrolhaltigen Formstoffes (Abb. 4.11) sind die weissen Bereiche am weitesten verbreitet. Die Struktur der rechten Bildhälfte lässt einen ausgeprägten Bruchspiegel vermuten. Am oberen Bildrand ist ein weiterer,

geringfügig ausgeprägter Bruchspiegel zu erkennen, in dessen Mitte sich eine kleine Luftblase befindet. Die linke Bildhälfte zeigt eine unregelmässige Struktur mit mehreren sogenannten Subbruchspiegeln. Diese lassen darauf schliessen, dass der Bruch von mehreren Störstellen im Inneren ausging.

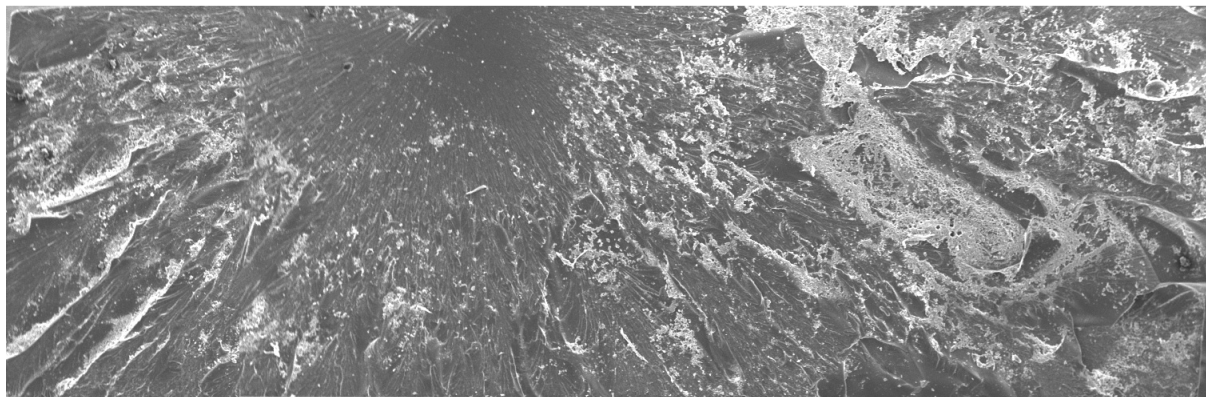


-----| 1mm

Abb. 4.11: REM-Aufnahme der Bruchfläche des Styrol enthaltenden Harzformstoffes in 15facher Vergrößerung

Mit HPMA wurde der höchste E-Modul sämtlicher untersuchter Materialien erzielt, mit HEMA die geringste Bruchdehnung und Zugfestigkeit. Bis zum Bruch verlaufen die Kurven im Spannungs/Dehnungs-Diagramm nahezu linear (s. Abb. 4.10). Die Bruchflächen dieser beiden Materialien sind ähnlich. In beiden Fällen ist ein Bruchspiegel zu erkennen, von dem der Bruch ausging. Die restliche Fläche ist größtenteils von einer feinen Struktur und besonders im Falle von HPMA durch weiße Bereiche gekennzeichnet (Abb. 4.12). Subbruchspiegel, die auf Sekundärbrüche hindeuten könnten, sind nicht auszumachen. Die relativ niedrige Vergrößerung lässt gut erkennen, dass die Bruchlinien nahezu ohne Umlenkungen oder Unterbrechungen bis zu den Rändern der Probe verlaufen.

Im Falle der HEMA enthaltenden Probe ist der glatte Bereich des Bruchspiegels stärker ausgeprägt als bei dem HPMA enthaltenden Material. Dieser Befund stimmt mit den niedrigen Bruchdehnungswerten und der geringen Zugfestigkeit des HEMA-Harzes überein.



I-----I 1mm

Abb. 4.12: REM-Aufnahme der Bruchfläche der HPMA enthaltenden Harzformstoffes in 15facher Vergrößerung

Allgemein unterscheiden sich die Bruchflächen der Formstoffe, die monofunktionelle Co-Monomere enthalten, durch eine deutlich erkennbare Feinstruktur und mehr oder weniger ausgeprägte weiße Bereiche von den Materialien mit den höherfunktionellen Co-Monomeren. Diese weisen hingegen Bruchflächen mit ausgeprägten glatten Bereichen auf (mit Ausnahme des PEG200DMA enthaltenden Materials). Bei den weißen Strukturen handelt es sich möglicherweise um fibrillenartige, größtenteils aus Co-Monomeren bestehenden Harzsegmenten von relativ geringer Vernetzungsdichte (ähnlich wie bei Thermoplasten), die während des Materialversagens als Zipfel aus der Bruchfläche herausgezogen wurden.

Insgesamt lassen die Aufnahmen aller Formstoffe, mit Ausnahme des PEG200DMA enthaltenden Harzes, nur geringe Materialdeformationen erkennen. Die fraktographischen Befunde korrelieren in so fern mit den niedrigen Bruchdehnungswerten aus dem Zugversuch. Das Verhältnis von Zugfestigkeit zu E-Modul liegt im Bereich von 0,006 bis 0,0200 (s. Tabelle 4.4). Der Wert des idealen Feststoffes hingegen liegt bei etwa 0,06. Es kommt zum Bruch, bevor sich das Material plastisch verformen kann. In Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass die Formstoffe mit niedriger Bruchdehnung bis zum Versagen dem Hookeschen Gesetz folgen und dass die Formstoffe mit höheren Bruchdehnungen sich zunehmend vom linearen Verlauf entfernen.

Diese Ergebnisse sind sowohl für styrolhaltige [75] als auch styrolfreie [28], unverstärkte VE-Harzformstoffe gültig.

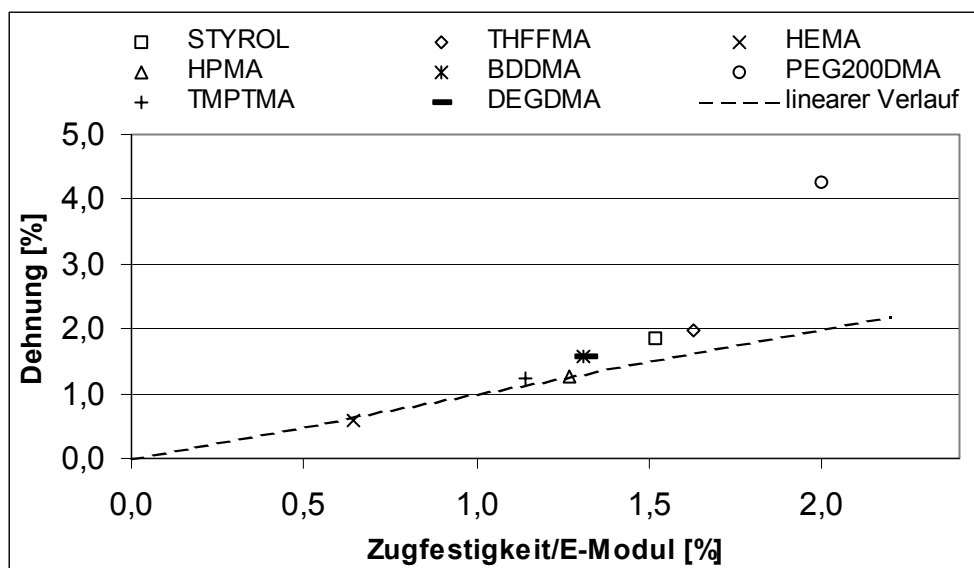


Abb. 4.13: Bruchdehnung der untersuchten Formstoffe über dem prozentualen Verhältnis der Zugfestigkeit zum E-Modul. Die Gerade beschreibt den linearen Zusammenhang $\sigma = \varepsilon \cdot E$.

Die Zugeigenschaften aller geprüften Materialien sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Die Formstoffe der Harze, die Styrol, HPMA, THFFMA, BDDMA bzw. DEGDMA enthalten, weisen im Vergleich zu anderen styrolhaltigen und styrolfreien VE-Harzen höhere E-Modulwerte und deutlich geringere Bruchdehnungen auf. Die Zugfestigkeitswerte betragen 65 bis 85 % der Werte anderer VE-Harzsysteme [28, 35].

BDDMA und DEGDMA als Co-Monomer ergaben Formstoffe mit nahezu identischen Zugeigenschaften. Das PEG200DMA enthaltende Harz ist durch einen vergleichsweise niedrigen E-Modul und relativ hohe Werte für Zugfestigkeit und Bruchdehnung gekennzeichnet. Die Co-Monomere HEMA und TMPTMA ergeben die Formstoffe mit den niedrigsten Festigkeits- und Bruchdehnungswerten bei üblichen Werten für den E-Modul.

Tabelle 4.4: Zugeigenschaften nach EN ISO 527 für die VE-Harze äquimolarer Molanteile an Co-Monomer. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

| Co-Monomer | E-Modul | Zugfestigkeit | Bruchdehnung | <u>Zugfestigkeit</u> E-Modul |
|------------------------|----------------------|----------------------|--------------|---------------------------------|
| | [N/mm ²] | [N/mm ²] | [%] | [-] |
| Monofunktionell | | | | |
| STYROL | 3969 (163,8) | 63 (5,8) | 1,9 (0,2) | 0,015 |
| HEMA | 3687 (326,3) | 24 (3,5) | 0,6 (0,1) | 0,006 |
| HPMA | 4280 (129,5) | 54 (5,6) | 1,3 (0,0) | 0,013 |
| THFMA | 3926 (192,1) | 64 (4,9) | 2,0 (0,2) | 0,016 |
| Bifunktionell | | | | |
| BDDMA | 3904 (194,8) | 51 (4,7) | 1,6 (0,2) | 0,013 |
| DEGDMA | 3910 (172,1) | 51 (2,9) | 1,6 (0,2) | 0,013 |
| PEG200DMA | 3060 (69,9) | 61 (0,8) | 4,3 (0,8) | 0,020 |
| Trifunktionell | | | | |
| TMPTMA | 3457 (51,3) | 39 (1,0) | 1,2 (0,0) | 0,011 |

Biege- und Druckeigenschaften

Aufgrund der besonders hohen Kerbanfälligkeit von Zugprüfkörpern aus spröden Harzformstoffen wurden zur mechanischen Charakterisierung auch die Biege- und Druckeigenschaften der untersuchten Materialien bestimmt.

Die Ergebnisse der Biegeversuche lassen tendenziell den gleichen Trend erkennen wie beim Zugversuch: Die Harze, die HEMA und TMPTMA enthalten, weisen deutlich geringere Bruchdehnungen bei zugleich niedrigeren Biegemodulwerten auf. Das Harz mit PEG200DMA als Co-Monomer ist gekennzeichnet durch einen vergleichsweise niedrigen E-Modul, relativ hohe Biegefestigkeit und durch die höchste Bruch-

dehnung aller betrachteten Systeme (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Biegeeigenschaften nach EN ISO 14125 der VE-Harze äquimolarer Molanteile an Co-Monomeren. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

| Co-Monomer | E-Modul | Biegefestigkeit | Bruchdehnung |
|------------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| | [N/mm ²] | [N/mm ²] | [%] |
| monofunktionell | | | |
| STYROL | 3606 (291,3) | 97 (5,1) | 2,6 (0,1) |
| HEMA | 3707 (402,8) | 61 (0,3) | 1,7 (0,2) |
| HPMA | 4078 (111,7) | 115 (12,5) | 2,9 (0,4) |
| THFMA | 4198 (284,0) | 99 (15,8) | 2,4 (0,3) |
| bifunktionell | | | |
| BDDMA | 3858 (42,2) | 124 (3,9) | 3,6 (0,1) |
| DEGDMA | 3890 (55,9) | 123 (27,2) | 3,5 (1,1) |
| PEG200DMA | 2705 (121,9) | 106 (2,3) | 6,1 (0,9) |
| trifunktionell | | | |
| TMPTMA | 3648 (163,8) | 53 (5,2) | 1,5 (0,2) |

Insgesamt fällt auf, dass das HPMA enthaltende Harz, wie auch im Zugversuch, einen sehr hohen E-Modul aufweist (nur das Material mit THFMA weist einen ähnlich hohen Wert auf, allerdings bei geringerer Festigkeit) und dass die Eigenschaften der BDDMA und DEGDMA enthaltenden Harze wiederum vergleichbar sind.

Mit Ausnahme des PEG200DMA enthaltenden Harzes liegen die ermittelten Biegemodulwerte der Harze in der Größenordnung von handelsüblichen, styrolhaltigen Novolak-VE-Harzen [35].

In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse der Druckversuche zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Druckeigenschaften der VE-Harze äquimolarer Anteile an Co-Monomeren. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

| Co-Monomer | E-Modul | Druckfestigkeit | Bruchdehnung |
|------------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| | [N/mm ²] | [N/mm ²] | [%] |
| monofunktionell | | | |
| STYROL | 2215 (45,7) | 141,15 (5,7) | 9,3 (0,7) |
| HEMA | 2004 (153,1) | 144,90 (10,5) | 8,9 (0,9) |
| HPMA | 2296 (122,0) | 164,08 (2,2) | 10,6 (0,5) |
| THFMA | 1877 (47,0) | 124,00 (5,7) | 8,6 (0,7) |
| bifunktionell | | | |
| BDDMA | 2081 (52,2) | 151,70 (4,7) | 15,4 (1,8) |
| DEGDMA | 1915 (128,3) | 160,40 (5,7) | 19,1 (1,8) |
| PEG200DMA | 1907 (62,9) | 147,52 (6,7) | 24,6 (1,3) |
| trifunktionell | | | |
| TMPTMA | 1917 (88,6) | 118,90 (8,9) | 12,6 (3,5) |

Für das HPMA enthaltende Harz wurden bezüglich E-Modul und Druckfestigkeit die höchsten Werte ermittelt. Lediglich die Co-Monomere BDDMA und DEGDMA ergaben vergleichbare Werte, allerdings bei 1,5- bis 2-facher Stauchung. Wie auch im Zug- und Biegeversuch zeichnet sich das PEG200DMA enthaltende Harz durch die höchste Dehnung und einen relativ niedrigen E-Modul bei zugleich relativ hoher Festigkeit aus.

4. 1. 3. 1 Fazit

Durch Verwendung verschiedener Methacrylate als Co-Monomer für ein Bisphenol-A VE-Harz lassen sich die Zug-, Druck- und Biegeeigenschaften der ausgehärteten Formstoffe in einem relativ weiten Bereich variieren. In allen drei Belastungsfällen

weist das HPMA enthaltende Harz eine besonders hohe Steifigkeit auf. Die hohe Biege- und vor allem Druckfestigkeit dieses Systems lässt vermuten, dass die vergleichsweise niedrigere Zugfestigkeit auf die hohe Kerbanfälligkeit von Zugproben aus spröden Formstoffen zurückzuführen ist. Offenbar versagten die Zugprüfkörper infolge geringfügiger Defekte, die während der Herstellung oder Bearbeitung entstanden. Die ermittelten Eigenschaften des HPMA/VE-Harzes sind mit denen der Harze mit den bifunktionellen Co-Monomeren BDDMA und DEGDMA vergleichbar.

4.1.4 Differenzkalorimetrie

Mittels DSC-Analysen wurden folgende Eigenschaften der ausgewählten Co-Monomere und der formulierten VE-Harze beurteilt:

- Die Reaktivität, bzw. das Bestreben in Gegenwart freier BPO-Radikale eine Vernetzungsreaktion einzugehen
- Die Abhängigkeit der Reaktivität von der Umgebungstemperatur.
- Die Gesamtvernetzungsenthalpie (GVE)
- Glasübergangsstufen der zur Herstellung von Prüfkörpern nachgehärteten Harzformstoffe

Untersuchungen mit gelösten VE-Harzen

Die verschiedenen Harze wurden mit 2 % (bezogen auf die Harzmasse) BPO Härter H#1 vermischt und in der DSC-Messzelle thermisch gehärtet. In Tabelle 4.7 sind die bei einer Heizrate von 15 K/min ermittelten Gesamtvernetzungsenthalpien GVE und die charakteristischen Größen des Temperaturpeaks, die Peak-Anfangs- und die Maximumtemperaturen (T_i , bzw T_p) enthalten [2, 70].

Tabelle 4.7: Gesamtvernetzungsenthalpien (GVE), Peak-Anfangs- (T_i) und Maximumtemperaturen (T_p) mittels DSC (Heizrate: 15 K/min)

| Co-Monomer | T_i [°C] | T_p [°C] | GVE [J/g] |
|------------|------------|------------|-----------|
| Styrol | 95,2 | 109,8 | 267,6 |
| HEMA | 87,0 | 109,0 | 212,1 |
| HPMA | 92,0 | 103,3 | 201,5 |
| THFMA | 93,0 | 106,1 | 215,2 |
| BDDMA | 92,1 | 112,4 | 264,1 |
| DEGDMA | 96,6 | 110,3 | 253,0 |
| PEG200DMA | 90,7 | 105,2 | 229,3 |
| TMPTMA | 87,6 | 106,7 | 236,8 |

Die insgesamt höchste GVE wurde für das styrolhaltige Harz ermittelt. Die Werte der anderen Harze mit monofunktionellen Co-Monomeren sind miteinander vergleichbar und insgesamt niedriger als die Enthalpien der Harze mit den bifunktionellen Co-Monomeren, bzw. mit TMPTMA.

In den Abbildungen 4.14 und 4.15 sind die bei verschiedenen Heizraten ermittelten T_i - und T_p -Werte der untersuchten Materialien aufgetragen.

Erwartungsgemäß steigen die Temperaturen mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit. Die Werte lassen auf tendenzielle Unterschiede der verschiedenen Materialien hinsichtlich der Reaktivität schliessen. Dabei fällt auf, dass das styrolhaltige Harz bei den höheren Heizraten aus diesem Trend ausbricht und die T_i - und T_p -Werte relativ stark ansteigen. Ähnliches Verhalten ist bei dem TMPTMA enthaltenden Harz zu beobachten. Allerdings liegen hier die Werte bei 10 K/min und 15 K/min eng bei einander, wie auch bei allen anderen Harzen mit Ausnahme des styrolhaltigen Harzes. Bei einer Heizrate von 15 K/min setzt die Vernetzungsreaktion am schnellsten bei den HEMA, bzw. TMPTMA enthaltenden Harzen ein.

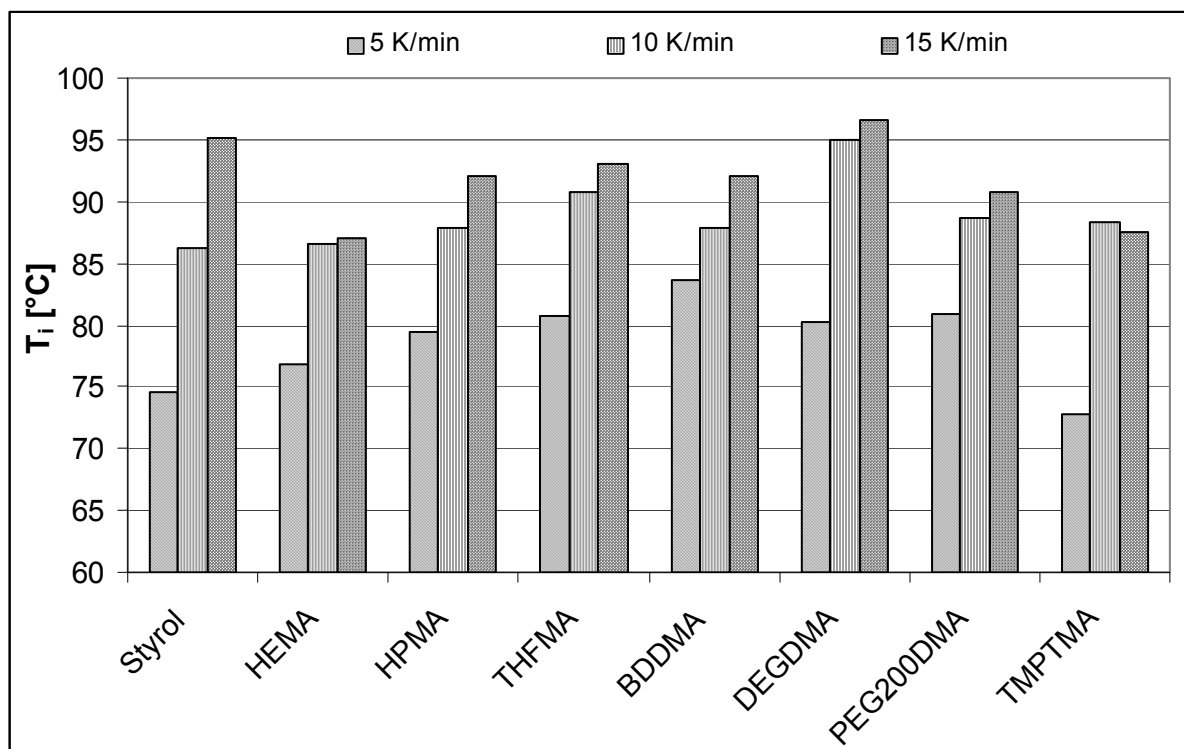


Abb. 4.14: Mittels DSC ermittelte Peak-Anfangstemperaturen T_i der untersuchten Materialien bei verschiedenen Aufheizraten

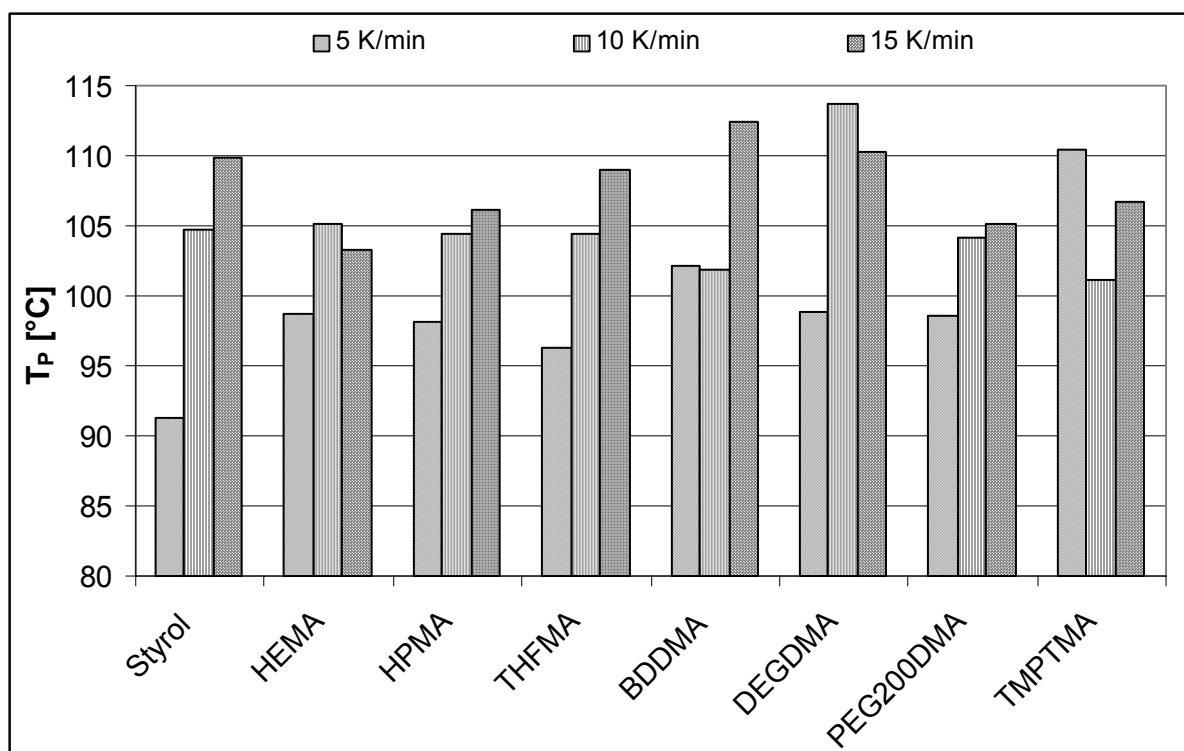


Abb. 4.15: Peak-Maximumtemperaturen T_p der untersuchten Materialien bei verschiedenen Aufheizraten

Das styrolhaltige Harz weist bei 5 K/min den niedrigsten T_P -Wert auf, und bei den höheren Heizraten steigen die Werte vergleichsweise stark an. Den höchsten T_P -Wert bei dieser Heizrate weist das Harz mit TMPTMA als Co-Monomer auf.

Anhand der Versuchsergebnisse wurde kein systematischer Trend für die Reaktivität aller untersuchten Harze abgeleitet. Die ermittelten T_i - und T_P -Werte korrelieren nicht mit den Ergebnissen der Härtungstemperaturverläufe. Dort wies das TMPTMA enthaltende Harz die vergleichsweise geringste Reaktivität auf. Auch die dabei gemessene Reaktionszeit des styrolhaltigen Harzes steht nicht mit den mittels dynamischer DSC-Messungen ermittelten Werten in Einklang.

Es wurden weiterhin isotherme Messungen mit den gleichen Harz/BPO-Mischungen bei 80°C durchgeführt und die Vernetzungsenthalpien GVE_{iso} sowie die Zeiten t_i und t_P bis zum Reaktionsbeginn bzw. bis zum Erreichen des Temperaturpeaks ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 enthalten.

Tabelle 4.8: Zeit bis zum Reaktionsbeginn (t_i), Zeit bis zum Erreichen des Temperaturmaximums (t_P) und Vernetzungsenthalpie GVE_{iso} aus isothermen DSC-Messungen bei 80 °C

| Co-Monomer | t_i [min] | t_P [min] | GVE_{iso} [J/g] |
|------------|-------------|-------------|-------------------|
| Styrol | 1,8 | 5,0 | 151,3 |
| HEMA | 6,9 | 12,3 | n. b. |
| HPMA | 8,0 | 13,5 | n. b. |
| THFMA | 7,2 | 10,0 | 45,4 |
| BDDMA | 5,9 | 8,0 | 66,4 |
| DEGDMA | 7,0 | 9,5 | 61,1 |
| PEG200DMA | 6,0 | 8,0 | 80,4 |
| TMPTMA | 6,2 | 8,9 | 48 |

Wie bei den Messungen des Härtungstemperaturverlaufs mit vorbeschleunigten Harzen besteht ein großer Unterschied zwischen dem styrolhaltigen Harz und den styrolfreien. Die Reaktionszeiten sind deutlich geringer und die Vernetzungsenthalpie deutlich höher. Es ist bekannt, dass bei Styrol eine thermische Polymerisationsauslösung grundsätzlich möglich ist. Bei Methacrylverbindungen hingegen werden

spontan auftretende Reaktionen eher auf Verunreinigungen zurückgeführt [20]. Möglicherweise wurde also die Vernetzungsreaktion beim styrolhaltigen Harz von zwei Mechanismen ausgelöst, setzte deshalb so viel früher ein und führte zu einem höheren Vernetzungsgrad. Durch diese Überlegungen können auch die Ergebnisse der dynamischen Messungen erklärt werden: Bei niedrigen Heizraten befindet sich das System Styrol/BPO näher am thermischen und chemischen Gleichgewicht und die Reaktion wird durch die Wärmezufuhr gestartet oder beschleunigt, noch bevor es zum Zerfall vieler Peroxidmoleküle kommt. Bei höheren Heizraten wird die Polymerisation wie bei den styrolfreien Harzen alleine durch die plötzlich entstehenden Peroxidradikale ausgelöst und die charakteristischen Reaktionszeiten gleichen sich den Werten der anderen Materialien an. Theoretisch könnte auch die bessere Löslichkeit des Härter im styrolhaltigen Harz die Ursache für die höhere Reaktivität sein: die Peroxid-moleküle sind homogener verteilt und „frei zugänglich“.

Da bei vielen Anwendungen, wie auch bei Verbunddübeln, die Harze kalthärtend verarbeitet werden und auch bei tieferen Umgebungstemperaturen bestimmte Verarbeitungszeiten nicht überschritten werden dürfen, wurden isotherme DSC-Messungen mit beschleunigten Harzen durchgeführt. Als Beschleuniger wurde DHEPT gewählt. Als Härter wurde die gleiche BPO-Emulsion wie bei den vorherigen Versuchen verwendet (Härter H#1). Die Konzentrationen an Härter betrug 5 % bezogen auf die Harzmasse bzw. 0,5 % Beschleuniger. Um den Beginn der Reaktion vor dem Start der DSC-Messung zu verhindern, wurde mit TBC als Inhibitor die erforderliche Gelierzeit eingestellt. Die Ergebnisse der Härtungsversuche bei +10 °C sind in Tabelle 4.9 dargestellt.

Die längste Zeit bis zum Reaktionsbeginn und zugleich die niedrigste Vernetzungsenthalpie wurde beim TMPTMA enthaltenden Harz gemessen. Die HEMA und HPMA enthaltenden Harze reagierten schneller als das styrolhaltige System, allerdings erreichten sie das Temperaturmaximum wesentlich später. Insgesamt reagierten die Harze mit den monofunktionellen Co-Monomeren schneller als die mit den höherfunktionellen und erreichten höhere Umsätze.

Tabelle 4.9: Zeit bis zum Reaktionsbeginn (t_i), Zeit bis zum Erreichen des Temperaturmaximums (t_p) und Vernetzungsenthalpie GVE_{iso} bei $T=10\text{ °C}$

| Co-Monomer | t_i [°C] | t_p [°C] | GVE_{iso} [J/g] |
|------------|------------|------------|-------------------|
| Styrol | 2,5 | 11,0 | 115,7 |
| HEMA | 1,8 | 18,2 | 98,5 |
| HPMA | 1,5 | 18,5 | 85,3 |
| THFMA | 5,0 | 17,5 | 101,3 |
| BDDMA | 4,5 | 14,1 | 66,4 |
| DEGDMA | 7,2 | 17,0 | 112,4 |
| PEG200DMA | 5,2 | 13,5 | 49,8 |
| TMPTMA | 10,5 | 37 | 20,4 |

Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass bei tieferen Temperaturen die höhermolekularen Co-Monomere aufgrund der längeren Molekülketten von geringerer Mobilität und deshalb weniger reaktiv sind. Diese Annahme wird besonders durch die vergleichsweise hohen t_i - und t_p - Werte des Harzes mit dem verzweigten, hochmolekularen TMPTMA als Co-Monomer bestätigt.

Untersuchungen mit Co-Monomeren

Wie mit den hergestellten Harzlösungen wurden die verschiedenen Co-Monomere mit dem Härter H#1 (2 % BPO-Emulsion bezogen auf die Harzmasse) vermischt und in einer DSC-Messzelle bei einer Heizrate von 15 K/min thermisch gehärtet. In Tabelle 4.10 sind die Peak-Anfangs- (T_i) und Maximumtemperaturen (T_p) sowie die Zeiten t_{Start} bis zum Reaktionsbeginn zusammengestellt.

Sowohl die T_i - als auch die T_p -Werte lassen deutlich erkennen, dass Styrol nicht am schnellsten reagiert. Dieses Ergebnis legt nahe, dass manche der Methacrylate bei höheren Temperaturen in Gegenwart freier BPO-Radikale reaktionsfreudiger sind. Die Peak-Anfangstemperaturen lassen die gleiche Tendenz erkennen wie bei den DSC-Untersuchungen mit den verschiedenen Harzlösungen.

Tabelle 4.10: Peak-Anfangs- (T_i) und Maximumtemperaturen (T_p) und Zeit t_{start} bis zum Reaktionsbeginn aus DSC-Messungen mit einer Heizrate von 15 K/min

| Monomer | T_i [°C] | T_p [°C] | t_{start} [min] |
|-----------|------------|------------|--------------------------|
| STYROL | 79 | 133 | 6,5 |
| HEMA | 69 | 121 | 6,0 |
| HPMA | 72 | 126 | 6,2 |
| THFMA | 90 | 131 | 7,2 |
| DEGDMA | 88 | 110 | 7,0 |
| BDDMA | 75 | 102 | 6,3 |
| PEG200DMA | 70 | 95 | 6,0 |
| TMPTMA | 74 | 95 | 6,3 |

Untersuchungen mit den gehärteten VE-Harzformstoffen

In allen untersuchten Harzformstoffen wurden bei den DSC-Messungen zwei Glasübergangsstufen gefunden, die je nach Material mehr oder weniger deutlich ausgeprägt waren. Die 2. Stufe war bei manchen Messungen nur sehr schwach ausgebildet und schlecht zu erkennen. Zur Beurteilung der Materialeigenschaften sollten deshalb eher die mittels DMTA ermittelten T_g -Werte herangezogen werden. Die Messergebnisse von DSC-Messungen mit einer Heizrate von 15 K/min sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt.

Die Existenz zweier T_g -Stufen in homogen vernetzten Polymersystemen wird bisweilen auf zwei weitestgehend voneinander unabhängige Effekte zurückgeführt: Zum einen auf lokale Unterschiede in der Netzwerkdicke, die unabhängig von der Art der Reaktionspartner sind und zum anderen auf den sogenannten Co-Polymer-Effekt, der von der chemischen Struktur des Co-Monomers bestimmt wird [77]. Auf alle Fälle lassen die beiden T_g -Stufen auf eine mehr oder weniger inhomogene Struktur schließen, sei dies nun auf ein zweiphasiges System zurückzuführen oder lediglich auf Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzungen im Formstoff. Zwischen den beiden T_g -Stufen war nur beim HEMA-haltigen Material ein geringer Nachvernetzungspeak zu erkennen.

Tabelle 4.11: Glasübergangstemperaturen T_g der untersuchten VE-Harzformstoffe nach zweistündiger Nachhärtung bei 155 °C

| Co-Monomer | 1. T_g - Stufe | 2. T_g - Stufe |
|------------|------------------|------------------|
| | T_g [°C] | |
| Styrol | 66 | 150 |
| HEMA | 57 | 120 |
| HPMA | 64 | 123 |
| THFMA | 64 | 112 |
| BDDMA | 57 | 121 |
| DEGDMA | 58 | 122 |
| PEG200DMA | 53 | 115 |
| TMPTMA | 44 | 136 |

4. 1. 5 Thermogravimetrie TG

Zur Beurteilung der thermischen Beständigkeit der hergestellten Harzformstoffe wurden Proben von jeweils ca. 12 mg mittels TG verascht. Wie in Abb. 4.16 zu erkennen ist, setzt die Massenabnahme der untersuchten Harzformstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Die jeweils höchsten Temperaturen wurden beim styrolhaltigen Harz gemessen. Auffällig ist der Kurvenverlauf beim TMPTMA enthaltenden Material. Nach anfänglichem flachen Verlauf ist bei ca. 270 °C ein Knick zu erkennen. Danach verläuft die Kurve nahezu linear bis ca. 375 °C, wonach sie schließlich steil abfällt. Die Temperaturen T ($\Delta m_{\max}=1\%$), bzw. T ($\Delta m_{\max}=10\%$) bei der die Massenabnahme 1 %, bzw. 10 % sowie das Peakmaximum T_P der differentiellen, sogenannten DTG-Kurve [70], wurden zur Charakterisierung der thermischen Beständigkeit der Formstoffe in Tabelle 4.12 zusammengestellt.

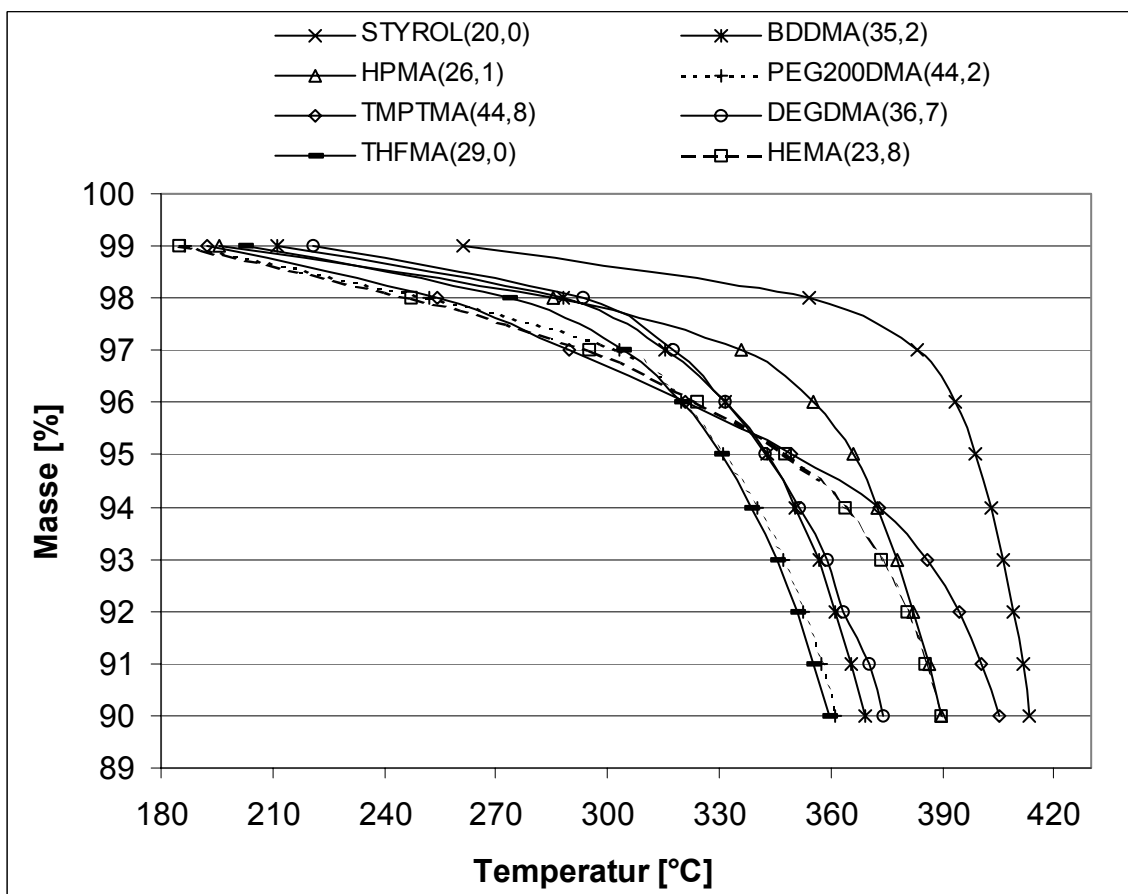


Abb. 4.16: Änderung der Masse von BIS-A-VE-Harzformstoffen mit verschiedenen Co-Monomeren während des Aufheizens in der TG (20 K/min). In Klammern sind die Massenanteile der Co-Monomere angegeben.

Tabelle 4.12: Charakteristische Temperaturen von TG-Messungen der untersuchten Harzformstoffe

| Co-Monomer | T_P | $T(\Delta m_{\max}=1\%)$ | $T(\Delta m_{\max}=10\%)$ |
|------------|-------|--------------------------|---------------------------|
| | [°C] | | |
| Styrol | 449 | 261 | 413 |
| HEMA | 443 | 185 | 390 |
| HPMA | 438 | 196 | 390 |
| THFMA | 420 | 202 | 360 |
| BDDMA | 441 | 211 | 369 |
| DEGDMA | 443 | 221 | 374 |
| PEG200DMA | 438 | 187 | 361 |
| TMPTMA | 463 | 192 | 405 |

Nachdem die Masse des TMPTMA enthaltenden Formstoffes zu Beginn recht schnell abgenommen hatte, wurde bei 10 % Massenabnahme die insgesamt zweithöchste Temperatur und der höchste T_P -Wert registriert.

Die unterschiedlichen Kurvenverläufe sind daher nicht auf die unterschiedlichen Massenanteilen der Co-Monomere zurückzuführen, wie am Beispiel von Styrol und TMPTMA gut zu erkennen ist. Werden die betrachteten Kriterien als Maßstab für die thermische Beständigkeit der Harzformstoffe herangezogen, so ist diese bei den THFMA bzw. PEG200DMA enthaltenden Materialien am geringsten.

4.1.6 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse

Abbildung 4.17 zeigt die DMTA-Messkurven der Versuche mit den untersuchten VE-Harzformstoffen, die monofunktionelle Co-Monomere enthalten.

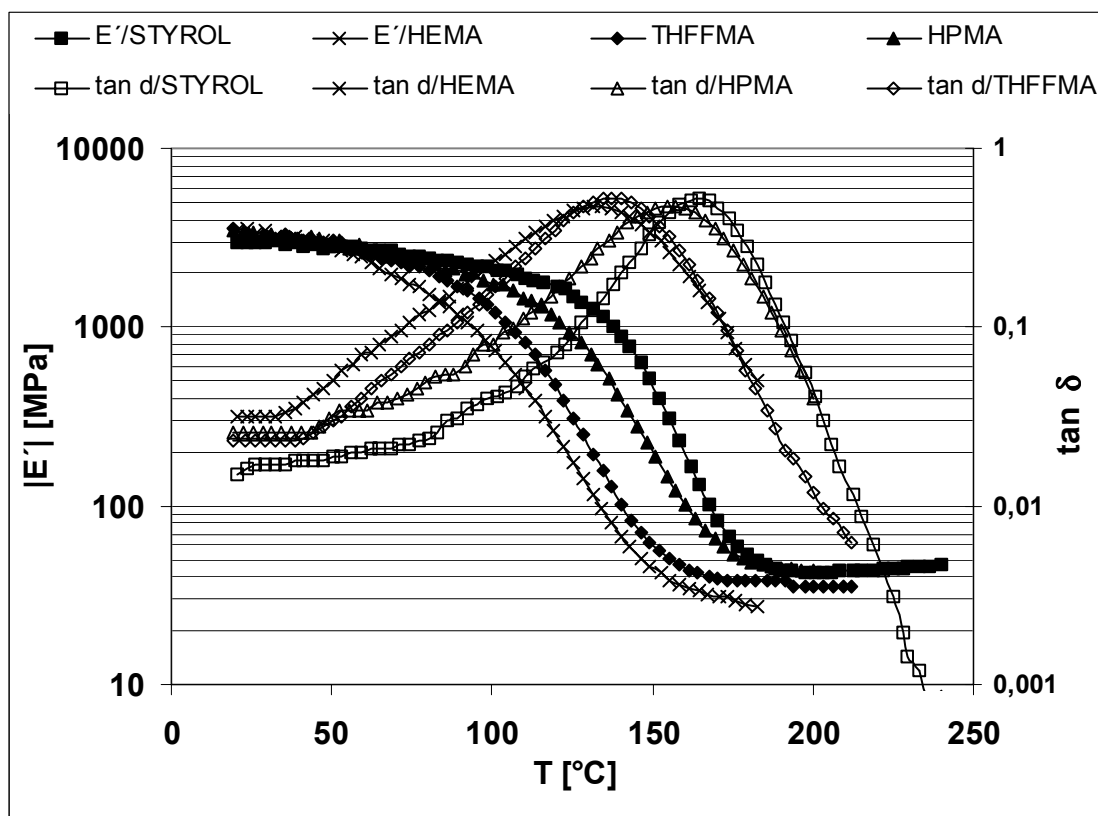


Abb. 4.17: Betrag des komplexen E-Moduls E' und der Dämpfung δ über der Temperatur der VE-Harze mit den monofunktionellen Co-Monomeren. Prüfmodus: Zug, Messfrequenz: 10 Hz

Die Modulkurven sind von ähnlichem Verlauf, wobei auffällt, dass die Werte des HEMA enthaltenden Formstoffes deutlich früher abfallen als die der anderen Materialien. Hinsichtlich der Glasübergangstemperaturen lassen die Modul- und die Dämpfungskurven die gleiche Tendenz erkennen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die δ -Kurven im Falle von HEMA und THFMA früher ansteigen und stärker aufgeweitet sind als die der Styrol bzw. HPMA enthaltenden Harzformstoffe.

Die DMTA-Messkurven der VE-Harzformstoffe mit den bifunktionellen Co-Monomeren und mit TMPTMA sind in Abb. 4.18 abgebildet.

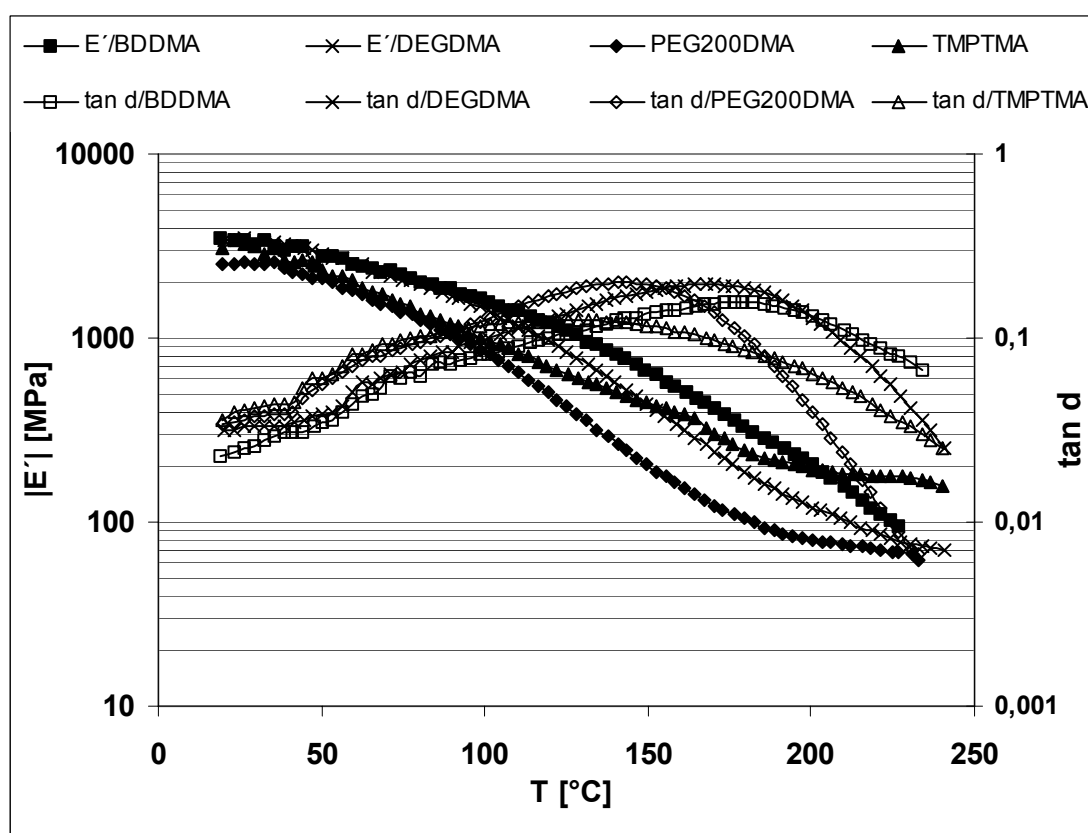


Abb. 4.18: Betrag des komplexen E-Moduls und der Dämpfung über der Temperatur der VE-Harze mit den bifunktionellen Co-Monomeren und TMPTMA. Prüfmodus: Zug, 10 Hz

Hier ist zu erkennen, dass die Modul-Werte früher abfallen als bei den Harzen mit den monofunktionellen Co-Monomeren und die Kurven sehr flach verlaufen. Für PEG200DMA wird die Kurve bereits bei 35 °C deutlich flacher, bei den übrigen Materialien erst ab ca. 45 °C. Die Modulkurve des PEG200DMA/VE-Harzes ist die ein-

zige, die einen typischen Verlauf zeigt und deutlich eine Stufe, bzw. einen Wendepunkt erkennen lässt.

Die Dämpfungskurven sind alle sehr deutlich aufgeweitet und verlaufen bis zum Maximum nahezu linear. Im Falle von TMPTMA ist ein Plateau zu erkennen, weshalb das Maximum der δ -Kurve nicht exakt bestimmt werden kann.

In den Tabellen 4.13 und 4.14 sind die Glasübergangstemperaturen der untersuchten VE-Harze, die anhand der Wendepunkte der Modulkurven bzw. der Maxima der Dämpfungskurven aus den DMTA-Versuchen bestimmt wurden, zusammen mit den mittels DSC ermittelten Werten enthalten.

Tabelle 4.13: Mittels DMTA und DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen der untersuchten VE-Harze mit monofunktionellen Co-Monomeren

| Co-Monomer | Styrol | HEMA | HPMA | THFMA |
|--------------------------------------|--|-------|-------|-------|
| | Glasübergangstemperatur T_g [°C] | | | |
| DMTA (E') | 162,0 | 128 | 153 | 131,0 |
| DMA ($\tan\delta$) | 164,3 | 131,5 | 157,4 | 137,1 |
| DSC | 150 | 120 | 123 | 112 |

Tabelle 4.14: Mittels DMTA und DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen der untersuchten VE-Harze mit bifunktionellen Co-Monomeren und TMPTMA

| Co-Monomer | BDDMA | DEGDMA | PEG200DMA | TMPTMA |
|--------------------------------------|--|--------|-----------|--------|
| | Glasübergangstemperatur T_g [°C] | | | |
| DMTA (E') | 175,0 | 165 | 146 | 172 |
| DMA ($\tan\delta$) | 179,1 | 168,0 | 143,2 | 131,6 |
| DSC | 121 | 122 | 115 | 136 |

Die anhand der DMTA-Messkurven ermittelten T_g -Werte stimmen mit Ausnahme beim TMPTMA enthaltenden Formstoff gut überein. Erwartungsgemäss sind die mittels DSC bestimmten Temperaturen deutlich niedriger [2].

4.1.7 Netzwerkstrukturen

Prinzipiell werden zur Beschreibung des Netzwerkes von styrolhaltigen VE-Harzformstoffen zwei Strukturen unterschieden [77 - 79]:

- Der Formstoff ist von homogener Struktur, bestehend aus einer Phase, in der die Polymerketten und die Co-Monomere gleichmäßig verteilt und regelmäßig miteinander verknüpft sind.
- Die heterogene Struktur setzt sich quasi aus zwei Phasen zusammen. Die eine ist reich an VE-Polymerketten, die größtenteils miteinander verknüpft sind (quasi ohne „verbindende“ Co-Monomere oder Co-Monomersequenzen) und ein „knotenartiges“ Netzwerk bilden (nodulare Struktur). Die zweite Phase besteht aus linear verbundenen Co-Monomerketten, die sich um die „VE-Harzknoten“ (im Größenbereich von 60-80 Nm) legen (Abb. 4.19) [79].

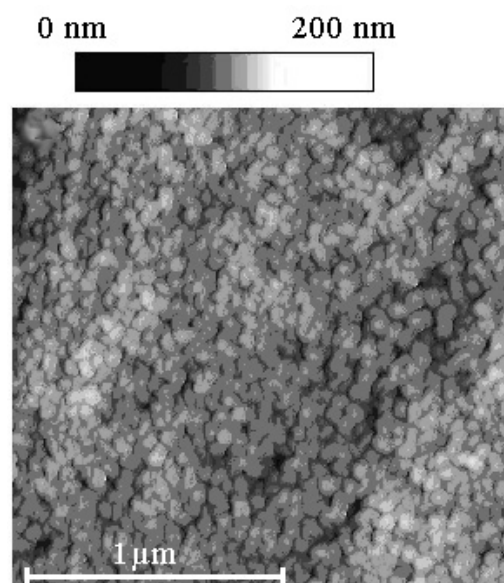


Abb. 4.19: AFM (atomic force microscope) – Aufnahme der Oberfläche einer VE/Styrol-Harzprobe [79]

Die wesentlichen Vorgänge während der Entstehung der zweiphasigen Struktur bei Raumtemperatur werden in drei Stufen unterteilt und folgendermaßen beschrieben [77, 78]:

1. Stufe: Die Reaktionskinetik wird von den unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Molekülarten bestimmt. Die VE-Harzmoleküle sind reaktiver als die Styrol-Co-Monomere und reagieren bevorzugt mit sich selbst. Die an VE-Harzmolekülen reichen "Knoten" der Netzwerkstruktur entstehen. Am Ende des ersten Reaktionsabschnittes geliert das Harz.
2. Stufe: Aufgrund ihrer höheren Mobilität können sich die Styrolmoleküle mehr oder weniger frei innerhalb der bislang entstandenen, noch relativ weitmaschigen Netzwerkstruktur bewegen und reagieren bevorzugt mit sich selbst. Es kommt zur Ausbildung der „zweiten Phase“.
3. Stufe: Die noch nicht vernetzten VE-Harzmoleküle sind aufgrund ihrer sperrigen Molekularstruktur in der inzwischen recht stark vernetzten Struktur fest eingebunden und nehmen nicht mehr an der Reaktion teil. Es finden nur noch Reaktionen zwischen Styrolmolekülen statt.

Es ist fraglich, in wie fern sich diese Vorgänge auf Vernetzungsreaktionen zwischen den ausgewählten Methacrylaten und VE-Harzmolekülen übertragen lassen, insbesondere aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten, die mittels DSC-Analysen ermittelt wurden (s. 4. 1. 4). Einen Hinweis auf Unterschiede innerhalb der verschiedenen Netzwerkstrukturen liefern die deutlich ausgeprägten T_g -Stufen im Bereich von 40°C bis 60 °C bei den styrolfreien Harzen, die mittels DSC beobachtet wurden.

Die möglichen Netzwerkstrukturen der hergestellten Harze werden deshalb zunächst anhand eines vereinfachenden Modells beschrieben und miteinander verglichen. Dabei werden Inhomogenitäten und Fehlstellen innerhalb des Netzwerkes nicht berücksichtigt und eine homogenene, einphasige Struktur wird vorausgesetzt.

4.1.7.1 Modell zur Beschreibung der idealen Netzwerkstruktur

Zur Beschreibung der idealen Netzwerkstruktur der hergestellten Harzformstoffe wurde die Annahme getroffen, dass es eine für das Gesamtnetzwerk repräsentative molekulare Basiseinheit gibt, die sich innerhalb der ausgehärteten Struktur ständig wiederholt. Die Materialeigenschaften sind demzufolge auf die Eigenschaften dieser verallgemeinerten Basis zurückzuführen. Es wird weiter angenommen, dass das während der Vernetzung entstandene Copolymerisat aus Präpolymerketten und Co-

Monomeren „azeotrop“ ist. Das bedeutet, dass die innerhalb der Netzwerkstruktur eingebauten Co-Monomerkettensegmente (Seitenketten) die gleiche Länge haben bzw. das gleiche Molekulargewicht und dass der Umsatz vollständig ist [77, 78].

Charakterisierung der Struktur des verwendeten Präpolymers

Das zur Herstellung der untersuchten VE-Harze verwendete Präpolymer ist laut Herstellerangaben vom Bisphenol-A-Typ und weist sekundäre Hydroxylgruppen auf. Das Epoxyäquivalent des Backbone-Polymers liegt im Bereich von 170-200 [g/eq.]. Unter der Annahme, dass es sich um einen reinen Methacrylsäureester des Bisphenol-A Diglycidylethers (DGEBA) handelt, wird folgende Struktur vorausgesetzt (Abb. 4.20):

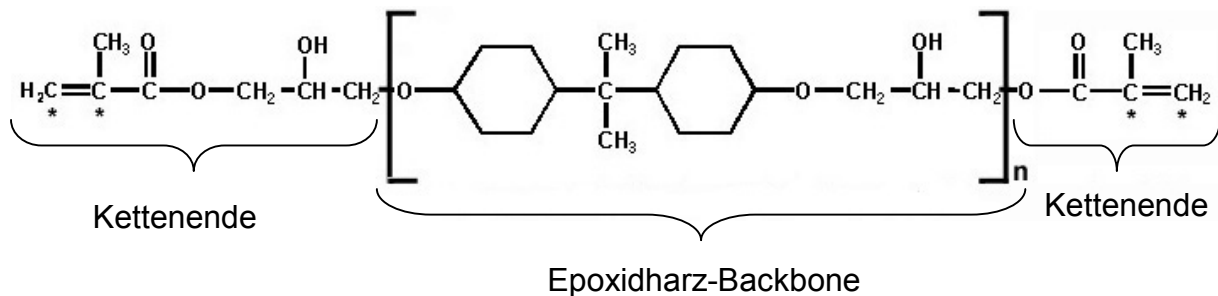


Abb. 4.20: Struktur eines Bisphenol-A-VE-Harzmoleküls (Prepolymer) auf Basis von DGEBA. Die reaktiven, ungehinderten C-Atome sind durch einen Stern (*) gekennzeichnet.

Die molare Masse dieser Struktur berechnet sich aus den Atommassen der beiden Kettenenden von insgesamt 228 g/mol und der sich n-mal wiederholenden „Backbone-Struktur“ mit $n \times 284$ g/mol. Unter der Annahme von $n \approx 1,15$ im Mittel wurde die mittlere molare Masse des Präpolymers zu $M = 600$ g/mol definiert [62].

Die theoretischen Betrachtungen wurden zunächst auf die vier Harze eingeschränkt, welche die monofunktionellen Monomere THFMA, HEMA, HPMA und Styrol zu gleichen Molanteilen enthalten (Harze äquimolarer Co-Monomer-Anteile).

Ideale Netzwerkstruktur

Zur Schematisierung der während der Härtung entstehenden Struktur, wurden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Sämtliche C=C-Doppelbindungen der Co-Monomere und der Prepolymerketten haben an der Vernetzungsreaktion teilgenommen.

- Die Netzwerkstruktur enthält keine freien, unvernetzten Molekülketten oder Sequenzen von homopolymeren Co-Monomeren an den Kettenenden. Sämtliche Co-Monomere sind in den Seitenketten enthalten und mit den endständigen C-Atomen der VE-Harzmoleküle verbunden. Die Seitenketten sind von gleicher Länge.

Unter Vernachlässigung von Netzwerkfehlern und $-CH_3$ - Kettenenden liegt also eine homogene Feststoffstruktur als Ergebnis einer gleichmäßigen Co-Polymerisation vor. Mit diesen Annahmen lässt sich das ideale Netzwerk folgendermaßen darstellen:

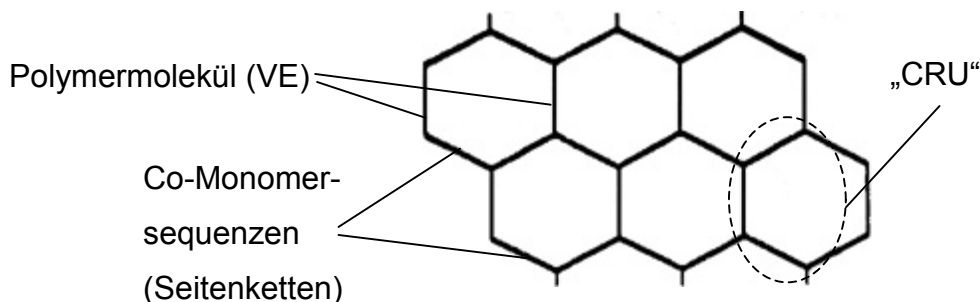


Abb. 4.21: Ideale Struktur des Bisphenol-A-VE-Harzes

Im nächsten Schritt wird die Basiseinheit definiert, aus der sich das Netzwerk aufbauen lässt. Diese sich innerhalb des Polymernetzwerkes ständig wiederholende Einheit wird in Anlehnung an [78, 81, 82] im folgenden als CRU = Constitutive Repeat Unit (s. auch Abb. 4.21) bezeichnet und lässt sich folgendermaßen darstellen:

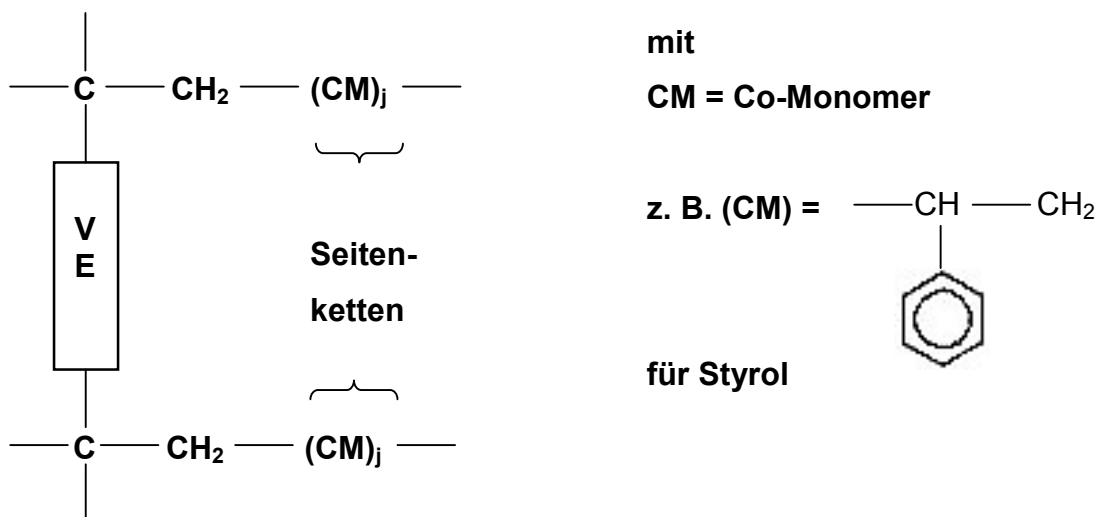


Abb. 4.22: Basiseinheit der idealen Netzwerkstruktur (CRU)

Eine CRU-Einheit besteht aus einem Kettensegment des VE-Polymers und zwei Seitenketten, die nur aus Co-Monomeren bestehen. Die theoretische mittlere Anzahl j der in den Seitenketten enthaltenen Monomere kann anhand der Molmasse und des Massenanteils an Co-Monomeren in der Harzlösung berechnet werden.

Mit

c_m = prozentualer Massenanteil des Co-Monomers

$\overline{M_{VE}}$ = mittlere Molmasse eines VE-Präpolymermoleküls

$\overline{M_{CM}}$ = (mittlere) Molmasse eines Co-Monomers

wird der Molanteil des Co-Monomers X im Harz folgendermaßen berechnet:

$$X = \frac{c_m \cdot \overline{M_{VE}}}{(100 - c_m) \cdot \overline{M_{CM}}} \quad (4.1)$$

Mol an Co-Monomer pro Mol Prepolymer.

Da ein VE-Harzmolekül (Präpolymer) vier reaktive C-Atome enthält, einem VE-Molekül im CRU-Modell aber nur 2 Seitenketten zugeordnet werden, gilt für die Anzahl j der Co-Monomermoleküle pro Seitenkette:

$$j = \frac{X}{2} \quad (4.2)$$

Einsetzen von Gl. (SM1) in Gl. (SM2) und Kürzen ergibt:

$$j = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_m}{(100 - c_m)} \cdot \frac{\overline{M_{VE}}}{\overline{M_{CM}}} \quad (4.3)$$

Damit gilt für die Molmasse m_{CRU} einer CRU-Einheit und für das mittlere Molekulargewicht $\overline{M_C}$ zwischen zwei Netzwerkknoten:

$$m_{CRU} = \overline{M_{VE}} + 2j \cdot \overline{M_{CM}} \quad (4.4)$$

und

$$\overline{M}_C = \frac{\overline{M}_{VE}}{3} + \frac{2j \cdot \overline{M}_{CM}}{3} = \frac{m_{CRU}}{3} \quad (4.5)$$

unter der Annahme, dass nur die quartären C-Atome der Präpolymerketten Netzwerkknotenpunkte darstellen.

In Tabelle 4.15 sind die theoretischen Netzwerkparameter für die hergestellten VE-Harze mit äquimolaren Anteilen an monofunktionellen Co-Monomeren zusammengestellt.

Tabelle 4.15: Theoretische Netzwerkparameter verschiedener Bisphenol-A-VE-Harze mit mittlerem Molekulargewicht des Präpolymers von 600 g/mol (für n=1,15)

| Co-Monomer | THFMA | HPMA | HEMA | Styrol |
|-----------------------------|-------|------|------|--------|
| c_m [%] | 29 | 26,1 | 23,8 | 20 |
| j [-] | 0,71 | 0,71 | 0,72 | 0,71 |
| m_{CRU} [g] | 845 | 812 | 787 | 750 |
| \overline{M}_{CM} [g/mol] | 170 | 144 | 130 | 104 |
| \overline{M}_C [g/mol] | 282 | 271 | 262 | 250 |

4.1.7.2 Korrelation der experimentellen Netzwerkparameter

Die Methoden zur experimentellen Charakterisierung der Vernetzungsdichte eines Polymers gehen auf die Theorien von Flory zurück [83, 84]. Sie basieren auf der Messung des Elastizitätsmoduls im Bereich des Gummielastizitätsplateaus eines vernetzten Polymers oder der Messung des Quellverhaltens unter der Einwirkung von Lösemitteln. Letztere Methode ist bei Duromeren wie VE- oder UP-Harzen praktisch nicht anwendbar, da diese während des Quellens nur sehr geringfügige Volumenänderungen eingehen bzw. durch die dabei entstehenden Spannungen irreversibel beschädigt werden und zur Rissbildung neigen. Die experimentelle Ermittlung des Gummielastizitätsplateaus ist hingegen möglich, unter der Voraussetzung, dass die untersuchten Harzformstoffe im Temperaturbereich oberhalb ihrer T_g , bzw. bei Erreichen ihres materialspezifischen gummielastischen Bereichs chemisch stabil sind, d. h., keine Nachvernetzung oder Degradation einsetzt.

Der E-Modul E_R und die Temperatur T_{ER} zu Beginn des Elastizitätsplateaus wurden wie in Abb. 4.23 beschrieben anhand der Messkurven von DMTA-Untersuchungen ermittelt.

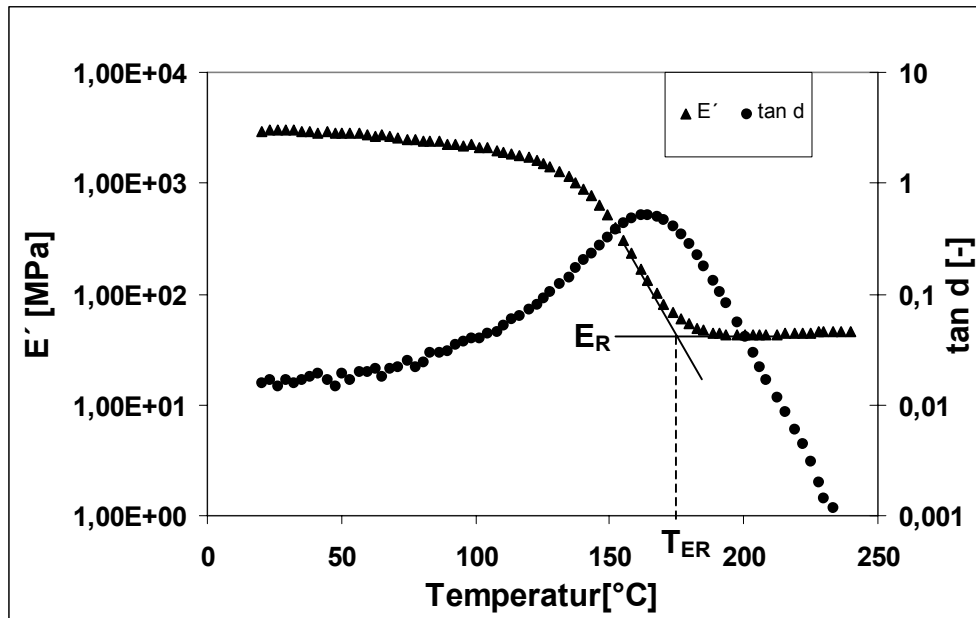


Abb. 4.23: Ermittlung der Parameter E_R und T_{ER} aus dem DMTA-Diagramm

In anderen Untersuchungen wurde die Temperatur T_{ER} aus $T_{g,D} + 30$ K [29, 75, 77, 83, 85] oder $+ 50$ K [45] berechnet, wobei $T_{g,D}$ die Temperatur ist, bei der die Dämpfung ihren Maximalwert annimmt.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Harzformstoffe ergaben geringfügige Massenverluste aller untersuchten Materialien im Temperaturbereich ihres Gummielastizitätsplateaus (Tabelle 4.16), was auf sehr geringe Konzentrationen unvernetzter oder niedermolekularer Bestandteile schließen lässt.

Tabelle 4.16: Massenabnahme der untersuchten VE-Harze mit gleichem Co-Monomer-Molanteil bei der Temperatur T_{ER} zu Beginn des Gummielastizitätsplateaus und bei 240 °C, der Temperatur am Ende der DMTA-Messung

| Co-Monomer | T_{ER} | Massenabnahme der Harzformstoffe | |
|------------|----------|----------------------------------|--------------------------|
| | | bei T_{ER} | bei $T = 240 \text{ °C}$ |
| | [°C] | [%] | |
| STYROL | 193 | 0,50 | 0,85 |
| THFMA | 170 | 0,73 | 1,26 |
| HEMA | 155 | 0,65 | 1,87 |
| HPMA | 178 | 0,82 | 1,50 |
| BDDMA | 230 | 1,25 | 1,35 |
| DEGDMA | 230 | 1,08 | 1,19 |
| PEG200DMA | 200 | 1,14 | 1,52 |
| TMPTMA | 187 | 0,93 | 1,72 |

Mit diesen Parametern wurde für jeden der untersuchten Harzformstoffe nach der Flory-Grundgleichung der Gummielastizitätstheorie, Gl. (4.6), das scheinbare mittlere Molekulargewicht $\overline{M_{C,exp}}$ zwischen zwei Vernetzungsstellen ermittelt. Es gilt:

$$E_R = 3nRT_{ER} = 3 \left(\frac{\rho}{\overline{M_{C,exp}}} \right) RT_{ER} \quad (4.6)$$

mit:

E_R = Betrag des komplexen E-Moduls des Gummielastizitätsplateaus

ρ = Dichte des Harzes

R = allgemeine Gaskonstante

T_{ER} = Temperatur zu Beginn des Gummielastizitätsplateaus (s. Abb. 4.23).

Die scheinbaren mittleren Molekulargewichte zwischen zwei Vernetzungsstellen der untersuchten Harzformstoffe mit gleichem Co-Monomer-Molanteil sind zusammen mit den charakteristische Werten zur Berechnung in Tabelle 4.17 enthalten.

Tabelle 4.17: Temperatur T_{ER} zu Beginn des Gummielastizitätsplateaus, Betrag des komplexen E-Moduls des Gummielastizitätsplateaus und experimentell ermittelte Werte des scheinbaren mittleren Molekulargewichts zwischen zwei Netzwerkknoten $\overline{M}_{C,exp}$

| Co-Monomer | T_{ER} | E_R | $\overline{M}_{C,exp}$ |
|------------|----------|-------|------------------------|
| | [K] | [MPa] | [g/mol] |
| STYROL | 466 | 43 | 333 |
| THFMA | 443 | 40 | 340 |
| HEMA | 428 | 40 | 329 |
| HPMA | 451 | 50 | 277 |
| BDDMA | 503 | 84 | 184 |
| DEGDMA | 503 | 76 | 203 |
| PEG200DMA | 473 | 80 | 181 |
| TMPTMA | 460 | 200 | 69 |

Der Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten Werten und den theoretischen Ergebnissen basiert auf folgenden Überlegungen: Erreichen Harzformstoffe bei Temperaturen oberhalb der T_g den Bereich des Gummielastizitätsplateaus, so gehen sie von ihrer festen, glasartigen Struktur in einen gummiartigen Zustand über. Die in Abb. 4.22 (s. vorher) dargestellte repräsentative Struktur zur Beschreibung des Basisbausteins für das Gesamtnetzwerk, bestehend aus einem VE-Harz-Strang und zwei Seitenketten, kann dann als Kombination dreier gummielastischer Federsegmente betrachtet werden (Abb. 4.24):

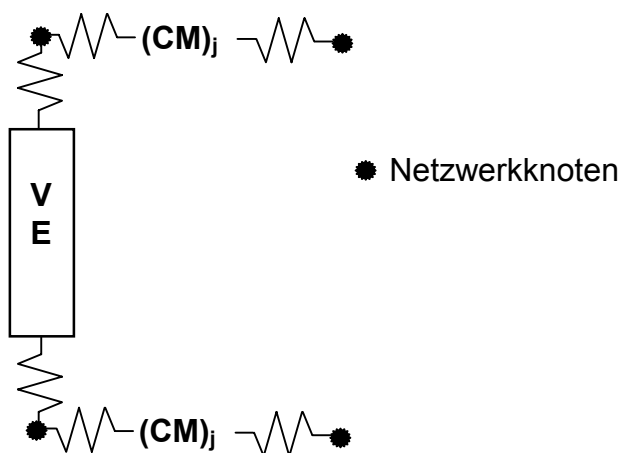


Abb. 4.24: CRU-Einheit des VE-Harznetzwerkes im gummielastischen Zustand

Eine CRU-Einheit im gummielastischen Zustand besteht aus zwei elastischen (CM)_j-Segmenten und aus einem VE-Harz-Segment. Das experimentell bestimmte scheinbare mittlere Molekulargewicht $\overline{M}_{C,exp.}$ kann in Analogie zu den Gleichungen 4.4 und 4.5 als gewichtetes Mittel aus den Molekulargewichten der drei Segmente, der Masse m_{CRU} einer CRU-Einheit aufgefaßt werden.

In Tabelle 4.18 sind die experimentellen Ergebnisse den theoretischen Werten gegenübergestellt. Der Vergleich der anhand der DMTA-Untersuchungen ermittelten scheinbaren mittleren Molekulargewichte zwischen zwei Netzwerkknoten mit den theoretischen Ergebnissen zeigt, dass für alle Co-Monomere anhand der Meßergebnisse höhere Werte ermittelt wurden.

Der Unterschied zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Ergebnis ist im Falle von HPMA als Co-Monomer deutlich geringer als im Falle von HEMA, THFMA und Styrol. $\overline{M}_{C,theor.}$ und $\overline{M}_{C,exp.}$ stimmen beim HPMA enthaltenden Formstoff praktisch überein.

Tabelle 4.18: Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Netzwerkparameter der Bisphenol-A-VE-Harze mit monofunktionellen Monomeren

| Co-Monomer | THFMA | HPMA | HEMA | Styrol |
|-----------------------------------|-------|------|------|--------|
| $\overline{M_{C,theor.}}$ [g/mol] | 282 | 271 | 262 | 250 |
| $\overline{M_{C,exp.}}$ [g/mol] | 340 | 277 | 329 | 333 |
| $\overline{\Delta M_C}$ [g/mol] | 56 | 6 | 67 | 83 |
| | [%] | 2 | 26 | 33 |

4.1.7.3 Fazit

Bei einer guten Korrelation zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Netzwerkparameter wird bisweilen eine homogene Struktur angenommen [29]. Die hier vorgestellten DSC-Analysen (s. 4.3.3) weisen jedoch auf eine inhomogene Struktur der Harze und auf unterschiedliche Reaktivität der Harze und Co-Monomere hin. Bei styrolhaltigen Harzen wird davon ausgegangen, dass die Harzmoleküle schneller im Netzwerk eingebaut werden und dass es im Endstadium der Härtungsreaktion zur Homopolymerisation von Styrol kommt [78, 87]. So liegt es nahe, dass die spezifische Reaktivität der verschiedenen Methacrylate die entstehende Netzwerkstruktur beeinflusst. Die DMTA-Kurven (s. 4.1.6) geben keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein zweier Phasen. Lediglich die vergleichsweise breite Aufweitung der Dämpfungskurven der Harzformstoffe mit HEMA, THFMA und vor allem bei den höherfunktionellen Methacrylaten werden als Hinweis auf inhomogene Bereiche im Netzwerk interpretiert [76, 86].

4.1.8 Bruchmechanische Eigenschaften

Die mittels CT-Versuchen ermittelten bruchmechanischen Kennwerte der hergestellten Harzformstoffe aus Bisphenol-A-VE-Harz und verschiedenen Methacrylaten sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst. Mit den monofunktionellen, vergleichsweise niedermolekularen Co-Monomeren sind Formstoffe mit höheren Bruchzähigkeiten und Bruchenergien entstanden als im Falle der bifunktionellen Methacrylate BDDMA und DEGDMA oder bei Verwendung des trifunktionellen TMPTMA. PEG200DMA bewirkte die insgesamt höchste Bruchenergie. Die Bruchzähigkeit dieses Materials ist mit den Werten der Harze mit den monofunktionellen Co-Monomeren vergleichbar. Bei den Harzen mit den bifunktionellen Co-Monomeren fiel auf, dass die K_C - und G_C -Werte mit zunehmender Molmasse der Monomere ansteigen. Für die Harze mit den monofunktionellen Co-Monomeren kann eine solche Gesetzmässigkeit wegen der Werte des HPMA enthaltenden Harzes nicht abgeleitet werden, wie am Beispiel von K_C in Abbildung 4.25 zu erkennen ist.

Tabelle 4.19: Bruchzähigkeit K_C und Bruchenergie G_C von Bisphenol-A-VE-Harzen äquimolarer Mischung mit verschiedenen Methacrylaten. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

| Vinylnfunktionalität | Co-Monomer | K_C [MPam ^{1/2}] | G_C [kJ/m ²] |
|----------------------|------------|------------------------------|----------------------------|
| 1 | Styrol | 1,1 (0,35) | 0,57 (0,38) |
| | HEMA | 1,3 (0,04) | 0,70 (0,35) |
| | HPMA | 0,9 (0,18) | 0,37 (0,15) |
| | THFMA | 1,3 (0,13) | 0,70 (0,20) |
| 2 | BDDMA | 0,6 (0,07) | 0,10 (0,04) |
| | DEGDMA | 0,7 (0,09) | 0,24 (0,01) |
| | PEG200DMA | 1,1 (0,02) | 0,71 (0,27) |
| 3 | TMPTMA | 0,4 (0,05) | 0,07 (0,02) |

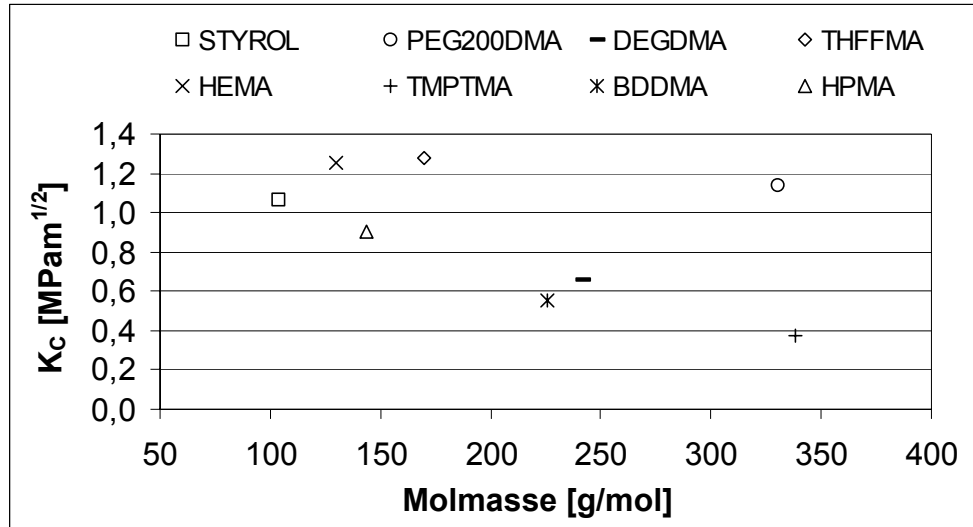


Abb. 4.25: Bruchzähigkeit K_c der untersuchten Harzformstoffe aufgetragen über der Molmasse

Da es sich bei BDDMA, DEGDM und PEG200DMA um nahezu unverzweigte Dimethacrylate mit ähnlichen Molekülstrukturen handelt (s. Abb. 4.26), liegt die Vermutung nahe, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der Länge der unverzweigten Molekülkette zwischen den beiden Doppelbindungen der Methacrylatgruppen (ausgedrückt durch die Anzahl N der unverzweigten Bindungen) und den bruchmechanischen Eigenschaften.

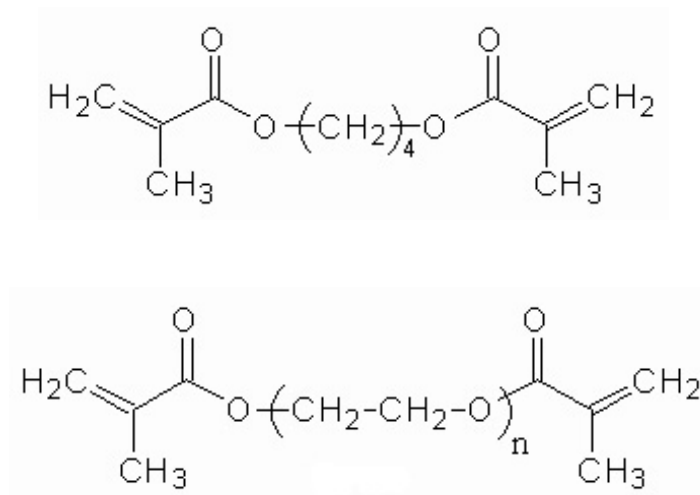


Abb. 4.26: Molekularstrukturen von 1,4-BDDMA (oben), DEGDM (unten, mit $n=2$) und PEG200DMA (unten, mit $n=4$)

Die T_g der verwendeten Methacrylate nimmt mit zunehmender Länge der unverzweigten Molekülette zwischen den beiden endständigen Doppelbindungen ab. Möglicherweise hat die T_g der Co-Monomere einen ähnlichen Einfluss auf die Kohäsion der Harzformstoffe wie für die Adhäsion von Haftklebstoffen und ist maßgeblich für die Zunahme der Bruchzähigkeit und der Bruchenergie verantwortlich. Bei Untersuchungen mit Homopolymeren von Alkylacrylaten und Methacrylaten wurde das Ansteigen der Adhäsion mit zunehmender Anzahl der C-Atome im Alkylrest und mit Abnahme der T_g beobachtet [88].

Tabelle 4.20: Bruchzähigkeit K_C , Bruchenergie G_C und Glasübergangstemperatur T_G (anhand des Dämpfungsmaximums der DMTA-Kurven) der Harze mit BDDMA, DEGDMA und PEG200DMA als Co-Monomer

| Co-Monomer | BDDMA | DEGDMA | PEG200DMA |
|---|-------|--------|-----------|
| Anzahl N der Bindungen zwischen den Doppelbindungen | 9 | 10 | 16 |
| T_g [°C] | 179 | 168 | 143 |
| K_C [MPam ^{1/2}] | 0,6 | 0,7 | 1,1 |
| G_C [KJ/m ²] | 0,10 | 0,24 | 0,71 |

Für das Harz mit dem trifunktionellen Co-Monomer TMPTMA wurden wie auch bei den Zug-, Biege- und Druckversuchen vergleichsweise geringe Werte ermittelt. Möglicherweise führt die hohe Vinylfunktionalität zu lokalen Spannungskonzentrationen im Formstoff, die sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

Die bruchmechanischen Werte K_C und G_C können als Funktion der Netzwerkdichte, bzw. M_C dargestellt werden [89-91]. In Abb. 4.27 sind die K_C -Werte der hergestellten Formstoffe über den jeweiligen M_C -Werten aufgetragen. Da G_C proportional K_C^2 / E ist, müsste G_C aufgetragen über $M_C^{1/2}$, ebenso wie auch K_C über M_C , einen linearen Zusammenhang erkennen lassen (Abb. 4.28). Die Messergebnisse bestätigen diesen Zusammenhang. Nur die relativ hohen K_C - und G_C -Werte des PEG200DMA enthaltenden Harzes und der relativ niedrige G_C -Wert des Harzes mit TMPTMA als Co-Monomer weichen von einem nahezu linearen Trend ab.

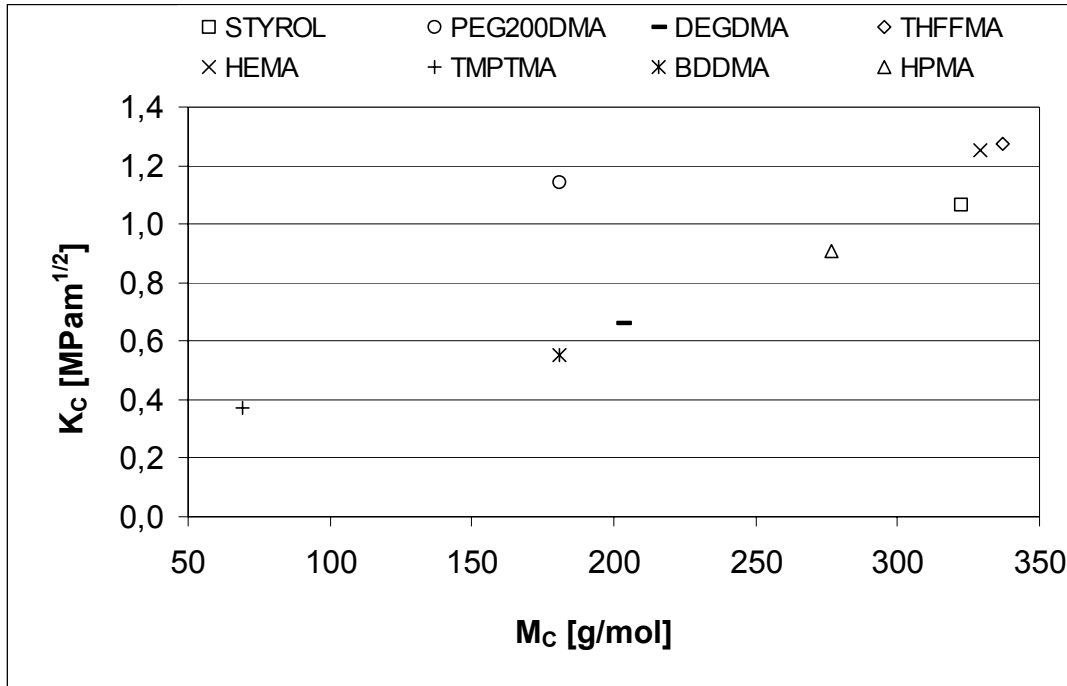


Abb. 4.27: Bruchzähigkeit K_C der Formstoffe auf Basis von Bisphenol-A-VE-Harz mit verschiedenen Methacrylaten als Co-Monomer aufgetragen über M_C

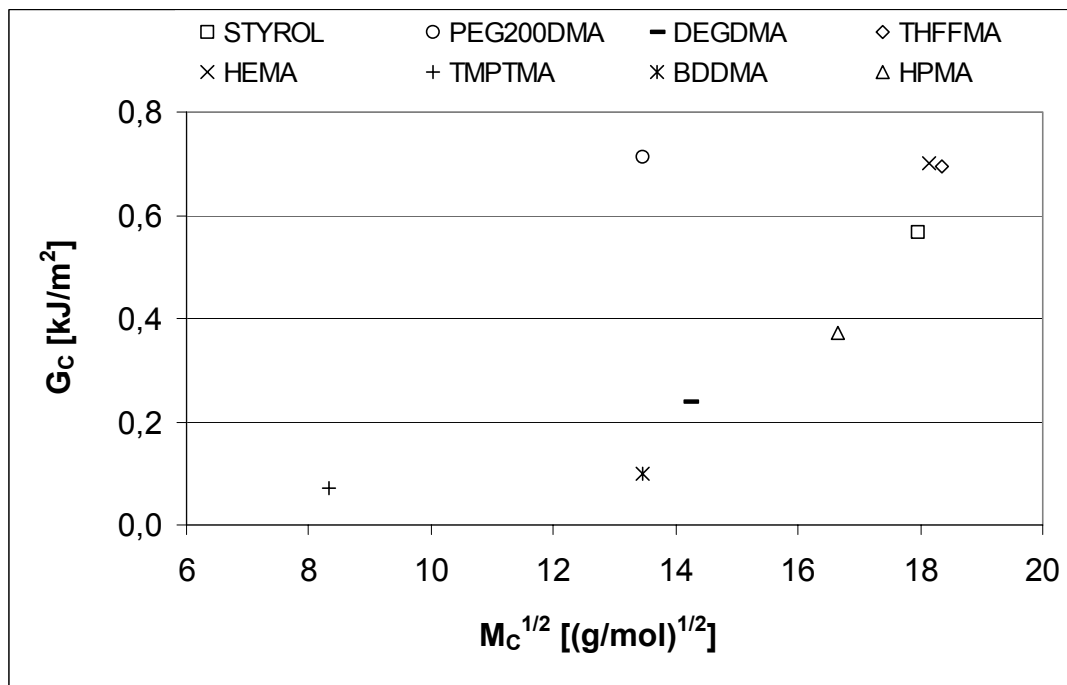


Abb. 4.28: Bruchenergie G_C der Formstoffe auf Basis von Bisphenol-A-VE-Harz mit verschiedenen Methacrylaten als Co-Monomer aufgetragen über der Wurzel von M_C

4.1.9 Alkalibeständigkeit

Die andauernde Immersion von VE-Harzformstoffen in wässrigen, alkalischen Medien, insbesondere bei hohen Konzentrationen, kann zur Hydrolyse der Estergruppen und damit zur Degradation führen. Gleichzeitig kommt es zur Aufnahme von Wasser sowie zum Auswaschen von Restmonomeren und niedermolekularen Bestandteilen, die nicht fest in das Netzwerk eingebunden sind [17, 92]. Sowohl die Hydrolyse als auch die Wasseraufnahme kann zur Abnahme der mechanischen Eigenschaften führen [17].

Die Beständigkeit der verschiedenen Harzformstoffe in 10-prozentiger NaOH-Lösung ist sehr unterschiedlich. Dies zeigen sowohl die Ergebnisse der Biegeversuche vor und nach dem Kochversuch (Abb. 4.30, s. S. 96) als auch die Änderungen der Abmessungen und der Massen der Prüfkörper (Abb. 4.31 bis 4.33).

Die Proben des HEMA enthaltenden Harzes wurden während der Lagerung in der NaOH-Lösung nahezu vollständig zerstört (Abb. 4.29) und deshalb nicht im Biegeversuch geprüft.

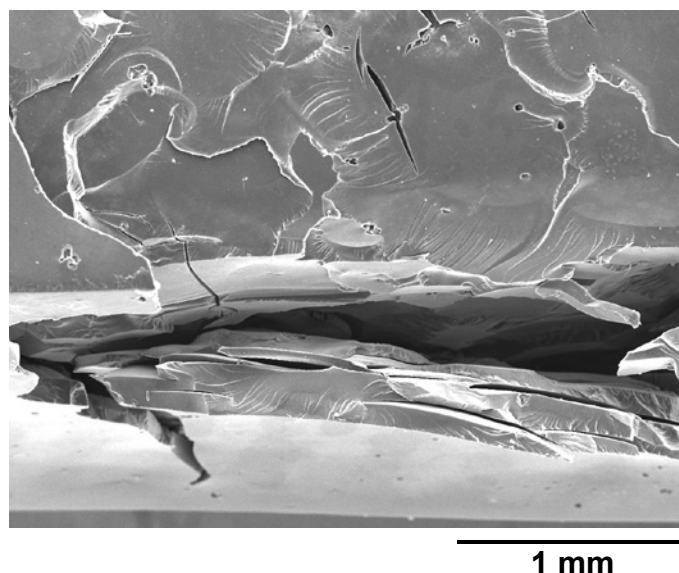


Abb. 4.29: REM-Aufnahme der Oberfläche des HEMA enthaltenden VE-Harzformstoffes nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3h, 100°C), 35-fache Vergrößerung

Es wurde Material von der Oberfläche der Probe abgelöst, und es sind z. T. sehr tiefe Risse entstanden. In der unteren Bildhälfte ist ein breiter Riss zu erkennen, der bis zum Rand und weit ins Innere der Probe verläuft.

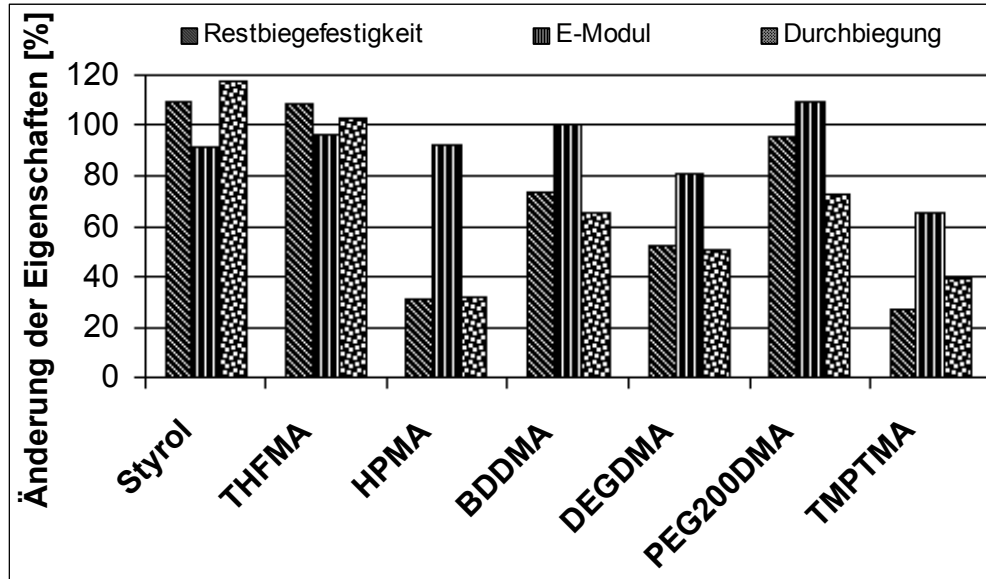


Abb. 4.30: Änderung der Biegeeigenschaften der VE-Harzformstoffe mit verschiedenen Co-Monomeren nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3 h / 100°C) in Relation zu den Werten der bei RT gelagerten Referenzproben.

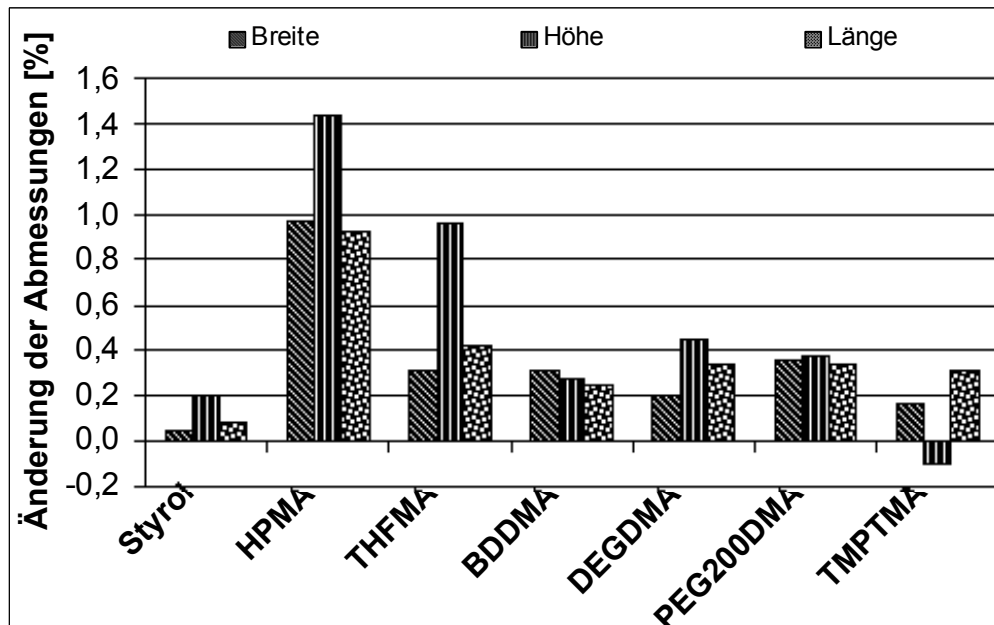


Abb. 4.31: Änderung der Abmessungen der VE-Harzformstoffe nach Kochen (6 h) in NaOH – Lösung (10%).

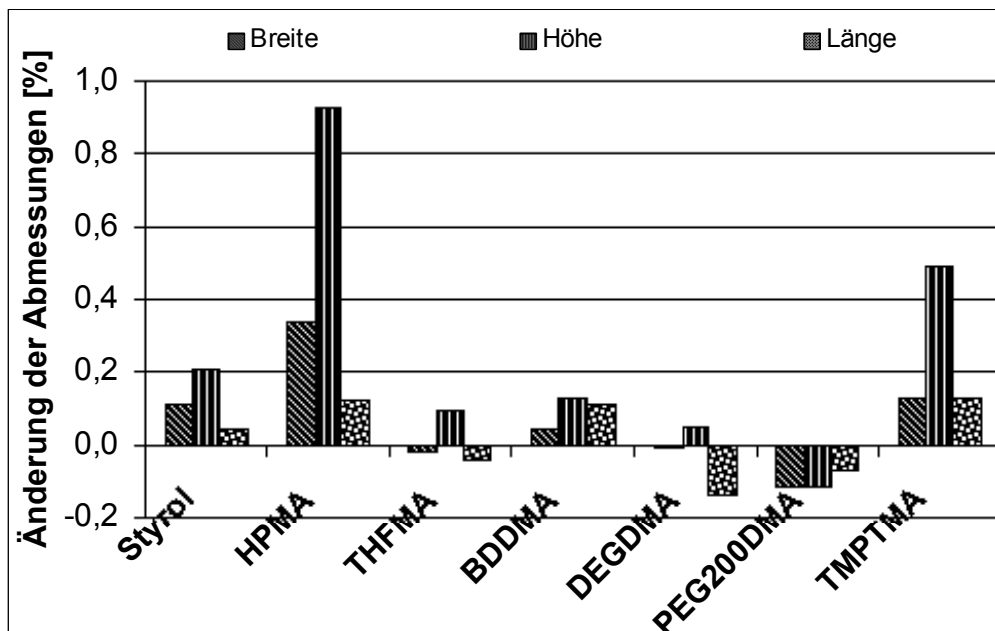


Abb. 4.32: Änderung der Abmessungen der VE-Harzformstoffe nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3h, 100°C)

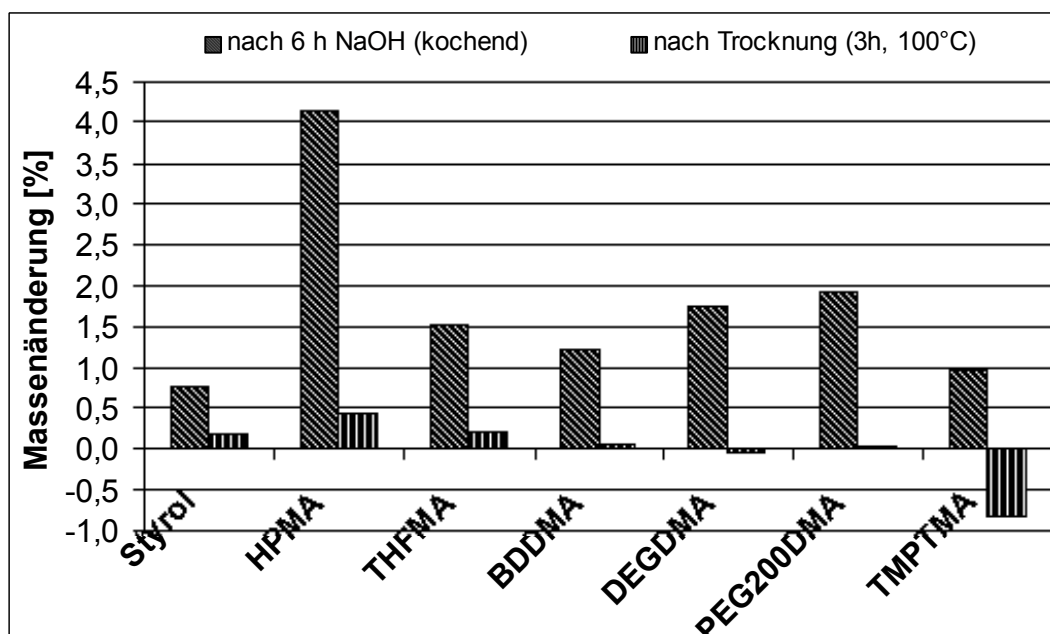


Abb. 4.33: Änderung der Massen der VE-Harzformstoffe nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3 h, 100°C)

Die geringsten Änderungen der Biegeeigenschaften wurden bei den Harzen mit den Co-Monomeren Styrol, THFMA und PEG200DMA festgestellt. Bei den Styrol und THFMA enthaltenden Harzen war eine Zunahme der Biegefestigkeit und der

maximalen Dehnung bei gleichzeitiger Abnahme des E-Moduls zu beobachten. Dies ist möglicherweise auf den Abbau von inneren Spannungen in den Proben infolge der hohen Temperatur der kochenden Lösung [93] bei zugleich geringer Degradation des Formstoffes zurückzuführen. Die Bildaufnahmen von den Oberflächen dieser beiden Formstoffe lassen nur geringfügige Veränderungen an bereits vor dem Kochversuch vorhanden Fehlstellen erkennen, wie am Beispiel des styrolhaltigen Harzes in Abbildung 4.34 zu sehen ist.

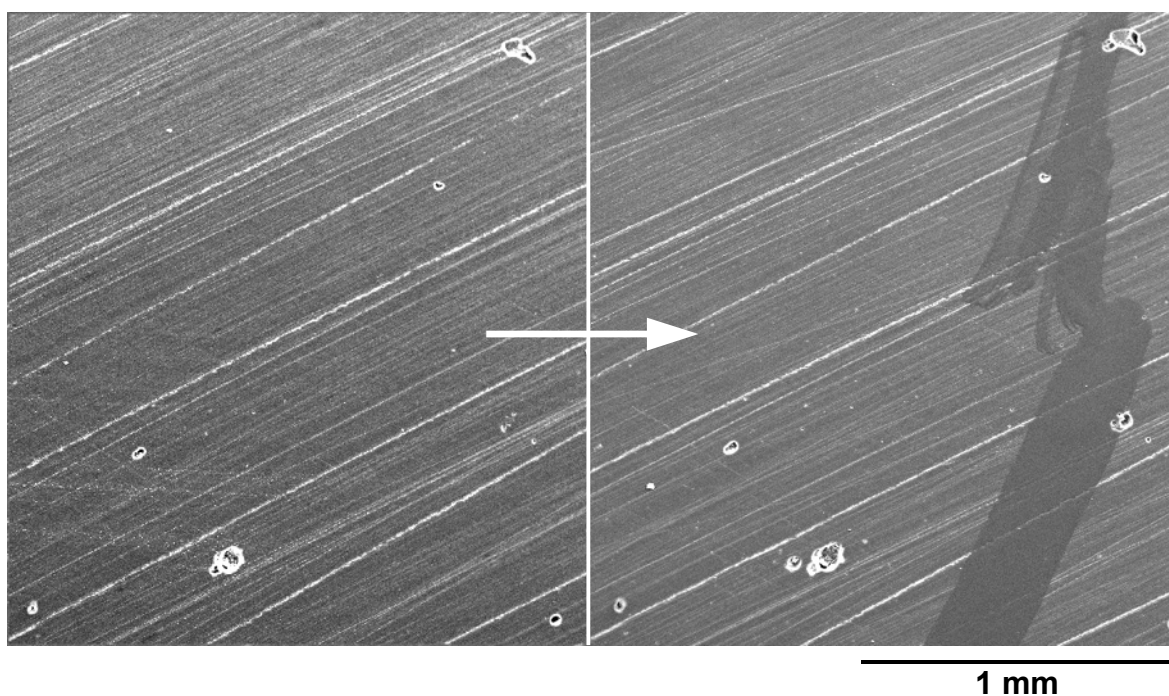


Abb. 4.34: REM-Aufnahme der Oberfläche des styrolhaltigen VE-Harzformstoffes in 35-facher Vergrößerung
Linke Bildhälfte: vor dem Kochversuch.
Rechte Bildhälfte: nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3h, 100 °C)

Das PEG200DMA enthaltende Harz zeigte eine Abnahme der Festigkeit und der Dehnung und als einziges der geprüften Materialien einen höheren E-Modul als vor dem Kochversuch. Möglicherweise führte das Auswaschen von niedermolekularen Bestandteilen und Restmonomeren zur Versprödung des Materials, was in anderen Untersuchungen als Folge der Lagerung von Prüfkörpern in Wasser bei hohen Temperaturen beobachtet wurde [17]. Diese Annahme wird durch die beobachtete Abnahme der Abmessungen der Proben und durch die im Vergleich zu den Styrol und THFMA enthaltenden Formstoffen geringere Massenzunahme nach der Trocknung

bestätigt. Auf den Oberflächen der Prüfkörpern waren keine Unterschiede zu erkennen.

Insgesamt wurde bei allen untersuchten Materialien, mit Ausnahme des TMPTMA enthaltenden Harzformstoffes, nach der Trocknung eine höhere Masse ermittelt als vor dem Versuch. Dazu trug offenbar neben restlichem Wasser auch NaOH in fester Form bei, das sich während der Trocknung in den Fehlstellen oder Rissen der Prüfkörper abgelagerte. Diese Annahme wurde zum einen durch Bildaufnahmen von den Oberflächen der Proben bestätigt, zum anderen durch Ansteigen des pH-Wertes von Wasser (von pH 7 zu pH 9), in das Prüfkörper der HPMA und TMPTMA enthaltenden Harze nach dem Kochversuch und anschließendem Abspülen kurzzeitig eingetaucht wurden.

Die Massenabnahme und die positiven Änderungen der Abmessungen des TMPTMA enthaltenden Formstoffes können mit der fortgeschrittenen Zerstörung des Materials erklärt werden, da die Probe praktisch auseinander gedrückt wurde. Außerdem ist zu erkennen, dass Teile des Prüfkörpers abgelöst wurden (linke untere Ecke im linken Bild, Abb. 4.35).

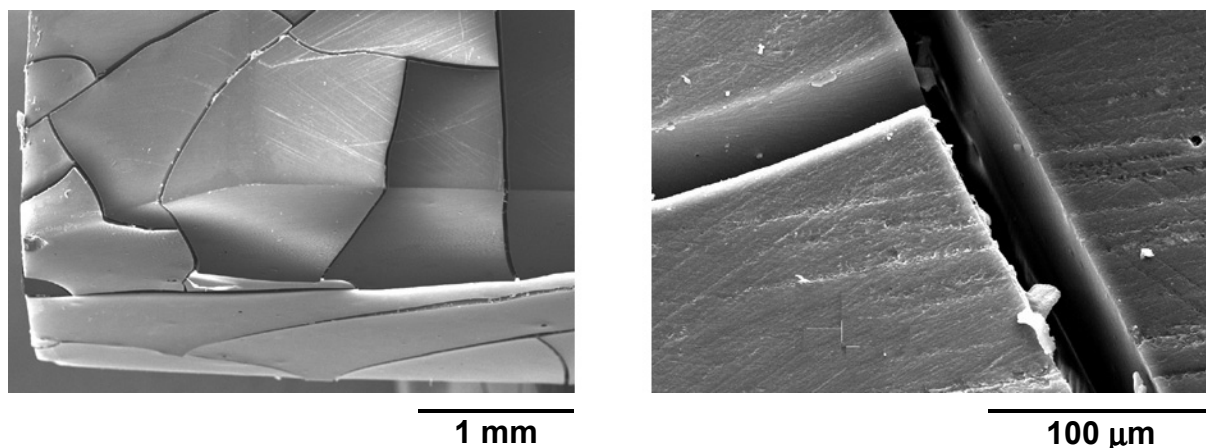


Abb. 4.35: REM-Aufnahmen der Oberfläche des TMPTMA enthaltenden VE-Harzformstoffes nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10 %) und Trocknung (3 h, 100°C), links in 35-facher Vergrößerung, rechts in 500-facher Vergrößerung).

Der HPMA enthaltende VE-Harzformstoff wurde ebenfalls stark angegriffen (Abb. 4.36). Tiefe Risse verlaufen bis zum Probenrand.

Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass der Prüfkörper quasi aufplatzte und infolge dessen ganze Segmente nach außen verschoben wurden (Abb. 4.36, rechts, linker Bildrand).

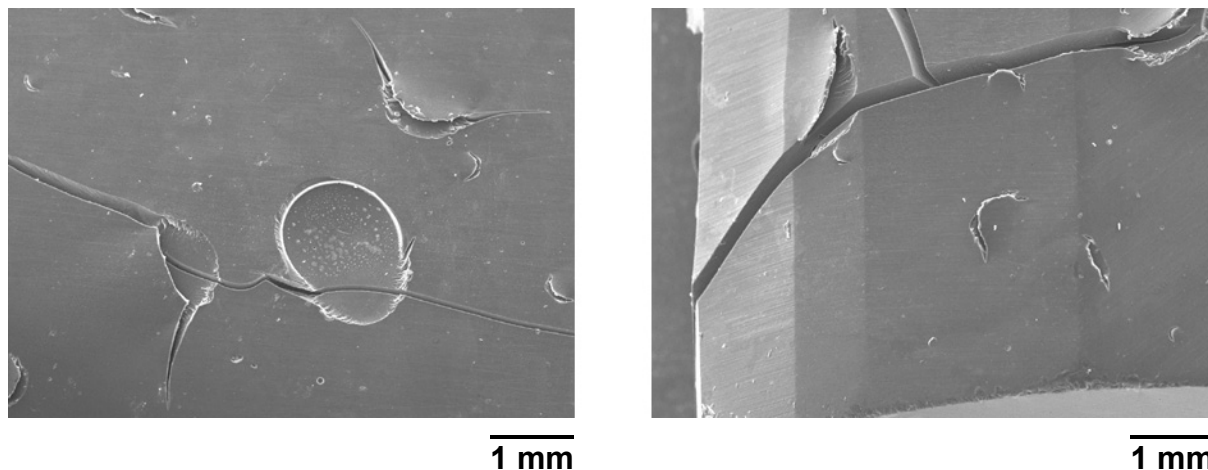


Abb. 4.36: REM-Aufnahmen der Oberfläche des HPMA enthaltenden VE-Harzformstoffes nach Kochen (6h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3 h, 100°C), 50-fache Vergrößerung

Dadurch kam es zu den positiven Änderungen der Abmessungen. Im Vergleich zu den ebenfalls stark angegriffenen Prüfkörpern des TMPTMA enthaltenden Harzes sind weniger Risse aber zusätzlich ovale Vertiefungen in der Oberfläche der Probe („disc cracking“) und sichelförmige Riöffnungen zu erkennen, von denen aus Linienrisse fortlaufen. Diese Erscheinungen lassen auf unterschiedliche Alterungsmechanismen bei den beiden Materialien schließen.

Auf der Oberfläche der Probe des BDDMA enthaltenden Formstoffes sind nur wenige geringfügige Defekte zu beobachten. Es sind keine Risse zu sehen, die Oberfläche blieb größtenteils unverändert.

Die Prüfkörper des DEGDMA enthaltenden Harzformstoffes weisen relativ große Bereiche auf, die nahezu unverändert blieben. Es sind aber auch vereinzelt sichelförmige Riöffnungen und z. T. sehr tiefe Linienrisse zu erkennen (Abb. 4.37, rechtes Bild), die durch die Riöffnungen hindurchlaufen (Abb. 4.38).

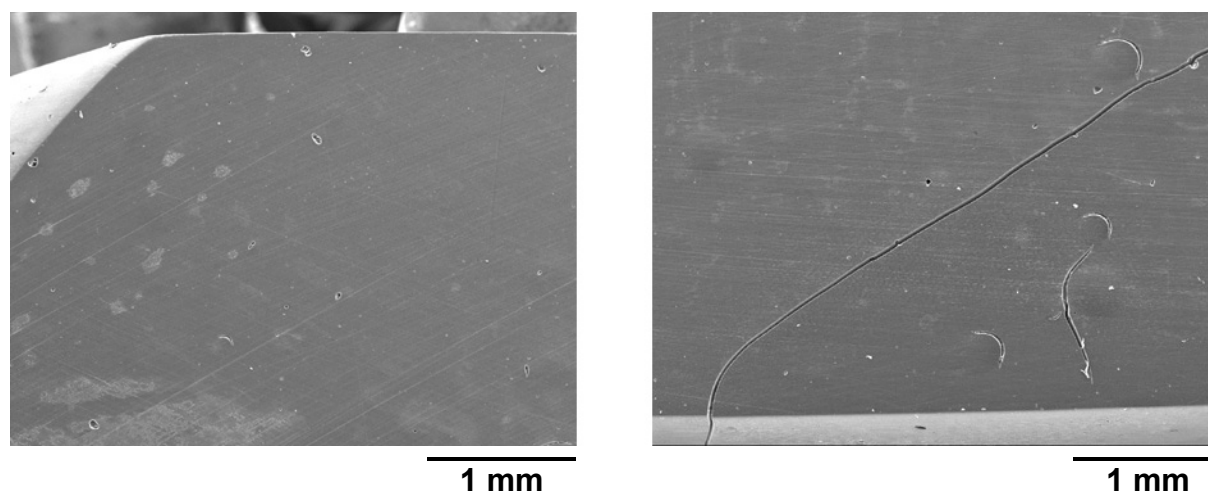


Abb. 4.37: REM-Aufnahmen der Oberfläche des DEGDMA enthaltenden VE-Harzformstoffes vor (linkes Bild) und nach (rechtes Bild) Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3 h, 100°C), 35-fache Vergrößerung.

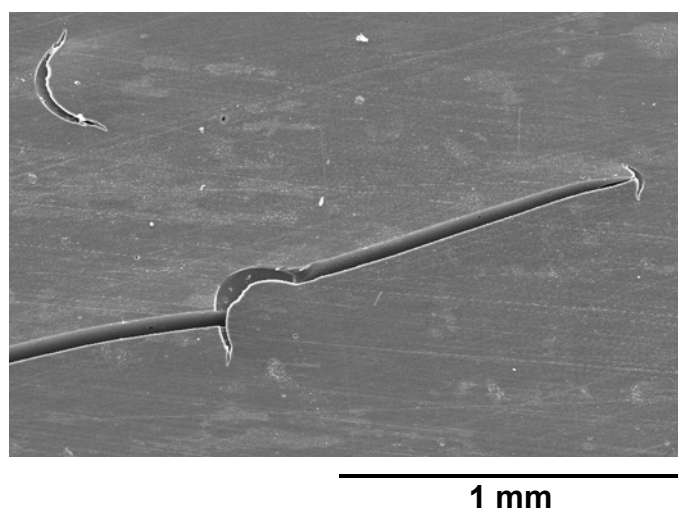


Abb. 4.38: REM-Aufnahme der Oberfläche des DEGDMA enthaltenden VE-Harzformstoffes nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10%) und Trocknung (3 h, 100°C), 100-fache Vergrößerung.

Die Degradation von UP- und VE-Harzformstoffen wird auf die Hydrolyse der Estergruppen zurückgeführt. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Änderung der Restbiegefestigkeit der untersuchten Prüfkörper und der Konzentration an Estergruppen in den verschiedenen Harzen wurde jedoch nicht gefunden (Abb. 4.39).

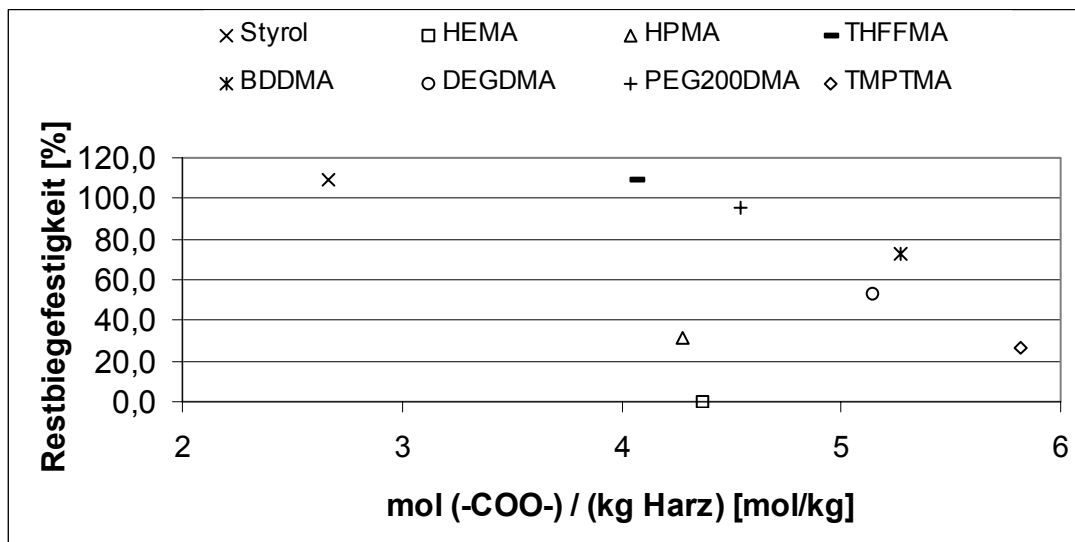


Abb. 4.39: Restbiegefestigkeit der VE-Harzformstoffe (nach 6h 10%NaOH, 100°C) aufgetragen über dem Molgehalt an Estergruppen (-COO-)

Wie aus Untersuchungen mit UP-Harzen bekannt ist, wird die Ausbreitung von Rissen auf den osmotischen Druck zurückgeführt, der durch die Aufnahme von Wassermolekülen entsteht. Anhand der gravimetrischen Untersuchung der Prüfkörper wird deutlich, dass die aufgenommene Wassermenge nicht mit der Restbiegefestigkeit in Korrelation gebracht werden kann, weil z. B. das PEG200DMA enthaltende Harz mit den höchsten Restfestigkeitswert bei zugleich relativ hoher Massenzunahme aufweist (vgl. Abb. 4.33).

Es wurde festgestellt, dass die Werte der Restbiegefestigkeit sowohl über dem Gehalt an OH-Gruppen als auch über der Summe der Konzentrationen an OH-, Ester- und Ethergruppen aufgetragen stark streuen. Eine Tendenz zeichnete sich lediglich bei Auftragen der Restbiegefestigkeit über der Summe der Konzentrationen an OH- und Estergruppen (s. Abb. 4.40) ab. Der Wert für das HEMA enthaltende Harz wurde dabei zu Null angenommen.

Dieser Zusammenhang lässt vermuten, dass die Degradation der untersuchten Formstoffe prinzipiell auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden kann: Zum einen auf einen chemischen Prozess (die Hydrolyse der Estergruppen) und zum anderen auf einen physikalisch-mechanischen Vorgang (das Versagen des Formstoffes infolge des osmotischen Drucks im Inneren der Prüfkörper durch Aufnahme von Wassermolekülen).

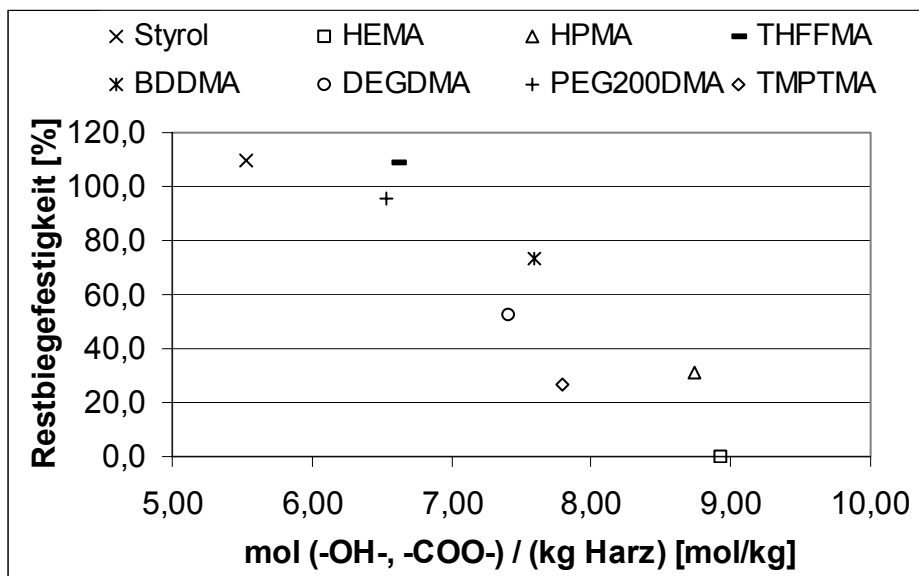


Abb. 4.40: Restbiegefestigkeit der VE-Harzformstoffe (nach 6h 10%NaOH, 100°C) aufgetragen über der Summe der Molgehalte an OH- und Estergruppen (-COO-)

Da HPMA, bedingt durch die OH-Gruppe in der Molekülstruktur, hydrophiler als TMPTMA ist, wäre zu erwarten, dass der Effekt der Osmose im HPMA enthaltenden Formstoff besonders ausgeprägt ist und deshalb eine geringere Restfestigkeit bewirkt. Dass aber der umgekehrte Zusammenhang zu beobachten ist, liegt möglicherweise an der deutlich höheren Vernetzungsdichte des TMPTMA-Harzes bzw. dem niedrigeren scheinbaren Molekulargewicht zwischen den Netzwerkknoten (s. 4.1.7). Die in den hochvernetzten Formstoff eindringenden Wassermoleküle finden offenbar nicht genug Raum und erzeugen infolge dessen sehr schnell einen kritischen Druck, der zum Reißen des Formstoffes führt. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde zwischen der Molekülgröße verschiedener Co-Monomere und der Neigung des Formstoffes zur Mikrorissbildung infolge von Wasseraufnahme bei hoher Temperatur im Rahmen von Untersuchungen mit UP-Harzen gefunden [94].

Mit diesen Annahmen lassen sich außerdem die verschiedenen Oberflächendefekte dieser beiden Harzformstoffe erklären. Die Bilder der HPMA enthaltenden Proben mit den ovalen und sichelförmigen Strukturen ähneln den Aufnahmen von UP-Harz-Prüfkörpern [94-96], die in Wasser oder wässriger, alkalischer Lösung gelagert wurden. Dies lässt mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf schließen, dass es sich dabei um Erscheinungen infolge von Hydrolyse handelt. Da die Aufnahmen von den TMPTMA enthaltenden Proben diese Effekte nicht erkennen lassen, liegt die

Vermutung nahe, dass die Estergruppen innerhalb der hochvernetzten Struktur besser abgeschirmt wurden und der Vorgang der Degradation in erster Linie auf den osmotischen Druck, ein mechanisch-physikalisches Phänomen und nicht auf eine chemische Hydrolysereaktion zurückzuführen ist. Ergebnisse anderer Arbeiten über die Alterung verschiedener styrolhaltiger VE-Harze in Wasser bekräftigen diese Annahmen. Mittels FTIR-Analysen wurde die Konzentration der Estergruppen von Harzformstoffen während eines Kochversuchs in destilliertem Wasser kontinuierlich ermittelt. Es wurde beobachtet, dass die Entstehung der ersten Risse und der Beginn der Hydrolyse nicht zum selben Zeitpunkt einsetzen [97].

Einfluss des Co-Monomergehaltes

Bei styrolhaltigen Harzen wird von einer Verbesserung der Alkalibeständigkeit mit zunehmendem Co-Monomergehalt berichtet (s. Abb. 4.41). Dies wird prinzipiell auf zwei Effekte zurückgeführt: Die abschirmende Wirkung des Styrolmoleküls gegen aggressive Medien verhindert die Hydrolyse der Estergruppen und mit zunehmender Konzentration an Styrol sinkt die Anzahl der Polymermoleküle in der Harzlösung und damit die Konzentration an Estergruppen [10, 98].

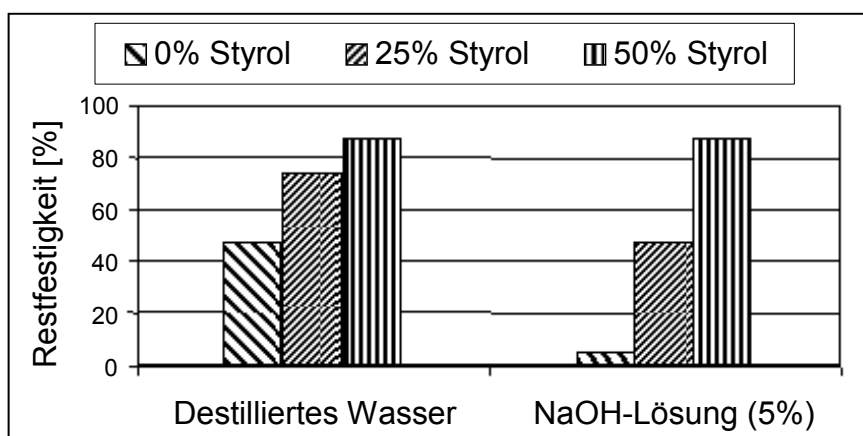


Abb. 4.41: Restbiegegefestigkeiten eines Epoxymethacrylat-VE-Harzlaminats in Abhängigkeit des Styrolgehaltes (Lagerung: 1 Jahr, 100°C) [10]

Da Methacrylate eine Estergruppe enthalten (höherfunktionelle Methacrylate sogar mehrere) nimmt durch Erhöhen des Co-Monomergehalts die Konzentration an

Estergruppen im Harz zu. Am Beispiel von DEGDMA, einem Methacrylat mit zwei reaktionsfähigen C=C-Doppelbindungen und zwei Estergruppen, wurde der Zusammenhang zwischen dem Co-Monomergehalt und der Änderung der Biegeeigenschaften nach Lagerung in kochender NaOH-Lösung (vgl. Abschnitt 3.2.4) untersucht (Abb. 4.42).

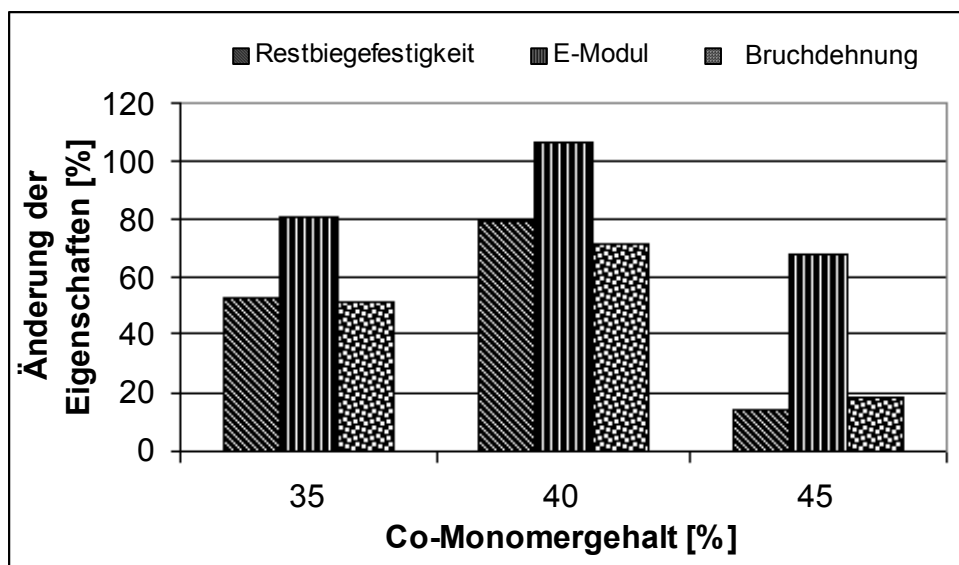


Abb. 4.42: Änderung der Biegeeigenschaften von VE-Harzen mit verschiedenen Gehalten (Gew.-%) an DEGDMA nach Kochen (6 h) in NaOH-Lösung (10 %) und anschließender Trocknung (3h, 100°C)

Eine generelle Verbesserung der Biegeeigenschaften nach dem Kochversuch konnte mit zunehmendem Co-Monomergehalt nicht festgestellt werden. Die niedrigen Werte des Harzes mit 45 % DEGDMA deuten darauf hin, dass bei hohen Gehalten an DEGDMA die Biegeeigenschaften deutlich abnehmen.

4.1.10 Wasseraufnahme

In Abb. 4.43 sind die Absorptionskurven der untersuchten Harzformstoffe während der Lagerung in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Sättigungskonzentrationen und die Zeiten bis zum Erreichen der Sättigung für die verschiedenen Materialien unterschiedlich sind.

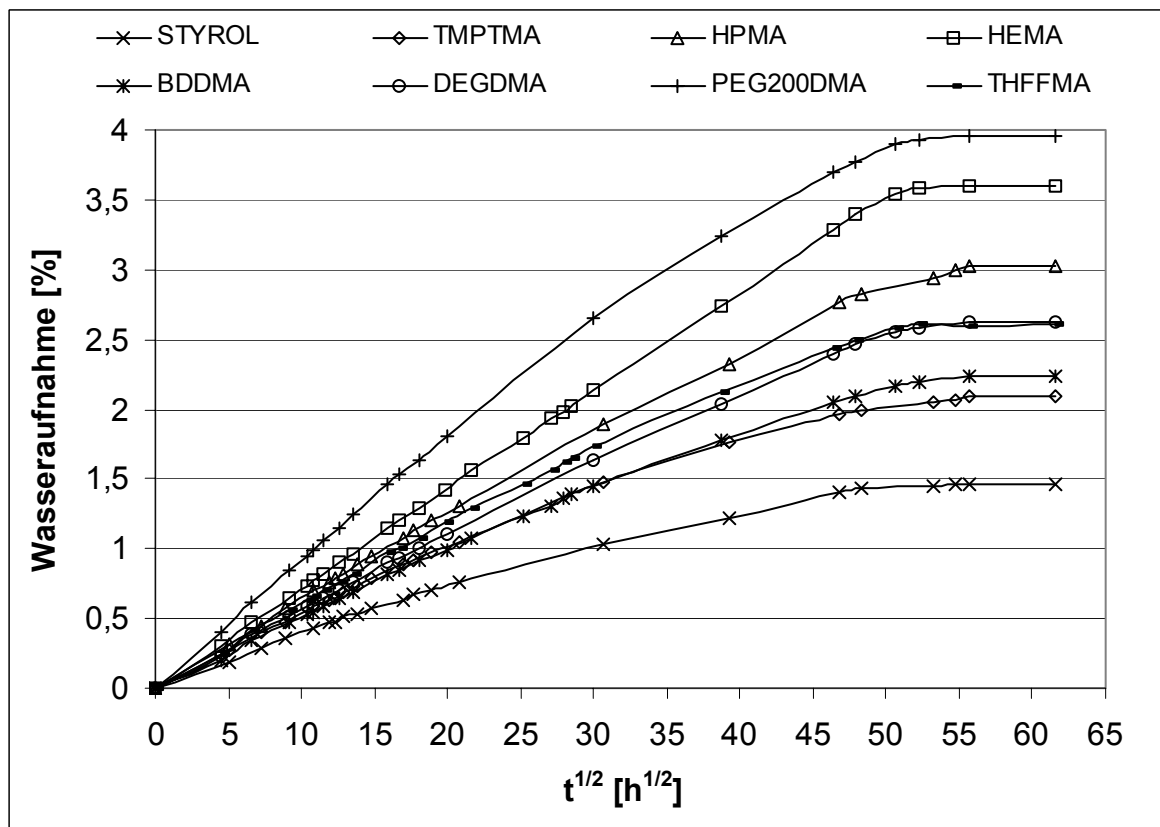


Abb. 4.43: Wasseraufnahme von VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration aufgetragen über der Wurzel der Zeit

Tabelle 4.21 gibt einen Überblick der zur Charakterisierung des Absorptionsverhaltens ermittelten Daten. Die Diffusionskoeffizienten $D_{0,5}$ zum Zeitpunkt $t_{0,5}$, zu dem gerade die Hälfte der Sättigungskonzentration erreicht worden war, wurden nach Gl. (3.7), Abschnitt 3.2.5 berechnet.

Wie in Abbildung 4.44 zu erkennen ist, scheint die Zunahme des Diffusionskoeffizienten der untersuchten Materialien umgekehrt proportional zur Sättigungskonzentration zu sein. Mit Ausnahme des PEG200DMA enthaltenden Harzformstoffes folgen alle Harze einem nahezu linearen Trend.

Tabelle 4.21: Sättigungskonzentration Δm_{\max} , Dauer bis zum Erreichen von Δm_{\max} , Zeitpunkt $t(0,5\Delta m_{\max})$ des Erreichens der Hälfte der Sättigungskonzentration und Diffusionskoeffizient $D_{0,5}$ der untersuchten VE-Harze mit verschiedenen Co-Monomeren

| Co-Monomer | Δm_{\max} [%] | $t(\Delta m_{\max})$ [h] | $t_{0,5}$ [h] | $D_{0,5}$ [10^{-9} cm ² /s] |
|------------|-----------------------|--------------------------|---------------|---|
| Styrol | 1,5 | 3025 | 429 | 5,6 |
| HEMA | 3,6 | 3025 | 702 | 3,1 |
| HPMA | 3,0 | 3364 | 625 | 3,5 |
| THFMA | 2,6 | 2809 | 506 | 4,3 |
| BDDMA | 2,2 | 2756 | 467 | 4,7 |
| DEGDMA | 2,6 | 3025 | 552 | 3,9 |
| PEG200DMA | 4,0 | 2809 | 484 | 4,2 |
| TMPTMA | 2,1 | 3025 | 428 | 5,0 |

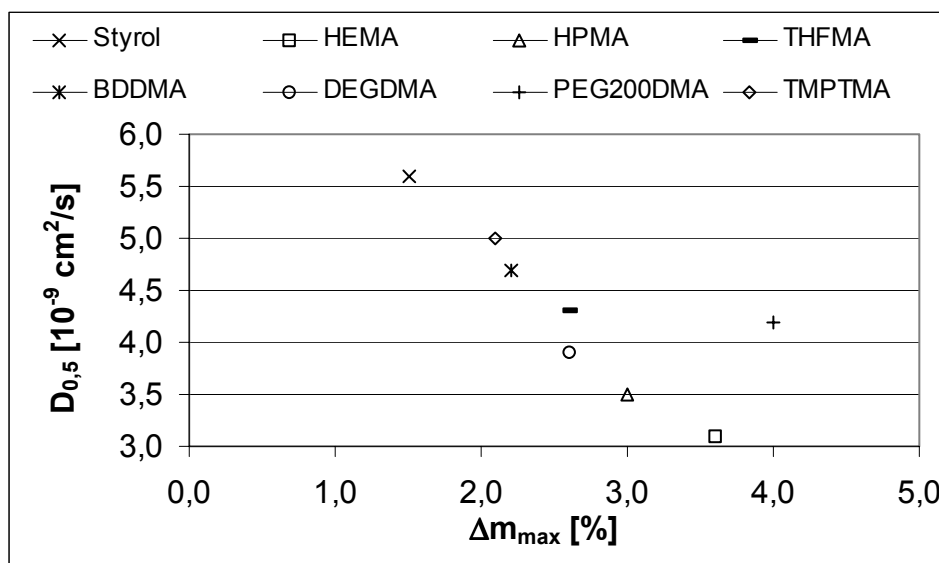


Abb. 4.44: Diffusionskoeffizient $D_{0,5}$ von VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über der Sättigungskonzentration

Andere systematische Zusammenhänge zwischen weiteren Eigenschaften der Harzformstoffe wie z. B. der Dichte oder dem scheinbaren mittleren Molekulargewicht konnten nicht gefunden werden. Zwischen diesen Größen und dem Diffusionskoeffizienten konnten auch in anderen Arbeiten mit verschiedenen styrolhaltigen VE-Harzen auf Bisphenol-A- und Novolak-Basis keine Korrelationen

gefunden werden. Dort kam man nach Untersuchungen an VE-, UP- und Epoxidharzen zu dem Schluss, dass derzeit mit keiner der Theorien über die Molekulardiffusion in Polymeren die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten verschiedener Materialien erklärt werden können. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Diffusion von Wasser auf die Entstehung eines Wasser/Polymer-Komplexes zurückzuführen ist und von dessen Dissoziationsrate bestimmt wird [99].

Häufig werden die bei der Absorption von Wasser erreichten Sättigungskonzentrationen von verschiedenen Harzformstoffen auf zwei Theorien zurückgeführt:

1. Die von einem Harzformstoff aufgenommene Wassermenge ist in erster Linie auf freie Volumina zurückzuführen. Diese werden von der Dichte, der Netzwerkstruktur und von Fehlstellen bestimmt.
2. Die Sättigungskonzentration ist auf Interaktionen zwischen Wassermolekülen und dem Polymer zurückzuführen.

Zu 1.:

Zwischen dem scheinbaren mittleren Molekulargewicht zwischen den Netzwerkknoten und der Sättigungskonzentration der untersuchten Materialien ist kein systematischer Zusammenhang zu erkennen (Abb. 4.45). Die Sättigungskonzentrationen aufgetragen über der Dichte der ausgehärteten Harzformstoffe deuten darauf hin, dass die maximal aufgenommene Wassermenge mit zunehmender Dichte ansteigt (Abb. 4.46).

Zu 2.:

Es scheint naheliegend, dass die von einem Harzformstoff maximal aufgenommene Wassermenge in Zusammenhang mit dessen Hydrophilie steht [100]. Deshalb wurde versucht, die ermittelten Sättigungswerte mit den Konzentrationen von polaren Gruppen in Korrelation zu bringen. Tabelle 4.22 gibt einen Überblick der Anteile von Hydroxid- (-OH-), Ether- (-O-) und Estergruppen (-COO-) für die untersuchten Harze.

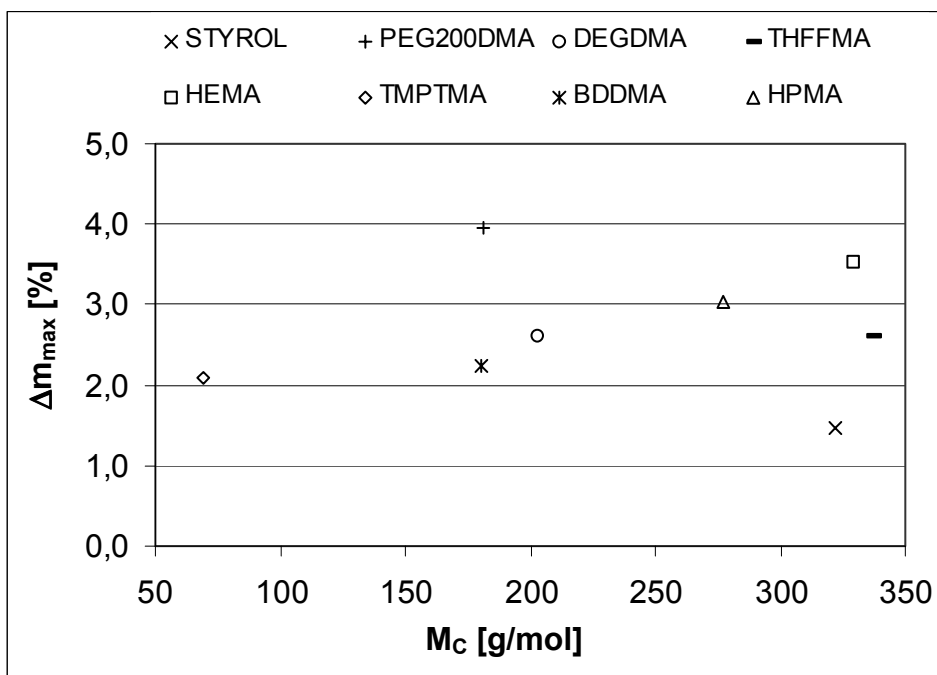


Abb. 4.45: Sättigungskonzentrationen Δm_{max} von VE-Harzformstoffen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über dem scheinbaren mittleren Molekulargewicht M_c .

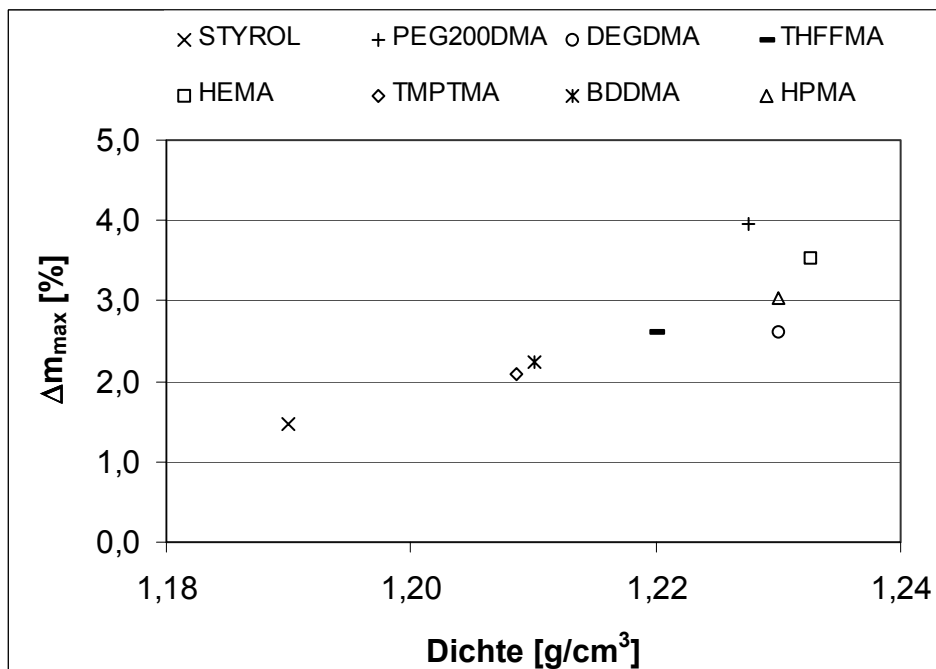


Abb. 4.46: Sättigungskonzentrationen Δm_{max} von VE-Harzformstoffen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über der Dichte.

Tabelle 4.22: Molare Konzentrationen von Hydroxid- (-OH-), Ether- (-O-) und Estergruppen (-COO-) pro kg gelöstes Harz für VE-Harze mit verschiedenen Co-Monomeren

| Co-Monomer | -OH- | -O- | -COO- |
|------------|----------|------|-------|
| | [mol/kg] | | |
| Styrol | 4,56 | 2,54 | 4,37 |
| HEMA | 4,46 | 2,46 | 4,28 |
| HPMA | 2,32 | 2,16 | 5,27 |
| THFMA | 2,27 | 3,63 | 5,14 |
| BDDMA | 2,00 | 5,88 | 4,54 |
| DEGDMA | 1,98 | 1,84 | 5,81 |
| PEG200DMA | 2,87 | 2,67 | 2,67 |
| TMPTMA | 2,54 | 4,07 | 4,07 |

Zur Veranschaulichung wurden die Sättigungskonzentrationen der verschiedenen Harzformstoffe über ihren jeweiligen Konzentrationen an OH-Gruppen (s. Abb. 4.47), -O-Gruppen (Abb. 4.48) und -COO-Gruppen (Abb. 4.49) aufgetragen.

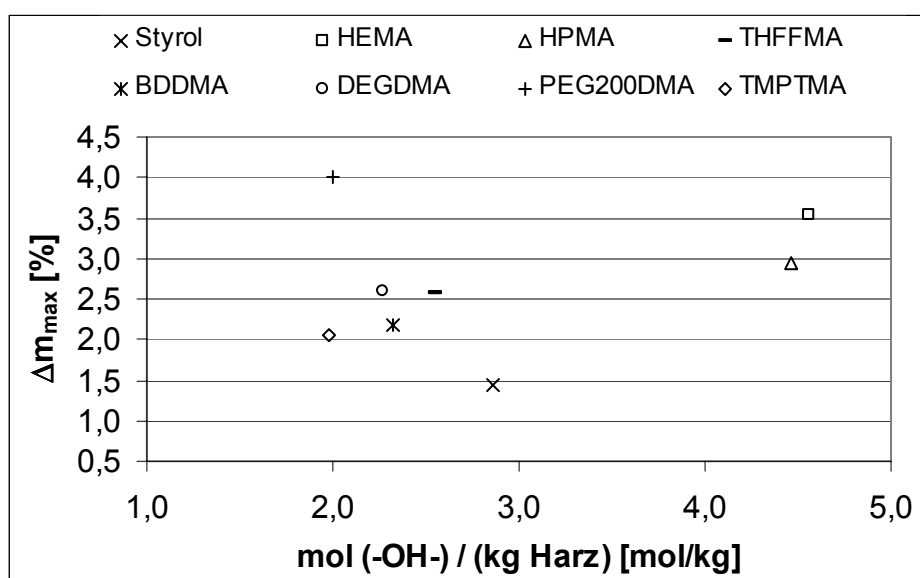


Abb. 4.47: Sättigungskonzentrationen Δm_{\max} von VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über der Konzentration an (-OH)-Gruppen

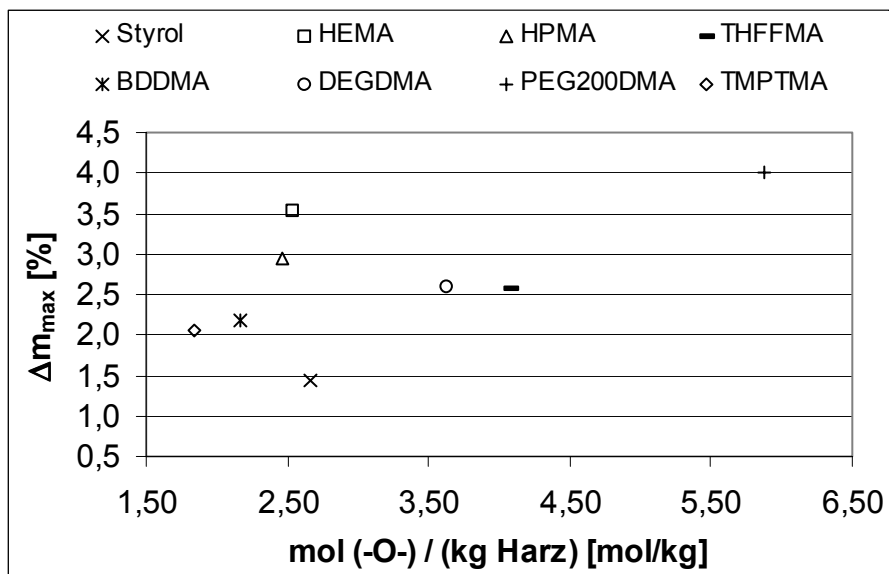


Abb. 4.48: Sättigungskonzentrationen Δm_{\max} von VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über der Konzentration an (-O)-Gruppen

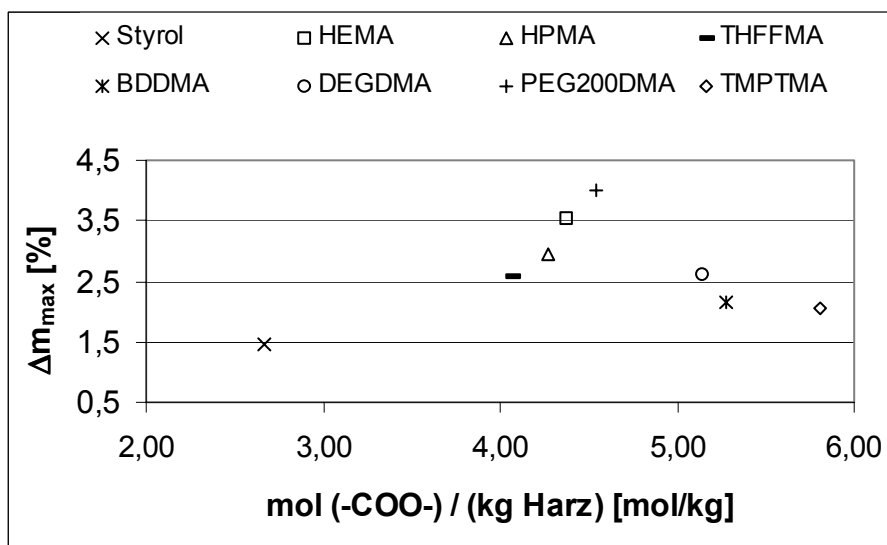


Abb. 4.49: Sättigungskonzentrationen Δm_{\max} von VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über der Konzentration an (-COO)-Gruppen

Die Werte streuen breit und es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen der maximal aufgenommenen Wassermenge und der Konzentration einer der betrachteten polaren Gruppen abgeleitet werden. Deshalb wurden schließlich die Sättigungswerte Δm_{\max} über der Summe der einzelnen Konzentrationen der -OH-, -COO- und -O-Gruppen aufgetragen (Abb. 4.50).

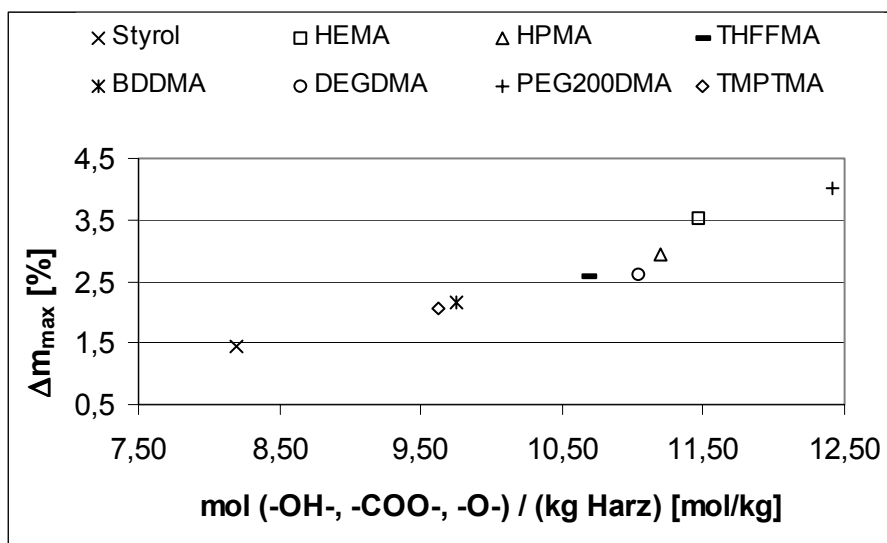


Abb. 4.50: Sättigungswerte Δm_{\max} von VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren aufgetragen über der Summe der jeweiligen Konzentrationen der -OH-, -COO- und -O-Gruppen

Hier ist eine nahezu lineare Abhängigkeit zu erkennen, welche die naheliegende Vermutung bestätigt, dass die Hydrophilie eines Harzformstoffes maßgeblich vom Gehalt an polaren Strukturen im Netzwerk bestimmt wird. Eine Gewichtung, in wie fern die verschiedenen Gruppen im einzelnen zur Wasseraufnahme beitragen, ist jedoch nicht möglich.

Die Aufnahme von Wasser kann zur Hydrolyse der Estergruppen von VE-Harzformstoffen führen, wenn auch erst nach längerer Zeit und in geringerem Maße als bei UP-Harzen. Sowohl die Hydrolyse als auch die Wasseraufnahme führen zur Plastifizierung der Matrix und zur Erniedrigung der T_g sowie zur Abnahme der mechanischen Eigenschaften [101]. Veränderungen, die lediglich auf die Wasseraufnahme zurückzuführen sind, können durch Trocknen wieder rückgängig gemacht werden, Defekte infolge von Hydrolyse jedoch nicht [17, 102]. Die Bilder der Proben nach der Trocknung zeigten nur sehr geringfügige Veränderungen auf den Oberflächen. Zur weiteren Beurteilung, in wie weit es bei den untersuchten Materialien zur Hydrolyse kam, wurden der Einfluss der Wasserabsorption auf die Biegeeigenschaften, das thermische Verhalten und die Glasübergangstemperaturen untersucht.

Änderung der Biegeeigenschaften infolge von Wasseraufnahme und Trocknung

Auffallend ist die hohe Zunahme der Biegefestigkeit und der Dehnung des HEMA enthaltenden VE-Harzformstoffes bei unveränderter Steifigkeit. Eine Zunahme der Dehnung und der Festigkeit wurde ebenfalls bei den HPMA, THFMA und styrolhaltigen Formstoffen beobachtet. Der E-Modul blieb bei allen untersuchten Materialien nahezu unverändert (Abb. 4.51).

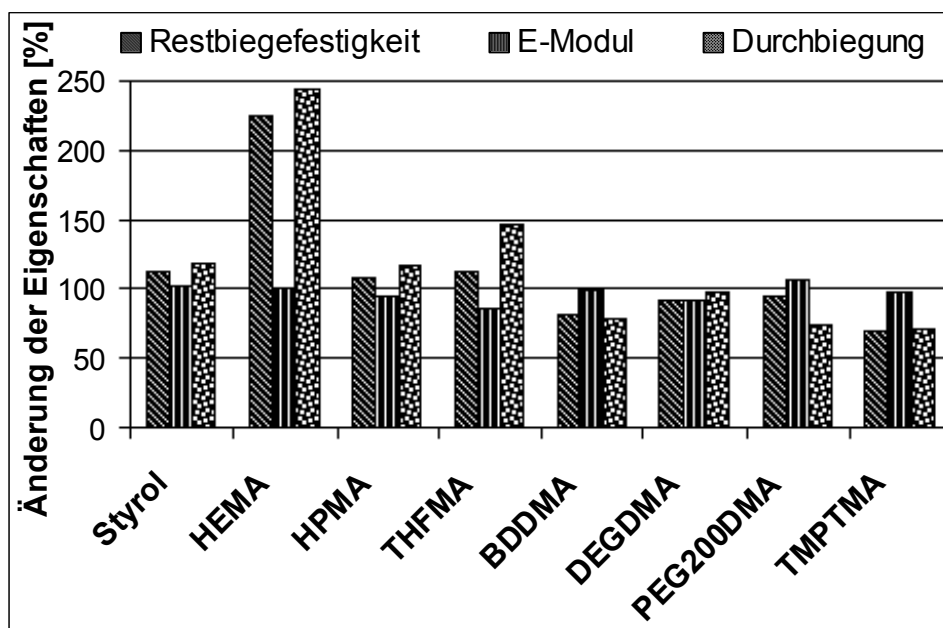


Abb. 4.51: Änderung der Biegeeigenschaften der VE-Harzformstoffe mit verschiedenen Co-Monomeren nach Lagerung in Wasser bei RT und Trocknung (3 h / 100°C) in Relation zu den Werten der bei RT gelagerten Proben.

Mit Abstand die niedrigsten Biegeeigenschaften wurden für den TMPTMA enthaltenden Formstoff ermittelt, was mit dem Ergebnis des Kochversuchs in 10-prozentiger NaOH-Lösung korreliert.

Der nach der Trocknung im VE/HEMA-Formstoff verbliebene Wassergehalt von ca. 2% ist mehr als doppelt so hoch wie im Mittel bei den übrigen. Der niedrigste Wert von 0,15 % wurde für das styrolhaltige Harz ermittelt.

Die hohe Zunahme der Biegefestigkeit und der Dehnung beim HEMA enthaltenden Harzformstoff ist möglicherweise auf die relativ hohe verbliebene Massenzunahme

nach der Trocknung in Kombination mit der anschließenden Trocknung bei 100°C zurückzuführen. Es ist bekannt, dass in ein Polymernetzwerk eindringende Moleküle die Netzwerkstruktur verändern und sogar zur Umorientierung von langen Molekülketten führen können [101]. Häufig wird berichtet, dass solche Einflüsse durch anschließende Trocknung wieder rückgängig gemacht werden können. Der relativ hohe Restwassergehalt lässt jedoch zwei Schlüsse zu: Zum einen könnten die im Formstoff verbliebenen Wassermoleküle eine stärkere plastifizierende Wirkung haben als die während der Absorption ausgewaschenen niedermolekularen Bestandteile und Restmonomere. Zum anderen könnten die Wassermoleküle die wegen der hohen Trocknungstemperatur relativ gut beweglichen Molekülketten zu einer Umorientierung bewegt und damit auch zum Abbau innerer Spannungen geführt haben.

Änderung der thermischen Beständigkeit infolge von Wasseraufnahme und Trocknung

Zur Beurteilung des Einflusses der Wasseraufnahme auf die thermische Beständigkeit der Harzformstoffe wurden nach der Trocknung der Prüfkörper Proben nahe der Oberfläche entnommen und mittels Thermogravimetrie im Temperaturbereich von 30°C bis 600°C untersucht. Die Temperaturen T ($\Delta m_{\max}=1\%$), bei der die Massenabnahme 1% betrug und die Temperatur T ($\Delta m_{\max}=10\%$), bei der die Massenabnahme 10% betrug wurden mit den entsprechenden Werten von Referenzproben verglichen. Die Änderungen dieser Temperaturwerte wurden mit ΔT ($\Delta m_{\max}=1\%$), bzw. ΔT ($\Delta m_{\max}=10\%$) bezeichnet und sind in Tabelle 4.23 enthalten. Ausserdem wurde das Peakmaximum T_P der differentiellen, sogenannten DTG-Kurve, zur Charakterisierung der Formstoffe herangezogen [70].

Die nach der Wasseraufnahme und anschließender Trocknung ermittelten T_P - und $T(\Delta m_{\max}=10\%)$ - Werte weichen bei allen Materialien nur geringfügig von denen der Referenzproben ab (in vergleichenden Messungen wurde festgestellt, dass Abweichungen von bis zu 15 K vernachlässigt werden können).

Bei den $T(\Delta m_{\max}=1\%)$ – Werten wurden allgemein erheblich höhere Änderungen festgestellt. Außer beim TMPTMA enthaltenden Formstoff, bei dem eine Temperaturzunahme von 24 °C auftrat, nahmen die Werte deutlich ab.

Tabelle 4.23: Mittels TG ermittelte charakteristische Temperaturen von VE-Harzformstoffen nach Absorption von Wasser und Trocknung

| Co-Monomer | T_P | ΔT_P | $\Delta T (\Delta m_{\max}=1\%)$ | $\Delta T (\Delta m_{\max}=10\%)$ |
|------------|-------|--------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | [°C] | | | |
| Styrol | 450 | 1 | -53 | 0 |
| HEMA | 438 | -5 | -48 | -11 |
| HPMA | 443 | +5 | -20 | +3 |
| THFMA | 437 | +7 | -26 | +2 |
| BDDMA | 446 | +5 | -18 | +3,5 |
| DEGDMA | 443 | 0 | -32 | -2,5 |
| PEG200DMA | 436 | -2 | -17 | +9 |
| TMPTMA | 468 | +5 | +24 | +4,5 |

Eine Erklärung für diese Beobachtungen ist, dass während der Wasseraufnahme und/oder der Trocknung niedermolekulare Bestandteile entstanden oder losgelöst und während der TG-Messung relativ schnell aus den Proben entfernt wurden. Die restliche Netzwerkstruktur war von ähnlicher thermischer Beständigkeit wie die der unmittelbar nach der Herstellung und Nachhärtung geprüften Referenzproben. Beim VE/TMPTMA-Formstoff hingegen könnte es während der Absorption primär zum Herauswaschen niedermolekularer Bestandteile und/oder sogar während der Trocknung zur Nachvernetzung und damit zu einer höheren thermischen Beständigkeit gekommen sein. Die Zunahme des T_P -Wertes bekräftigen diese Annahme.

Zwischen der Funktionalität der Co-Monomere oder den strukturellen Eigenschaften wie Dichte oder Vernetzungsgrad der Formstoffe und der thermischen Beständigkeit nach der Absorption von Wasser lassen die gefundenen Ergebnisse keinen Zusammenhang erkennen.

Einfluss von Wasseraufnahme und Trocknung auf die Glasübergangstemperatur

Von den Prüfkörpern wurden nach der Entnahme aus dem Wasser sowie nach der Trocknung nahe der Oberfläche Proben entnommen und mittels DSC untersucht. Die

ermittelten Glasübergangstemperaturen sind in Tabelle 4.24 den Werten von Referenzproben, die nach der Herstellung und anschließender Nachhärtung analysiert wurden, gegenübergestellt.

Tabelle 4.24: Glasübergangstemperaturen T_g der untersuchten VE-Harzformstoffe nach Wasseraufnahme (T_{g,H_2O}), nach Trocknung ($T_{g,Tr}$) und nach der Herstellung ($T_{g,Ref}$)

| Co-Monomer | 1. T_g - Stufe | | | 2. T_g - Stufe | | |
|------------------|------------------|--------------|------------|------------------|--------------|------------|
| | $T_{g,Ref}$ | T_{g,H_2O} | $T_{g,Tr}$ | $T_{g,Ref}$ | T_{g,H_2O} | $T_{g,Tr}$ |
| | [°C] | | | | | |
| Styrol | 66 | 54 | 55 | 150 | 132 | 147 |
| HEMA | 57 | 50 | n. b. *) | 120 | 100 **) | 122 |
| HPMA | 64 | 52 | 44 | 123 | 96 | 113 |
| THFMA | 64 | 38 | 45 | 112 | 109 | 108 |
| BDDMA | 57 | 46 | 41 | 121 | 103 | 106 |
| DEGDMA | 58 | 45 | 43 | 122 | 99 | 115 |
| PEG200DMA | 53 | 47 | 41 | 115 | 94 | 116 |
| TMPTMA | 44 | 49 | 44 | 136 ***) | 110 | 164 |

*) Die 1. Stufe war nicht zu erkennen.

**) Es kam zu einer geringen Nachvernetzung. Der ermittelte T_g -Wert ist deshalb unsicher.

***) Es wurde eine 3. Stufe mit einer T_g von 202 °C gefunden.

Bei allen Materialien mit Ausnahme des TMPTMA enthaltenden Formstoffes kam es infolge der Wasseraufnahme zu einer Erniedrigung der T_g -Werte beider Stufen. Beim VE/TMPTMA-System wurde die T_g der 1. Stufe um 5 K erhöht. Nach der Trocknung wurde derselbe Wert wie vor der Wasseraufnahme ermittelt. Die T_g -Werte der 1. Stufe nach der Trocknung sind bei den übrigen Formstoffen deutlich niedriger als die Werte vor der Wasseraufnahme. Die Werte der 2. Stufe sind im Falle von BDDMA etwas niedriger und für TMPTMA deutlich höher als zuvor. Für die übrigen Harzformstoffen liegen die Werte nach der Trocknung im Bereich der Referenzwerte, was auf eine geringere bleibende Veränderung der „übergeordneten“ Struktur schließen lässt.

Die im vorherigen Abschnitt formulierte Vermutung, dass es beim VE/TMPTMA-Formstoff zur Nachvernetzung kam, wird durch die deutlich erhöhte Temperatur der 2. T_g -Stufe bekräftigt.

4.1.11 Haftung an Granit und Beton

Die Beurteilung des Einflusses der verschiedenen Methacrylate auf die Adhäsions-eigenschaften der Harze auf Betonoberflächen erfolgte mittels Druck-Scher-versuchen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Haftung an den Füllstoffen (Naturstein) geringer ist als an Zementstein. Zum Vergleich des Adhäsions-vermögens der ausgewählten Materialien wurden deshalb Versuche mit Granitprüf-körpern durchgeführt. Dazu wurden die Harze mit Quarzsand der Körnung 0-0,4 mm gemischt. Der Füllstoffgehalt betrug 60 %. Außerdem wurden 2 % Thixotropiermittel, bezogen auf die Harzmasse, zugegeben, um ein Abtropfen der Verbundmasse zu verhindern. Geprüft wurden jeweils vier Prüfkörper. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 4.52 dargestellt.

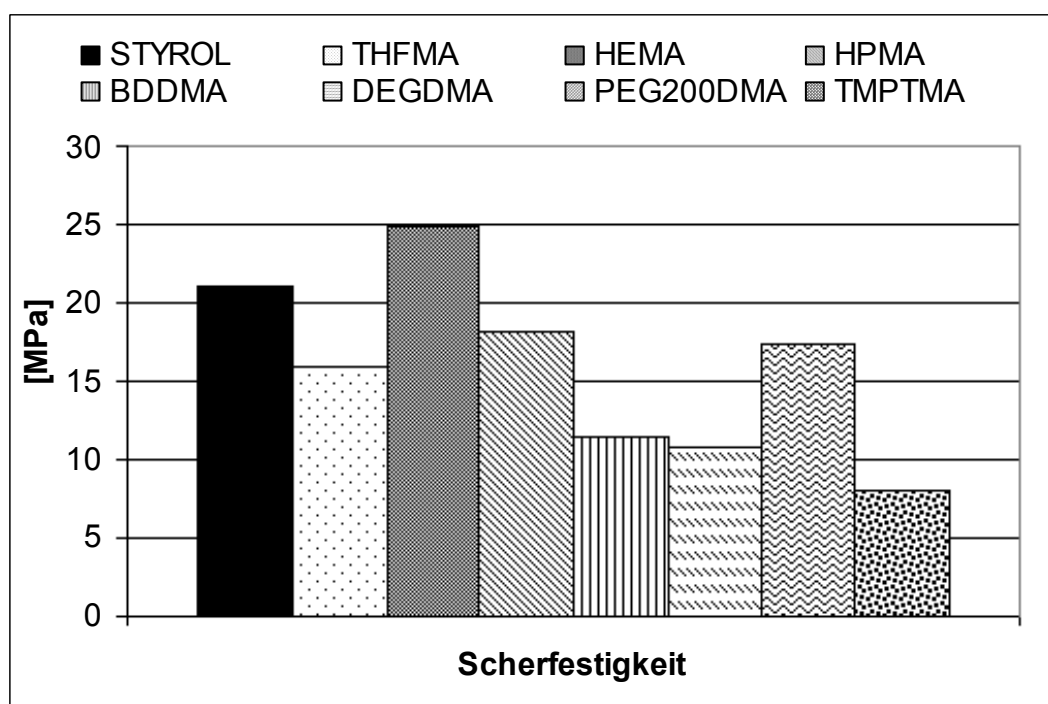


Abb. 4.52: Druckscherfestigkeitswerte von VE-Harz/Granit-Klebungen (Harze mit verschiedenen Co-Monomeren, gefüllt, Prüfkörper: 40x40x40 mm)

Der Bruch erfolgte bei allen Versuchen in der Grenzschicht. Die Granitwürfel brachen nicht. Es fällt auf, dass mit Ausnahme des PEG200DMA enthaltenden Formstoffes die Scherfestigkeiten der Verbundmassen mit den höherfunktionellen Monomeren

geringer sind. Die höchsten Werte wurden mit den Hydroxymonomeren und mit Styrol erzielt.

Mit drei der Materialien wurden außerdem Versuche mit Betonprüfkörpern gleicher Abmessungen durchgeführt. Es wurden jeweils drei Prüfkörper getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.25 enthalten.

Tabelle 4.25: Druck-Scherfestigkeit von VE-Harzmassen mit verschiedenen Co-Monomeren und Betonkörpern (40×40×40 mm)

| Co-Monomer | HPMA | DEGDMA | TMPTMA |
|-----------------------|------|--------|--------|
| Scherfestigkeit [MPa] | 15,0 | 11,6 | 9,5 |

Bei diesen Versuchen war die Versagensart Betonbruch bzw. Mischbruch, d. h. Teile brachen aus den Prüfkörpern heraus. Die Scherfestigkeitswerte der verschiedenen Materialien sind deshalb nicht mit Sicherheit auf unterschiedliches Adhäsionsverhalten zurückzuführen. Dennoch ist eine ähnliche Tendenz wie bei den Versuchen mit den Granitprüfkörpern zu beobachten.

Die Festigkeitswerte im Falle von DEGDMA und TMPTMA liegen im Bereich der Werte von Standard-Polyesterharzen [103].

Zur Beurteilung der maximal auf die Betonscherfläche übertragbaren Spannung, wurden zusätzlich Versuche durchgeführt, bei denen die Klebflächen vor dem Aufbringen der VE/DEGDMA-Verbundmasse mit einer Isopropanol/Methacryloxypropyltrimethoxysilan-Lösung (10 Gew.-% Silan) beschichtet wurden. Es handelt sich dabei um einen für die untersuchten Materialien abgestimmten Haftvermittler [104-107]. Die Scherfestigkeit konnte dadurch um nahezu 100 % auf 22,2 MPa gesteigert werden, wobei es in zwei von vier Versuchen zum Betonbruch kam. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Haftung der untersuchten Verbundmassen an Beton noch erheblich gesteigert werden kann.

4.1.12 Fazit

Die bruchmechanischen Kennwerte der untersuchten Formstoffe lagen außer beim VE/TMPTMA-Harz in einem für ungefüllte Duromere üblichen Bereich [109-111]. Die Materialien mit den monofunktionellen Co-Monomeren weisen höhere Werte auf als die mit den höherfunktionellen. Das VE/PEG200DMA-Harz bildet dabei mit dem insgesamt höchsten G_C -Wert die Ausnahme. Die Beständigkeit der verschiedenen Materialien gegen Wasser und alkalische Medien war sehr unterschiedlich. Der Einfluss der Wasseraufnahme auf die thermische Beständigkeit und auf die DSC- T_g -Werte war gering. Alle VE/Methacrylat-Harze nahmen mehr Wasser auf als das styrolhaltige Harz, das zusammen mit dem VE/THFMA-Harz die beste Alkaliresistenz zeigte. Das VE/HEMA- und das VE/TMPTMA-Harz wurden im „Kochversuch“ nahezu vollständig zerstört. Sowohl die Wasseraufnahme als auch die Alkalibeständigkeit können auf die Konzentrationen bestimmter hydrophiler Gruppen zurückgeführt werden. Hingegen konnte zwischen der Molekularstruktur der Co-Monomere sowie der Schwindung der Harze und dem Adhäsionsvermögen keine direkte Abhängigkeit abgeleitet werden. Allgemein wurden mit den monofunktionellen Co-Monomeren höhere Scherfestigkeitswerte erzielt, als mit den höherfunktionellen, wobei das PEG200DMA enthaltende Harz die Ausnahme bildet. Eventuell führte die höhere Elastizität dieses Systems zu einer günstigeren Lastverteilung in der Klebfuge.

4.2 Eigenschaften der hergestellten Verbunddübelssysteme

Zur Beurteilung der Eignung der formulierten VE-Harze für Verbunddübel wurden die verschiedenen Harze vorbeschleunigt in Verbundankerglaspatronen abgefüllt und zum Verankern von hochfesten Gewindestangen der Größe M12 (Festigkeitsklasse 8.8) in Betonprüfkörpern verschiedener Festigkeiten verwendet. Da bei den durchgeführten Versuchen der Schwerpunkt auf Versagen durch Verbundbruch gelegt wurde, wurden nur ungerissene Prüfkörper ausgewählt, d. h. ohne Risse im Inneren, die sich möglicherweise beim Belasten der Ankerstange aufweiten und zum „Herausrutschen“ der Ankerstange führen können. Die Bohrlöcher wurden mit einem speziellen Bohrstander hergestellt. Durch einen einstellbaren Anschlag wurden für alle Versuche identische Bohrlochtiefen realisiert. Vor dem Einsetzen der Patronen

wurden die Bohrlöcher gründlich durch Bürsten und Ausblasen gereinigt, um sicherzustellen, dass der Verbund zur Bohrlochwand nicht von anhaftendem Bohrmehl behindert wurde. Die Ankerstangen wurden vorschriftsgemäss mit einem Bohrerhammer schlagend und drehend eingetrieben. Nach einer Wartezeit von einer Stunde wurden die Ankerstangen herausgezogen. Dabei wurden die Last und die Verschiebung gemessen. Anschliessend wurde für alle Versuche (wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben) die für die Beurteilung von Verbundankerbefestigungen relevante Kraft $F_{u,adh}$ ermittelt. Mit den $F_{u,adh}$ -Werten können nach Gl. (3.9) die mittleren Verbundspannungen bei Versagen des Verbundes berechnet werden.

4.2.1 Verbundfestigkeit in ungerissenem Beton

In Abb. 4.53 sind die Mittelwerte der aus den Last/Verschiebungskurven ermittelten Kräfte $F_{u,adh}$ und der bei $F_{u,adh}$ gemessenen Verschiebungen $s(F_{u,adh})$ graphisch dargestellt.

Je Harz-Typ wurden vier Versuche durchgeführt, wobei die Konzentrationen an Beschleuniger und Härter jeweils gleich waren. Die Betonfestigkeit β_w betrug 35 N/mm^2 .

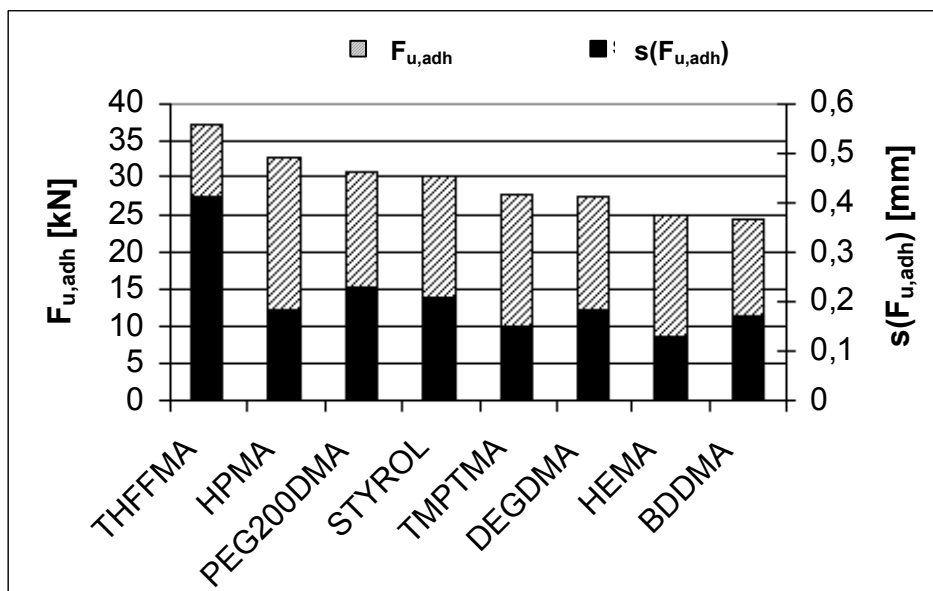


Abb. 4.53: Kraft $F_{u,adh}$ und zugehörige Verschiebung $s(F_{u,adh})$ von axialen Auszugsversuchen mit Verbundankern der Grösse M12 auf Basis der untersuchten VE-Harze mit verschiedenen Co-Monomeren in ungerissenem Beton ($\beta_w=35 \text{ N/mm}^2$)

Es sind deutliche Unterschiede je nach Co-Monomer-Typ sowohl bei den Kräften als auch bei den Verschiebungen auszumachen, wobei auffällig ist, dass die Verschiebungen bei allen Harzen mit Ausnahme des THFFMA-haltigen Systems weniger als 0,25 mm betragen. Die relativ hohe Verschiebung des THFFMA enthaltenden Systems lässt auf eine geringere Steifigkeit der Verbindung schliessen.

Die während der Auszugversuche gemessenen Maximalkräfte $F_{u,m}$ und die dabei aufgetretenen Verschiebungen $s(F_{u,m})$ sind in Abb. 4.54 dargestellt. Der Vergleich mit dem vorherigen Diagramm macht die Bedeutung der Bewertungskriterien nach [72] deutlich: Der in Abb. 4.53 erkennbare Trend setzt sich nicht fort. Das Harz mit der höchsten Maximalkraft, das styrolhaltige Harz, ist den THFFMA und HPMA enthaltenden Harzen hinsichtlich $F_{u,adh}$ deutlich unterlegen.

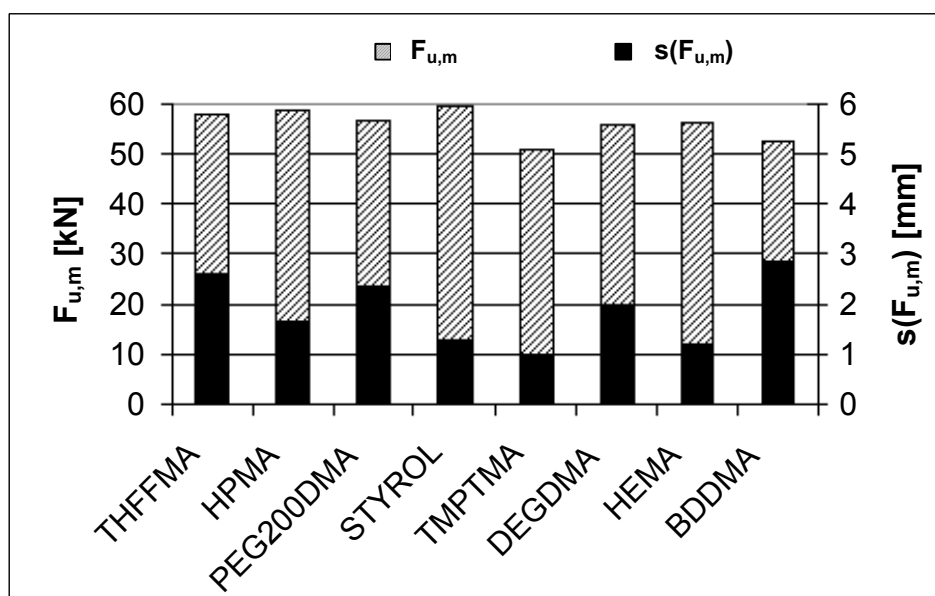


Abb. 4.54: Kraft $F_{u,m}$ und zugehörige Verschiebung $s(F_{u,m})$ von axialen Auszugsversuchen in ungerissenem Beton ($\beta_W=35 \text{ N/mm}^2$) mit Verbundankern der Grösse M12 auf Basis der untersuchten VE-Harze mit verschiedenen Co-Monomeren

Nach Gl. (2.1) wurde die in Abhängigkeit der Betonfestigkeit maximal erreichbare Auszuglast zu 61 kN berechnet. Aus Abb. 4.54 geht hervor, dass einige der Systeme deutlich unterhalb dieser Kraft versagten. Da auch die Werte für $F_{u,m}$ und $F_{u,adh}$ sehr

unterschiedlich sind, wurde für weitere Versuche die Gelierzeit der VE-Harze verdreifacht. Dadurch sollte u. U. die Benetzung der Bohrlochwand verbessert und infolge dessen die Auszugslast erhöht werden. Die Ergebnisse mit fünf der oben geprüften Harze in Beton von gleicher Festigkeit wie bei den vorherigen Versuchen sind in den Abb. 4.55 und 4.56 dargestellt.

Die Versuchsergebnisse lassen einen grossen Einfluss der Gelierzeit auf die Funktionsweise der hergestellten Verbunddübel erkennen. Ausser beim PEG200DMA-haltigen Harz konnten die $F_{u,adh}$ -Werte bei allen Systemen erheblich verbessert werden. Weiterhin wird die hohe Überlegenheit des HPMA enthaltenden Verbunddübels deutlich: Die Kraft $F_{u,adh}$ liegt bei dieser Harzformulierung im Bereich der maximalen Last $F_{u,m}$ aus der ersten Versuchsreihe.

Die maximalen Auszugslasten $F_{u,m}$ stiegen ebenfalls deutlich an und liegen bei allen VE-Harzen oberhalb der theoretischen mittleren Last von 61 kN (s. o.). Dieses Ergebnis lässt auf eine günstige Lastverteilung auf die Bohrlochwand schliessen. Mit dieser Annahme korreliert auch die Zunahme der Verschiebungen $s(F_{u,m})$.

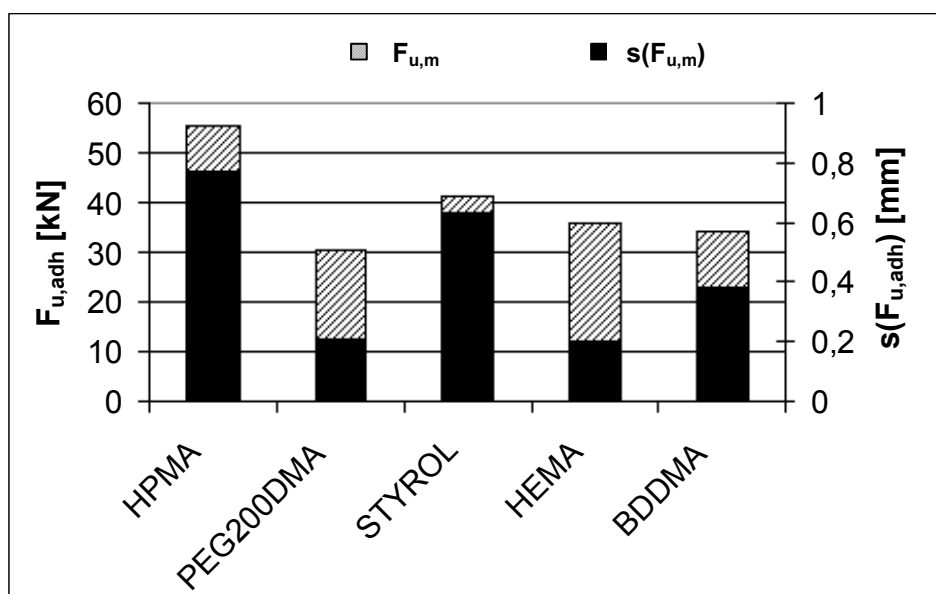


Abb. 4.55: Kraft $F_{u,adh}$ und zugehörige Verschiebung $s(F_{u,adh})$ von axialen Auszugsversuchen in ungerissem Beton ($\beta_w=35 \text{ N/mm}^2$) mit Verbundankern der Grösse M12 auf Basis der untersuchten VE-Harze mit im Vergleich zu Abb. 4.53 verlängerten Gelierzeiten

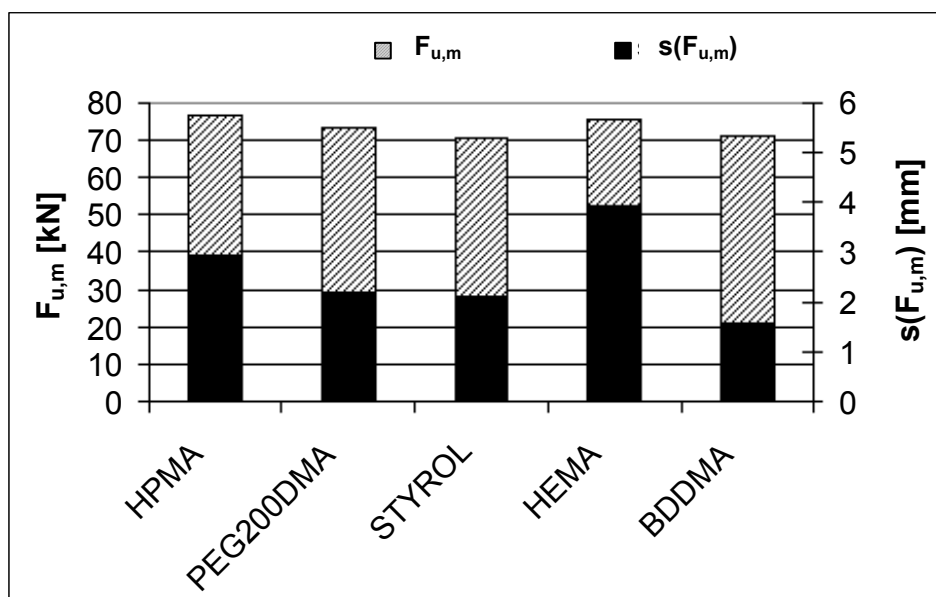


Abb. 4.56: Kraft $F_{u,m}$ und zugehörige Verschiebung $s(F_{u,m})$ von axialen Auszugsversuchen in ungerissemem Beton ($\beta_w=35 \text{ N/mm}^2$) mit Verbundankern der Grösse M12 auf Basis der untersuchten VE-Harze mit verschiedenen Co-Monomeren mit im Vergleich zu Abb. 4.54 verlängerten Gelierzeiten

4.2.2 Reaktivität von Glaspatronensystemen

Zur Beurteilung der Reaktivität von Glaspatronensystemen, die VE-Harze mit unterschiedlichen Co-Monomeren enthalten, wurde der exotherme Temperaturverlauf der Verbundmassen während des Aushärtens im Bohrloch herangezogen (Abb. 4.57). Gemessen wurde im Ringspalt zwischen der Ankerstange und der Bohrlochwand (vgl. Abschnitt 3.4.2). Das anfängliche Abfallen der Kurven resultiert aus der Reibung beim maschinellen Eintreiben der Stange. Die Anteile der verschiedenen Komponenten waren in allen Patronen gleich.

Im Vergleich zu den Temperaturkurven aus Abschnitt 4.1.2, wo die ungefüllten Harze untersucht wurden, fällt auf, dass die Temperaturpeaks bei der Härtung im Bohrloch vergleichsweise gering sind. Dies lässt auf eine extrem hohe Wärmeabfuhr durch die Füllstoffe, die Bohrlochwand und die Ankerstange schliessen.

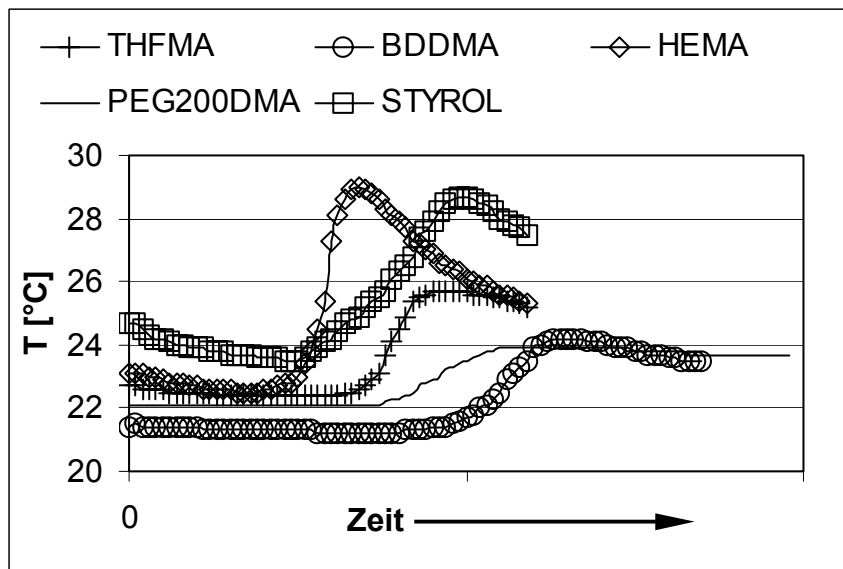


Abb. 4.57: Härtungstemperaturverläufe im Bohrloch von Reaktionsharzmörtelpatronen mit verschiedenen VE-Harzen bei Raumtemperatur

Es konnte zwar kein genereller Zusammenhang zwischen den charakteristischen Reaktionszeiten und der maximalen Auszugslast, bzw. $F_{u,adh}$ gefunden werden, doch wird anhand der Ergebnisse deutlich, dass insbesondere bei tiefen Temperaturen Unterschiede hinsichtlich des Vernetzungsgrades zu erwarten sind. Dies bedeutet, dass manche Harze deutlich höhere Mengen an Beschleuniger oder Härter benötigen, was höhere Kosten verursacht und die Topfzeit bei höheren Temperaturen deutlich reduziert.

4.2.3 Differenzkalorimetrie

In Hinblick auf erhöhte Einsatztemperaturen sowie mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit ist die Glasübergangstemperatur von Reaktionsharzmörtel nach der Verarbeitung von Interesse. Darüber hinaus stellt sich in Hinblick auf die Optimierung der Formulierung die Frage, ob es zwischen der maximalen Verbundfestigkeit und der T_g einen Zusammenhang gibt. Dazu wurden Proben aus den Reaktionsharzmörtelschalen von herausgezogenen Ankerstangen entnommen und im Temperaturbereich von -20 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 15 K/min mittels DSC untersucht. Zur Beurteilung wurden die Glasübergangstemperaturen und die exothermen Nachvernetzungsenthalpien herangezogen. In Abbildung 4.58 sind die

maximale Auszugslast, die charakteristische Last $F_{u,adh}$ und der Aushärtungsgrad A der untersuchten Reaktionsharzmörtel auf VE-Harzbasis abgebildet. Den Ergebnissen liegen Auszugsversuche mit Verbundankern der Grösse M12 zugrunde.

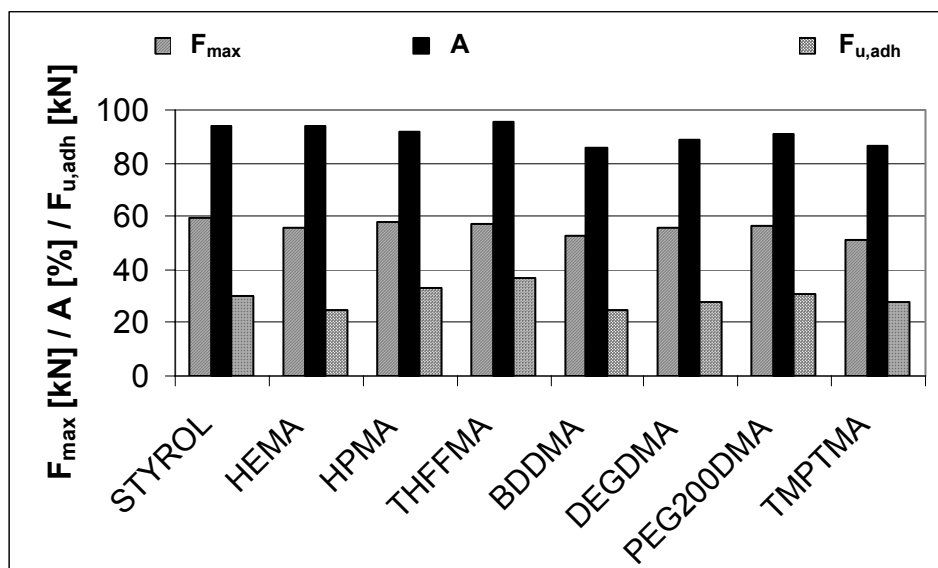


Abb. 4.58: Maximale Auszugslast F_{max} , charakteristische Last $F_{u,adh}$ und Aushärtungsgrad A von Versuchen mit Verbundankerpatronen der Grösse M12 auf VE-Harzbasis

Zwischen den im Diagramm aufgetragenen Werten ist kein systematischer Zusammenhang festzustellen. Es fällt lediglich auf, dass der Aushärtungsgrad der Reaktionsharzmörtel mit den bifunktionellen Co-Monomeren und TMPTMA etwas niedriger ist als im Falle der monofunktionellen Co-Monomere.

Auch zwischen den Glasübergangstemperaturen, die im Bereich von 58°C bis 64°C streuen, und den mechanischen Eigenschaften oder dem Aushärtungsgrad zeichnet sich kein eindeutiger Trend ab. Für das THFFMA enthaltende System wurde die niedrigste T_g ermittelt, die höchste für BDDMA. Die T_g -Werte der Mörtel unterscheiden sich um ± 3 K von den Werten der 1. Stufe der vollständig ausgehärteten, ungefüllten Harzformstoffe, mit Ausnahme des TMPTMA enthaltenden Mörtels, bei dem der Wert hier deutlich um 15 K höher liegt (vgl. Abschnitt 4.1.4).

4.2.4 Versuche unter Dauerlast

Zur Beurteilung der Kriechneigung von Verbundmassen auf Basis der ausgewählten Harze bzw. Co-Monomere wurden Langzeitversuche mit einer axialen Dauerlast von 10 kN bei RT und bei 65 °C durchgeführt. Abbildung 4.59 zeigt den Schlupf von Verbundankern der Größe M12 als Funktion der Zeit (Kriechkurven). Die Anfangsverschiebungen nach dem Aufbringen der Last variierten im Bereich von 0,15-0,20 mm und wurden im Diagramm nicht berücksichtigt.

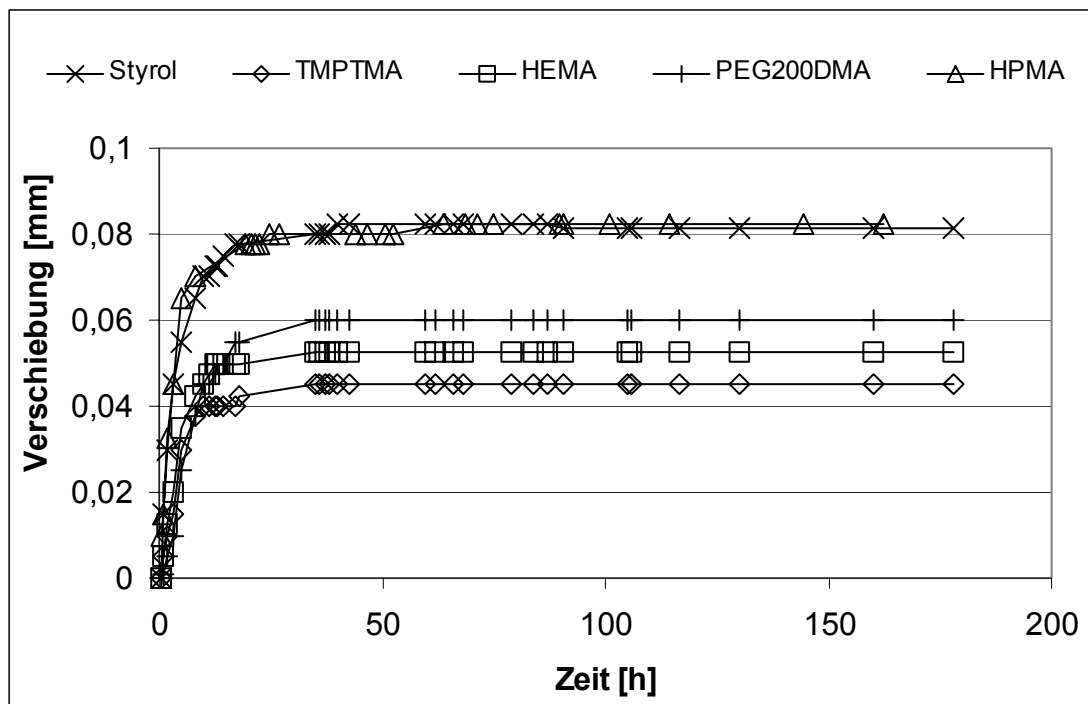


Abb. 4.59: Kriechkurven von Verbundankern der Größe M12 auf Basis von BIS-A-VE-Harzen mit verschiedenen Co-Monomeren in ungerissem Beton ($\beta_w=35 \text{ N/mm}^2$) unter 10 kN Dauerlast bei $T=65^\circ\text{C}$

Die gemessenen Verschiebungen sind insgesamt relativ niedrig, dennoch sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien zu beobachten. Am schnellsten erreichten die Anker ihren Plateauwert, die das VE-Harz auf Basis von TMPTMA bzw. HEMA enthielten, dicht gefolgt vom dem mit PEG200DMA. Bei den Verbundmassen mit Styrol bzw. HPMA erreichte der Kriechschlupf den Endwert erst später. Bei diesen Materialien war der maximale Schlupf mit ca. 0,08 mm etwa doppelt so hoch wie bei dem VE/TMPTMA-Harz. Die Werte der Anker mit den beiden anderen Co-Monomeren liegen mit 0,05 bzw. 0,06 mm dazwischen. Es hat den Anschein,

dass die höhervernetzenden Harze (vgl. Abschnitt 4.1.6) die Kriechneigung der Verbundanker verringern, allerdings bestätigte der Versuch mit dem HEMA enthaltenden Harz diese Beobachtung nicht. Der Temperatureinfluss wurde bei den durchgeführten Versuchen deutlich: Die Verschiebungen von Referenzversuchen mit gleicher Last bei Raumtemperatur lagen im Bereich von 0,0 bis 0,015 mm.

Insgesamt sind die gemessenen Werte relativ niedrig. Bei höheren Temperaturen sind bei verschiedenen Verbundankern Verschiebungen bis zu 1,0 mm beobachtet worden [38, 39].

4.2.5 Alkalibeständigkeit (Scheibenversuche)

Es wird berichtet, dass es in durchfeuchtetem Beton bei hoher Hydroxidkonzentration zur basischen Hydrolyse der Estergruppen von Kunstharzen in Verbunddübelmassen kommen kann [3]. Da die unverstärkten Harze bei den Kochversuchen in 10-prozentiger NaOH-Lösung unterschiedlich gut beständig waren (vgl. Abschnitt 4.1.8), wurden fünf der Materialien mittels sogenannter Scheibenversuche auf ihre Eignung zur Verwendung in Verbundankern getestet.

Ausgewählt wurden zwei Materialien, die eine geringe Alkalibeständigkeit im Kochversuch zeigten, die Harze mit HEMA bzw. TMPTMA, ein Harz von mittlerer Beständigkeit (Co-Monomer: HPMA) und eines mit hoher Beständigkeit (Co-Monomer: PEG200DMA).

Als Kriterium für die Beständigkeit der unterschiedlichen Verbundmaterialien wird der Quotient aus der Verbundfestigkeit nach Lagerung der Scheiben und der Verbundfestigkeit von Referenzproben, die trocken gelagert wurden, gebildet. Die Ergebnisse der Versuche nach einer Lagerdauer von sechs Tagen bei 60 °C in KOH-Lösung (pH = 13,2) sind in Tabelle 4.26 enthalten.

Tabelle 4.26: Restfestigkeit von Scheibenprüfkörpern nach 6-tägiger Lagerung in KOH-Lösung (pH = 13,2) bei 60 °C

| Co-Monomer | HEMA | TMPTMA | PEG200DMA | HPMA |
|--------------------|------|--------|-----------|------|
| Restfestigkeit [%] | 96 | 98,6 | 127 | 131 |

Die Verbundfestigkeitswerte nahmen bei den Verbundmassen, die HEMA bzw. TMPTMA enthielten, geringfügig ab und im Falle der PEG200DMA bzw. HPMA enthaltenden Systeme um ca. 30 % zu. Diese Ergebnisse lassen darauf schliessen, dass es nicht oder nur in geringem Ausmaß zur Hydrolyse der Estergruppen bzw. zur Schädigung der Matrix kam.

Es wurden weiterhin Scheibenprüfkörper mit der HPMA enthaltenden Verbundmasse in Anlehnung an die Kochversuche in 10-prozentiger NaOH Lösung durchgeführt. Als Referenz wurden außerdem Prüfkörper mit einer Verbundmasse auf Basis eines IS-UP-Harzes geprüft. Die Restfestigkeiten der beiden Verbundmassen sind in Tabelle 4.27 enthalten.

Tabelle 4.27: Restfestigkeit von Scheibenprüfkörpern nach 6-tägiger Lagerung in NaOH-Lösung (10 %) bei 60 °C

| Co-Monomer | HPMA | IS-UP |
|--------------------|------|-------|
| Restfestigkeit [%] | 97 | 58 |

Die Konzentration an OH⁻ - Ionen der 10-prozentigen Lösung ist ca. 15-fach höher als die einer Lösung mit einem pH-Wert von 13,2. Bei 60 °C wird außerdem die Hydrolyse der Estergruppen eher begünstigt als bei Raumtemperatur. Unter diesen vergleichsweise extremen Bedingungen blieb die Verbundfestigkeit im Falle der HPMA-haltigen Verbundmasse nahezu unverändert. Die hohe Festigkeitsabnahme der UP-Harzmasse lässt jedoch darauf schliessen, dass es unter den gewählten Prüfbedingungen durchaus zur Degradation der Matrix kommen kann.

4.2.6 Fazit

Die verschiedenen VE-Harze sind unterschiedlich gut für die Verwendung in Verbunddübeln geeignet. Dies wird sowohl anhand der Auszugversuche in Beton als auch durch die Messungen zur Beurteilung der Reaktivität deutlich. Offenbar trägt zu diesen Unterschieden auch die Formulierung des Härterpulvers bei. Wie zuvor gezeigt wurde, korrelieren die Temperaturverläufe nicht mit den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen (vgl. 4.12 und 4.14). Die besten Resultate wurden mit dem HPMA enthaltenden Harz erzielt. Die Aushärtungsgrade und die T_g-Werte der Verbund-

massen weichen um bis zu 16% voneinander ab. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen diesen Größen und der Verbundfestigkeit wurde nicht gefunden. Die Scheibenversuche in verschiedenen Laugen bestätigen die Folgerungen, die aus Untersuchungen mit UP-Harzen in hochgefülltem Polymerbeton gewonnen wurden: Dort wurde ebenfalls ein deutlich geringerer Einfluss des flüssigen Mediums auf die Harzmatrix festgestellt als auf die Reinharzprüfkörper [108].

4.3 Verfahren zur thermischen Nachhärtung von Verbunddübeln und Modellbetrachtung

Motivation

Die DSC-Untersuchungen der verschiedenen Reaktionsharzmörtelschalen von herausgezogenen Ankerstangen ergaben Aushärtungsgrade zwischen 86% und 94% sowie Glasübergangstemperaturen im Bereich von 57°C bis 66°C. Verglichen mit den maximal erreichbaren Werten von thermisch nachgehärteten Formstoffen sind diese Werte relativ niedrig. In Hinblick auf oberhalb der T_g stellt sich deshalb die Frage, ob unter Dauerlast Kriechen zu beobachten sein wird. Weiterhin wurde beobachtet, dass bei sämtlichen Harzsystemen entlang der Verankerungstiefe die T_g -Werte variieren, was auf eine inhomogene Struktur der Verbundmassen hindeutet.

Um eine möglichst homogene, hochvernetzte Struktur und verbesserte Versuchsbedingungen zu erzielen, ist es deshalb von Interesse, den Aushärtungsgrad zu erhöhen. Dies kann bei Reaktionsharzen durch thermisches Nachhärten erreicht werden. Ein höherer Aushärtungsgrad führt zudem zu einer besseren thermischen sowie chemischen Beständigkeit der Reaktionsharzmassen.

Die thermische Nachhärtung von Reaktionsharzmörtel bietet folgende Vorteile:

- kürzere Aushärtezeiten, insbesondere bei tiefen Umgebungstemperaturen
- höherer und über die Verankerungstiefe gleichmäßiger Vernetzungsgrad und damit verbesserte thermische und chemische Beständigkeit
- Reduzierung von Beschleuniger und Inhibitorsystemen im Harz: Gegebenenfalls ist sogar die Verwendung unbeschleunigter Harze möglich, was eine verlängerte, unproblematische Lagerung sowie Kostenreduzierung mit sich bringt. Unbeschleunigte Harze sind außerdem weniger gesundheitsgefährdend und die Gelierzeit wäre beliebig definierbar, wodurch eine definierte Benetzung der Oberflächen möglich ist.
- bessere Reproduzierbarkeit von Versuchsergebnissen bei homogener Vernetzung und gleichem Aushärtungsgrad bei Vergleichsversuchen mit verschiedenen Harze

Hinzu kommen jedoch ein zusätzlicher Arbeitsschritt (Erwärmen des Stangenendes) sowie die Energie- und Apparatkosten.

Es gilt in einem ersten Schritt, am Beispiel von Verbunddübeln der Größe M12 eine effektive Methode zu finden, um das aus dem Befestigungsgrund herausragende Ende der Ankerstange möglichst schnell und gezielt zu erwärmen und durch Wärmeleitung innerhalb der Stahlstange die Mörtelschale entlang der Verankerungstiefe zu erwärmen und dabei nachzuhärten.

Erwärmen des Stangenendes mit Heißluft

Modellbetrachtung

Als einfachste Möglichkeit zum Erwärmen der Ankerstange wird das „freie“ Ende der Ankerstange mit Heißluft erwärmt. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die gesamte Mantelfläche und die Stirnfläche des Stangenendes vollständig angeströmt werden, dass die vom Luftstrom an die Stange abgegebene Wärme ohne Verluste zum Erwärmen der Stange zur Verfügung steht und Temperaturunterschiede innerhalb der Stange vernachlässigbar sind.

$$\alpha(\vartheta_H - \vartheta) \cdot \left[\frac{\pi\phi^2}{4} + \pi \cdot \phi \cdot l_0 \right] \cdot dt = \frac{\pi \cdot \phi^2}{4} \cdot l \cdot c \cdot \rho \cdot d\vartheta \quad (4.7)$$

mit

- ϑ Temperatur der Ankerstange
- ϑ_H Temperatur der Heißluft
- t Zeit
- ϕ Durchmesser der Ankerstange
- $\frac{\pi\phi^2}{4}$ Stirnfläche der Ankerstange
- l_0 Länge des freien Teils der Ankerstange
- l Gesamtlänge der Stange
- α Wärmeübergangszahl
- c Spezifische Wärmekapazität von Stahl
- ρ Dichte von Stahl

und damit

$$\pi \cdot l_0 \phi = \text{Mantelfläche des freien Teils der Ankerstange}$$

Die Anwendung der Substitutionsregel liefert:

$$\vartheta^* = \vartheta_H - \vartheta \quad (a)$$

und

$$d\vartheta^* = -d\vartheta \quad (b)$$

Einsetzen in Gleichung (4.1) und Vereinfachen ergibt

$$\frac{d\vartheta^*}{\vartheta^*} = - \frac{\alpha \cdot \left(\frac{\phi}{4} + l_0 \right)}{l \cdot c \cdot \rho \cdot \frac{\phi}{4}} \cdot dt \quad (4.8)$$

Durch Integration erhält man:

$$\ln \frac{\vartheta^*}{\vartheta_A^*} = -t \left[\frac{\alpha \left(\frac{\phi}{4} + l_0 \right)}{\frac{\phi}{4} \cdot l \cdot c \cdot \rho} \right] \quad (4.9)$$

mit $\vartheta_A^* = \text{Startwert} = \vartheta_H - \vartheta_0$; ϑ_0 ist der Wert zum Zeitpunkt $t = 0$ ($\vartheta_0 = \vartheta_U$) und ϑ_U die Umgebungstemperatur. Damit gilt:

$$\frac{\vartheta^*}{\vartheta_A^*} = \exp \left[-t \frac{\alpha \cdot \left(\frac{\phi}{4} + l_0 \right)}{\frac{\phi}{4} \cdot l \cdot c \cdot \rho} \right] \quad (4.10)$$

Einsetzen der Substitutionen (a) und (b) liefert

$$\frac{\vartheta_H - \vartheta}{\vartheta_H - \vartheta_U} = \exp \left[- \frac{t \cdot \alpha \cdot \left(\frac{\phi}{4} + l_0 \right)}{\frac{\phi}{4} \cdot l \cdot c \cdot \rho} \right] \quad (4.11)$$

Auflösen von Gleichung (4.11) nach ϑ ergibt die Temperatur der Stange zum Zeitpunkt t .

Zur Berechnung wurde die Dichte des Stahl zu 7800 kg/m^3 , α zu $20 \text{ W/m}^2\text{K}$ und c zu 450 J/kgK angenommen.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Temperaturmessungen in 25 (T_1) und 50 mm (T_2) Tiefe des Ringspalts zwischen Ankerstange und Bohrlochwand weichen erheblich von den nach Gl. 4.11 berechneten Werten (t_{theor}) ab. Vor allem sind auch die Temperaturunterschiede zwischen den Messpunkten sehr hoch. So betrug bei einer Temperatur der Heißluft von $\vartheta_H = 150 \text{ °C}$ im Gleichgewichtszustand die Temperatur T_1 am oberen Meßpunkt 48 °C , am unteren (T_2) lediglich 31 °C (vgl. Tabelle 4.28).

Tabelle 4.28: Maximal erreichbare Temperaturen im Ringspalt in Abhängigkeit der Verankerungstiefe und der Heißlufttemperatur ϑ_H , erforderliche Heizdauer t_H und berechnete Zeit t_{theor}

| | $\vartheta_H = 150 \text{ °C}$ | t_H [min] | $\vartheta_H = 285 \text{ °C}$ | t_H [min] | $\vartheta_H = 330 \text{ °C}$ | t_H [min] |
|--------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| T_1 [°C] | 48 | 12 | 70 | 15 | 115 | 35 |
| T_2 [°C] | 31 | | 40 | | 86 | |
| t_{theor} | | 5 | | 4,5 | | 7,5 |

Die Ergebnisse zeigen, dass die Wärmeverluste zu hoch bzw. die erreichten Temperaturen zur Nachhärtung, vor allem im unteren Bereich, zu niedrig sind. Es wurde deshalb ein zweites Verfahren angewendet, die Erwärmung der Stange mittels Induktion.

Erwärmen des Stangenendes mittels Induktion

Die Meßpunkte befanden sich bei dieser Methode in 25 mm (T_1) und 95 mm (T_2) Tiefe im Ringspalt zwischen Ankerstange und Bohrlochwand. Die Temperaturen waren nach erheblich kürzeren Zeiten jeweils nahezu identisch (s. Tabelle 4.29).

Tabelle 4.29: Maximal erreichbare Temperaturen im Ringspalt in Abhängigkeit der Tiefe, erforderliche Heizdauer t_H und berechnete Zeiten t_{theor}

| | | t_H [min] | | t_H [min] |
|------------|----|-------------|-----|-------------|
| T_1 [°C] | 66 | 2,2 | 113 | 5 |
| T_2 [°C] | 65 | | 110 | |

Die Heizleistung wurde mit 0,52 W zu 10 % der Maximalleistung des Aggregats gewählt. Geheizt wurde in Intervallen von 5 s Heizen und 10 s Unterbrechung, wodurch gewährleistet war, dass die Temperatur am freien Stangenende 300°C nicht überstieg. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Ankerstange herausgezogen. Sowohl die Maximallast als auch der Kurvenverlauf im Spannungs/Dehnungsdiagramm stimmten mit einem Referenzversuch einer nicht nachgehärteten Stange überein. Aus der Mörtelschale entnommene Proben wurden mittels DSC und TG untersucht und ebenfalls mit Referenzproben verglichen. Im mittleren Bereich der nachgehärteten Mörtelschale (Verankerungstiefe = 55 mm) wurde eine geringe Nachvernetzungsenthalpie gemessen. Der damit berechnete Aushärtungsgrad betrug 99,7 % gegenüber 93,2 % bei der Referenzprobe. Im Verankerungsgrund (Verankerungstiefe = 110 mm) wurde ein Aushärtungsgrad von 98,8 % ermittelt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass das induktive Verfahren geeignet ist, um den Aushärtungsgrad und damit die Beständigkeit der Verbundmasse deutlich zu erhöhen.

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, styrolfreie Vinylesterharze (VE) zu formulieren und hinsichtlich ihrer Eignung zur Verwendung in Verbunddübeln zu beurteilen. In Hinblick darauf, zukünftige Untersuchungen zu vereinfachen, galt es vor allem auch, anhand der Versuchsergebnisse ein Konzept abzuleiten, das es ermöglicht, die Materialeigenschaften eines Harzformstoffes wie z. B. die Wasseraufnahme oder die chemische Beständigkeit auf Eigenschaften des Co-Monomers zurückzuführen. Dazu wurden mit verschiedenen Methacrylaten und einem VE-Harz vom Bisphenol-A-Typ sieben styrolfreie und ein styrolhaltiges Harz formuliert und mittels verschiedener Untersuchungsmethoden verglichen.

Mit den ausgewählten Co-Monomeren lassen sich sowohl die bruchmechanischen als auch die mechanischen Eigenschaften der Harzformstoffe über einen weiten Bereich varrieren. Verglichen mit dem styrolhaltigen Harz können höhere, vergleichbare oder niedrigere Festigkeits-, bzw. Steifigkeitswerte und Bruchdehnungen erzielt werden. Zwei Co-Monomere sind hierbei besonders hervorzuheben: HPMA und PEG200DMA. Das System VE/HPMA zeigte die insgesamt höchsten Werte für den E-Modul und im Biege- und Druckversuch auch die höchsten Festigkeitswerte. Die Bruchdehnungen sind mit denen des styrolhaltigen Harzes vergleichbar. Das VE/PEG200DMA-Harz zeichnet sich durch die insgesamt höchsten Dehnungs- und die niedrigsten Modulwerte aus. Im Zug- und Biegeversuch ist die Bruchdehnung ungefähr doppelt so hoch wie die Werte des styrolhaltigen Harzes.

Die Beständigkeit der untersuchten Materialien ist sehr unterschiedlich. Alle styrolfreien Harzformstoffe waren von geringerer thermischer Beständigkeit als der styrolhaltige und nahmen mehr Wasser auf. Der Kochversuch in 10-prozentiger NaOH-Lösung zeigte gravierende Unterschiede in der Alkalibeständigkeit. Lediglich zwei der untersuchten Methacrylate (THFMA und PEG200DMA) liefern Formstoffe von ähnlicher Resistenz wie im Falle von Styrol. Bei Betrachtung der Zusammensetzungen der untersuchten Harze wurde deutlich, dass eine geringe Alkalibeständigkeit nicht allein auf einen hohen Gehalt an Estergruppen in der Netzwerkstruktur zurückgeführt werden kann. Ein deutlicher Zusammenhang war jedoch zwischen der Restfestigkeit und der Summe der Konzentrationen an Hydroxid- und

Estergruppen zu erkennen. Bezüglich der Wasseraufnahme zeichnete sich unter Berücksichtigung der Hydroxid-, Ester- und Ethergruppen ein offensichtlicher Trend ab: je höher die Summe der einzelnen Konzentrationen ist desto höher ist auch die vom Harzformstoff aufgenommene Wassermenge.

Mit den hergestellten styrolfreien Harzen ließen sich Verbunddübel herstellen, die durch hohe Auszugslasten und geringe Verschiebungen unter Dauerlast gekennzeichnet sind. Zwischen den adhäsiven Eigenschaften der Harze, die im Druck-Scherversuch ermittelt wurden, und der Verbundfestigkeit zeigte sich kein direkter Zusammenhang. Es wurde jedoch festgestellt, dass Harze mit hohem E-Modul zu höherer Verbundfestigkeit führen. Die Alkalibeständigkeit der Verbundmassen wurde mittels sogenannter Scheibenversuche nachgewiesen. Dabei waren sogar die Verbundmassen auf Basis der Harze, die im Kochversuch nahezu vollständig zerstört wurden oder nur niedrige Restfestigkeitswerte aufwiesen, von hoher Beständigkeit.

DSC-Analysen von Proben der Verbundmassen nach Auszugversuchen in Beton ergaben relativ niedrige T_g -Werte und lokal unterschiedliche Aushärtungsgrade. Zum besseren Vergleich verschiedener Harz/Co-Monomer-Systeme sollte deshalb die Möglichkeit der thermischen Nachhärtung der Dübelmassen betrachtet werden. Dazu wurden zwei Verfahren zur Nachhärtung durch Erwärmen der Ankerstange untersucht: das Erwärmen mit Heißluft und mittels Induktion. Mit Hilfe eines thermodynamischen Rechenmodells wurde gezeigt, dass die Wärmeverluste beim Heißluftverfahren zu hoch sind. Die Ergebnisse des Induktionsverfahrens sind hingegen vielversprechend. Der Aushärtungsgrad und die Glasübergangstemperatur können bis tief in den Verankerungsgrund deutlich erhöht werden, was zu einer homogenen Struktur mit reduziertem Restmonomergehalt führt.

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis der grundlegenden Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften von Co-Monomeren und daraus resultierenden Materialeigenschaften von VE-Harzen. Aus den Versuchsergebnissen wurde ein Bewertungsschema abgeleitet, das die Beurteilung der Hydrophilie und der Alkalibeständigkeit eines Formstoffes anhand der Molekularstruktur und des Anteils des Co-Monomers an der Harzlösung ermöglicht, und somit ein hilfreiches Instrument zur Stoffauswahl ist.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Launikitis, M.B.: Vinyl ester resins. Raw Materials 48 (1982), S. 38-49.
- [2] Ehrenstein, G. W. und Bittmann, E.: Duroplaste. Aushärtung-Prüfung-Eigenschaften. München Wien: Carl Hanser Verlag 1997.
- [3] Mauthe, P: Neue Verbundankergeneration mit Epoxyacrylat. Schweizer Ingenieur und Architekt 13 (1987), S. 338-341.
- [4] N. N., International Agency for Research on Cancer IARC (Ed.): IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42. Suppl. 7. Lyon: IARC Monographs 1987.
- [5] Henschler, D.: Styrol: Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. 13. Lfg. VCH-Verlag Weinheim (1987)
- [6] N. N., International Agency for Research on Cancer IARC (Ed.): Styrene. Lyon: IARC Monographs Vol. 60 1994.
- [7] Düll-Mühlbach, I.: Ungesättigte Polyester- und Vinylesterharze. Kunststoffe 83, 10 (1993), S. 807-11.
- [8] Bowen, R. L.: U. S. Patent 3,066,112 (1962)
- [9] Bowen, R. L.: U. S. Patent 3,179,623 (1965)
- [10] Launikitis, M. B.: A new heat resistant vinyl ester resin. Proceedings 31st Annual Technical Conference, 1976 Reinforced Plastics / Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. Section 15-C, S.1-6.
- [11] Linow, W. H., Bearden, C. R., Neurendorf, W. R.: THE DERA KANE (Trademark) resins. A valuable addition to thermosetting resin technology. Proceedings „Annual Technical Conference, 1976 Reinforced Plastics / Composites Institute“, The Society of the Plastics Industry, Inc. Section 15-C, S.1-6.
- [12] Jackson, R. J., Jones, P. D., DeLaMare, H. E.: A review of epoxy-derived acrylates: synthesis, chemistry and photocure. Proceedings „Third international Radiation curing conference“, The Association for finishing processes of SME (Ed.), Chicago, AFP SME Technical Paper, Dearborn, Michigan (1976), FC76 S. 1-21.
- [13] Inhoffen, E.: Eigenschaften und Anwendungen der Vinylesterharze. Proceedings „21. AVK-Tagung“, Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V. (Ed.), Freudenstadt, (1984), 18-1 - 18-5.

- [14] N. N., The DOW Chemical Company: DERAKANE Epoxy Vinyl Ester Resins: Handbuch der Epoxy Vinylesterharze und deren Anwendungen. S. 3.
- [15] Schumacher, R.: Erfahrungen beim industriellen Einsatz von Vinylesterharzen im Umweltschutz. Proceedings „23. AVK-Tagung“, Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V. (Ed.), Mainz, (1990), B6-1 – B6-6.
- [16] Hög, N., Jäger, M. und Somny, J.C.: Die Anwendung von GFK in der chemischen Industrie – 25 Jahre Erfahrung von Epoxid-Vinylester-Harzen von DOW – Werk Stade. Proceedings 28. AVK-Tagung, Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V. (Ed.), Baden-Baden, (1997), B8-1 - B8-9.
- [17] Apicella, A., Migliaresi, C., Nicolais, L., Iaccarino, L. und Roccotelli, S.: The water ageing of unsaturated polyester-based Composites: influence of resin chemical structure. Composites 14 (1983), S. 387–392.
- [18] Rao, B. S.: Vinyl ester resins: A new way to beat corrosion menace. Popular Plastics 33 (1988), 6, S. 33-37.
- [19] Scholz, D.: Harzsysteme – Vorlesungsskript. Betriebsfortbildung Fachrichtung Verstärken. Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V., Kaiserslautern, (1997).
- [20] Rauch-Puntigam, H. und Völker, T.: Acryl- und Methacrylverbindungen. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967
- [21] Demmler, K., Schlag, J.: Über die Kalthärtung ungesättigter Polyesterharze mit dem System Benzoylperoxid/tertiäres aromatisches Amin. Kunststoffe 64 (1974) 2, S. 78 – 86.
- [22] Boulkertous, N., Groepper, J.: Kalthärtung von Vinylesterharzen. Proceedings „25. AVK-Tagung“, Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V. (Ed.), Berlin (1993), B8-1 – B8-5.
- [23] Herzog, D. J., Burrell, P. P., Teigen, M. D.: A non-foaming room temperature catalyst system for vinyl ester resins. Proceedings „44th Annual Conference, Composites Institute“, The Society of the plastics industry, Inc. (Ed.), (1989), 16-C-1 – 16-C-12.
- [24] Milleville, B. A., Bladergroen, W.: A new organic peroxide catalyst for curing vinyl ester resins. Proceedings „45th Annual Conference, Composites Institute“, The Society of the plastics industry, Inc. (Ed.), (1990), S. 343 – 359.
- [25] Maxstadt, A., Sedlmayer, W.: Härtung von Vinylesterharzen bei der Produktion faserverstärkter Teile. Kunststoffe 78 (1988) 11, S. 1082-1084.

- [26] Anderson, T.F. und Messick, V.B.: Vinyl Ester Resins. In „Developments in reinforced plastics“ Vol. 1. Pritchard, G. (Ed.). London: Applied Science Publishers LTD , 1980, S.29-58.
- [27] N. N., Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie: Gefahrstoffe - Styrol und styrolhaltige Zubereitungen. Merkblatt M 054, 2/96 ZH 1/289. Heidelberg: Jedermann (1996).
- [28] Becart-Rucar, D.: Nouveaux polyvinylesters haute performance. Université Paris VI Paris (1995).
- [29] Becart, D., Mariette, B., Hoarau, P.-A. und Guerin, P.: Nouvelles résines vinylesters sans styrene: 1. Synthèse et étude de la structure des réseaux. Eur.Polym.J. 33 (1997), S.795-803.
- [30] Becart, D., Mariette, B., Horau, Ph. -A. und Guerin, Ph.: Nouvelles résines vinylesters sans styrène – 2. Propriétés mécaniques et thermiques et comportement au vieillissement et hydrothermique. Eur. Polym. J. 34 5/6 (1998), S. 747-753.
- [31] White, M.N. und Cowley, T.W.: Designing Vinyl Ester Resins to Reduce Styrene Emissions. Proceedings „45th Annual Conference, Composites Institute“, The Society of the Plastics Industry, Inc (Ed.), (1990), 2 F-1 – 2 F-6.
- [32] Bhatnager, R., Varma, I.K.: Effect of α -methylstyrene of the curing behaviour of vinyl ester resins. Journal of Thermal Analysis 35 (1989), S. 1241-1249.
- [33] Padma, G., Varma, I.K., Patel, G. H. Angewandte Makromolekulare Chemie 11(212), (1993), S. 67-75.
- [34] Gaur, B., Rai, J.S.P.: Rheological and thermal behaviour of Vinyl Ester Resins. Eur. Polym. J. 29 (1993), S. 1149-1153.
- [35] N. N., The DOW Chemical Company: DEREKANE Epoxy Vinyl Ester Resins: Technische Informationen. S. 5.
- [36] Kulisheva, E., Novakov, P.: Anaerobic composites containing Epoxy-methacrylates. Adhäsion 10 (1981), S. 361-365.
- [37] Nakabayashi, N., Kojima, K., Masuhara, E.: The promotion of adhesion by infiltration of monomers into tooth substrates. Journal of Biomed. Materials Research 16 (1982), S. 265-273.
- [38] Klöcker, W.: Auf Reaktionsharzbasis spreizdruckfrei verankern. Teil 1: Zusammensetzung, Montage, Eignungsnachweis. Verbindungstechnik 9 (1977), S. 37-42.
- [39] Lang, G.: Festigkeitseigenschaften von Verbundanker-Systemen. Bauingenieur 54 (1979), S. 41-46.

- [40] Moers, F. und Vickus, Ch.: Reaktionsharzdübel für Anschlüsse im Holzbau. Bauingenieur 71 (1996), S. 219-222.
- [41] Gränzer, M.: Grundprinzipien der Verdübelung. Befestigungstechnik 12 (1985) S.11-13.
- [42] Tschositsch, J.: Befestigen mit Dübeln. Bauhandwerk (1992), S. 555-561.
- [43] N. N., Comité Euro-International du Béton (CEB) (1994): Fastenings to Concrete and Masonry Structures. Bulletin D'Information No. 216, Lusanne, Thomas Telford (Publ.), London, England (1994)
- [44] Eligehausen, R., Mallee, R., Rehm, G.: Befestigungstechnik. In „Betonkalender“ Teil II 1997. Eibl, J. (Ed.). Berlin: Ernst & Sohn 1997, S. 609-753.
- [45] Eligehausen, R., Spieth, H. und Sippel, T. M.: Eingemörtelte Bewehrungsstäbe. Tragverhalten und Bemessung. Beton- und Stahlbetonbau 94 (1999), S. 512-523.
- [46] Ballivy, G., Benmorkrane, B. und Aitcin, P. C.: Rôle du scellement dans les ancrages actifs scellés dans le rocher. Can. Geotech. J. 23 (1986), S. 481-489.
- [47] N. N.: Dübeltechnik ohne Reib- und Spreizschluß. Metallhandwerk und Technik 10 (1991), S. 938-943.
- [48] Bittmann, E., Tome, A. und Ehrenstein, G.W.: Aushärtung und Tauglichkeit von Verbundmörtelsystemen für Dübel. Bauingenieur 72 (1997), S. 433-437.
- [49] Zimmermann, E. H.: Verbundanker, ein auf UP-Harz basierendes Befestigungssystem. VDI-Berichte Nr. 384, (1980), S. 113-120.
- [50] Sell, R.: Über Festigkeit und Verformung mit Reaktionsharzmörtelpatronen versetzter Betonanker. Verbindungstechnik 5 (1973), S.11-16.
- [51] Klöcker, W.: Auf Reaktionsharzbasis spreizdruckfrei verankern. Teil 2: Praxiserfahrungen und bauaufsichtliche Zulassung. Verbindungstechnik 9 (1977), S. 35-40.
- [52] N. N., Dübeltechnik ohne Reib- und Spreizschluß. Metallhandwerk und Technik 10 (1991), S. 938-943.
- [53] Sell, R.: Tragfähigkeit von mit Reaktionsharzmörtelpatronen versetzten Betonankern und deren Berechnung. Die Bautechnik 10 (1973), S.333-340.
- [54] Schmid, L. R.: Felsanker im Untertagebau – ein Segen ? : Schweizer Ingenieur und Architekt 25 (1987), S. 780-782.

- [55] Tchossitsch, J.: Dübel sind keine Teufel. Einflüsse auf das Tragverhalten von Dübeln. Bausubstanz 3 (1992), S. 41-42.
- [56] Eligehausen, R., Mallée, R., Rehm, G.: Befestigungen mit Verbundankern. Betonwerk + Fertigteiltechnik 10 (1984), S. 686-692.
- [57] Eligehausen, R., Mallée, R., Rehm, G.: Bemessung von Befestigungen mit Verbundankern. Bundesbaublatt Heft 1 (1985), S. 25-30.
- [58] Cook, R. A., Kunz, J., Fuchs, W., Konz, R. C.: Behaviour and design of single adhesive anchors under tensile load in uncracked concrete. ACI Structural Journal Vol. 95 1 (1998), S. 9-11.
- [59] Eligehausen, R., Meszaros, J.: Influence of installation inaccuracies on the behaviour of bonded anchors, evaluation of the test results. Bericht Nr. 910/01-96/14, Institut für Werkstoffe im Bauwesen, Universität Stuttgart (1996), nicht veröffentlicht.
- [60] Rehm, G.: Zur Frage der Eignung von UPAT-Verbunddübeln auf der Basis eines Epoxy-Acrylatharzes für tragende Konstruktionen. Gutachterliche Stellungnahme vom 05. 05. 1988 (1988), nicht veröffentlicht.
- [61] Klöcker, W., Niesel, H., Will, M.: Polyesterbeton und -kunststein. Teil 3. Betonwerk und Fertigteiltechnik 41 (1975), S. 252-259.
- [62] Persönliche Mitteilung der Fa. DOW Chemical. Rheinmünster. April 2001
- [63] N. N., Sartomer: Sartomer coating concepts. Volume IV. Fa. Sartomer (2001), S. 7-10.
- [64] Riddle, E. H.: Monomeric acrylic esters. Reinhold Publishing Corp. New York (1954), S. 128.
- [65] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band 28. Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [66] Laporte – Bisomer Speciality Monomers. LPC Laporte Performance Chemicals Limited. LPC, Southampton, England (2001).
- [67] Bittmann, E.: Siliconmodifizierung thermisch und UV-härtender Epoxidharze. Universität Erlangen-Nürnberg (1998).
- [68] N. N., Fonds der Chemischen Industrie: Informationsserie des Fonds der Chemischen Industrie: 27 Kleben / Klebstoffe, Textheft. Frankfurt: Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie 2001.
- [69] ESIS-TC4: A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics at high loading rates Testing, März 1996.

- [70] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. München, Wien: Carl Hanser Verlag 1998.
- [71] Klopfer, T.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen. Wiesbaden und Berlin (1974), S. 153.
- [72] ETAG 001: Leitlinie für europäische technische Zulassungen für Metalldübel zur Verankerung in Beton. EOTA European Organisation for Technical Approvals. Brüssel (2001).
- [73] Cook, R. A.: Behaviour of chemically bonded anchors. Journal of structural engineering, American society of civil engineers 119 (1993) 9, S. 2244-2762.
- [74] Demmler, K., Ropte, E.: Der Verlauf der Härtung ungesättigter Polyesterharze. Kunststoffe 58 (1968) 12, S. 925-932
- [75] Bellenger, V., Verdu, J., Ganem, M. und Mortaigne, B.: Styrene Crosslinked Vinylesters I: Correlation between the theoretical structure and some thermophysical properties. Polymers & Polymer Composites 2, No.1 (1994), S. 9-16.
- [76] Tieghi, G., Levi, M. und Fallini, A.: Characterization of the crosslinked polyester resin by dynamic mechanical properties. Polymer 33 (1992), 17, S. 3748-3750.
- [77] Ganem, M., Lafontaine, E., Mortaigne, B., Bellenger, V. und Verdu, J.: Structure of vinylester networks: A rubber elasticity study. J. Macromol. Sci.-Phys. 33 (1994), S.155-172.
- [78] Ganem, M.: Etude de la structure et de la tenue a l'hydrolyse des materiaux vinylester. These présentée pour obtenir le grade de Docteur de L'Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris (1992).
- [79] O. Gryshchuk, N. Jost, J. Karger-Kocsis: Toughness Response of Vinylester/Epoxy Thermosets with Interpenetrating Network Structure. Proceedings „IVW-Kolloquium 2002“, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern (2002)
- [80] Mortaigne, B.; Feltz, B.; Laurens, P.: Study of unsaturated polyester and vinylester morphologies using excimer laser surface treatment, J. Appl. Polym. Sci., 66 (1997), S. 1703-1714.
- [81] Bellenger, V., Mortaigne, B., Grenier-Loustalot, M. F. und Verdu, J.: Structure-property relationships for styrene crosslinked polyesters. I. Network structure and rubbery elastic modules. Journal of Applied Polymer Science 44 (1992), S. 643-651.

- [82] Bellenger, V., Mortaigne, B. und Verdu, J.: Structure-property relationships for styrene crosslinked polyesters II. Glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science* 44 (1992), S. 653-661.
- [83] Mortaigne, B. und Verdu, J.: Influence of the styrene concentration on rubbery modulus and network structure of unsaturated polyester. *Polym. Networks Blends* 3 (1993), S.71-78.
- [84] Flory, P. J.: *Principle of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press 1953.
- [85] Karger-Kocsis, J., Friedrich, K.: Microstructure-related toughness and fatigue crack growth behavior in toughened, anhydride-cured Epoxy Resins. *Composites and Technology* 48 (1993), S. 263-272.
- [86] Nielsen, L. E.: *Mechanical Properties of polymers and composites*. New York: Dekker 1974.
- [87] Seycek, O., Scherz, N.: Diffusion von Wasserdampf durch Feinschichtharze. *Die angewandte Makromolekulare Chemie* 233 (1995) 4020, S. 47-58.
- [88] Czech, Z.: *Vernetzung von Haftklebstoffen auf Polyacrylatbasis*. Szczecin: 1999.
- [89] Cho, K., Lee, D., Park, C. E., Huh, W.: Effect of molecular weight between crosslinks on fracture behaviour of diallyterephthalate resins. *Polymer* 37 (1996), S. 813-817.
- [90] Iijima, T., Yoshioka, N., Tomoi, M.: Effect of cross-link density on modification of epoxy resins with reactive acrylic elastomers. *European Polymer Journal* 28 (1992), S. 573-581.
- [91] Urbaczewski-Espuche, E., Galy, J., Gerard, J.-F., Pascault, J.-P., Sautereau, H.: Influence of Chain Flexibility and Crosslink Density on Mechanical Properties of Epoxy/Amin Networks. *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991), S. 1573-1580.
- [92] Apicella, A., Migliaresi, C., Nicodemo, L., Nicolais, L., Iaccarino, L. und Roccotelli, S.: Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin. *Composites* 13 (1982), S. 406 – 411.
- [93] Wolff, E.G.: Moisture Effects on Polymer Matrix Composites. *Sampe Journal* 29 (1993), S. 11-19.
- [94] Haward, J. B. *Soc. Plast. Eng. J.* 15 (1959), S. 379.
- [95] Abeysinghe, H.P., Edwards, W., Pritchard, G. und Swampillai, G.J.: Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions. *Polymer* 23 (1982), S.1785 –1790.

- [96] Steel, D.J.: The disk cracking behaviour of polyester resins. Trans. J. Plastics Inst. (1967), S. 429-433.
- [97] Ganem, M., Mortaigne, B., Bellenger, V. und Verdu, J.: Hydrolytic ageing of vinyl ester materials. Part 2: Ageing of networks. Polymer Networks Blends 4 (1994), S. 115-122.
- [98] Demmler, K.: Einfluß des Styrolgehalts bei ungesättigten Polyesterharzen. Kunststoffe 56 (1966), S. 606-616.
- [99] Bellenger, V., Verdu, J., Ganem, M. und Mortaigne, B.: Styrene Crosslinked Vinylesters II: Water Sorption, Water Diffusion and Cohesive Properties. Polymers & Polymer Composites 2, No.1 (1994), S. 17-25.
- [100] Boenig, H. V.: Unsaturated Polyesters: Structure and Properties. Amsterdam, London, New York: Elsevier Publishing Company 1964.
- [101] Verdu, J.: Vieillissement physique. Techniques de L'ingénieur (1993), A 3150-1, A 3150-17.
- [102] Ghorbel, I. und Valentin, D.: Hydrothermal Effects on the Physico-Chemical Properties of Pure and Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Resins. Polymer Composites 14 (1993), S. 324-334.
- [103] Poschet, G., Götze, H.: Untersuchung der Festigkeit von Klebstoffverbindungen aus Epoxid- und Polyesterharzen mit Beton. Betonwerk + Fertig-teil-Technik 1 (1973). S. 23 – 29.
- [104] Sadler, E. J. und Vecere, A. C.: Silane treatment of mineral fillers – practical aspects. Plastics, Rubber and Composites Processing and Application 24 (1995), S. 271-275.
- [105] Osterholtz, F.D. und Pohl, E.R.: Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. J. Adhesion Sci. Technol. 6 (1992), S. 127-149.
- [106] Ranney, M. W., Berger, S. E. und Marsden, J. G.: Silane coupling agents in particulate mineral-filled composites. 27th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastic Industry (1972), Section 21-D, S. 1-22.
- [107] Berger, S. E. und Petty, H. E.: Organofunctional Silanes. Handbook of Fillers For Plastics, eds Katz und Milewski, S. 65-76.
- [108] Klöcker, W.: 30 Jahre Reaktionsharz-Mörtel, -Beton und -Kunststein auf Basis ungesättigter Polyesterharze. Kunststoffe im Bau, 20. Jahrgang (1985) 1, S. 28 – 32.

- [109] Gremmels, G.: Partiieller hygrothermischer Abbau von Polyester-Polyurethan und dessen Anwendung – ein Beitrag zur Entwicklung eines neuen Recyclingverfahrens. Universität Kaiserslautern (2000).
- [110] Franco, A., Hill, A. J. und Cherry, B. W.: Thermal history effects on the mechanical properties of vinylester resin. Proceedings „International Conference Composite Materials ICCM / 9, 2 1993“, Madrid, Abington (1993), S. 663-669.
- [111] Cramer, E., Zwecker, J., Schürmann, H.: Neue Vinylesterharze mit hoher Glasübergangstemperatur für Strukturwerkstoffe im Automobilbau. Proceedings „24. AVK-Tagung“, Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V. (Ed.), Berlin, (1991), A20-1 – A20-7.