

**Molekulare Dynamik in dünnen
Polymerschichten auf Metallen:
Vernetzung, Netzwerkzustand und Alterung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III –
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Holger Neurohr

Saarbrücken, 2005

Tag des Kolloquiums: 21. Juli 2006

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Kaspar Hegetschweiler

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Walter Arnold

Berichterstatte: Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart
Prof. Dr. rer. nat. Jan Kristian Krüger

Akad. Mitarbeiter: Dr.-Ing. Frank Aubertin

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Wulff Possart am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe an der Universität des Saarlandes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Possart für die Vergabe der interessanten Thematik und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Die stetige Bereitschaft von Herrn Prof. Possart, aufgetretene Probleme in persönlichen Gesprächen gemeinsam zu erörtern, gab mir immer wieder die Motivation zu neuen Lösungsansätzen. Dies hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für die fachlich qualifizierte Unterstützung, die mir übertragene Verantwortung bei den Forschungsprojekten und das in mich gesetzte Vertrauen danke ich Herrn Prof. Possart.

Herzlichst danken möchte ich auch meinen ehemaligen Kollegen, Herrn Dr.-Ing. Bernd Valeske und Herrn Dr.-Ing. Clemens Bockenheimer, die mir, über ihre Zeit in der Arbeitsgruppe hinaus, jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen und mit denen ich gemeinsam eine sehr interessante und schöne Zeit verbringen durfte.

Natürlich geht mein Dank auch an die Kollegen, Herrn Dipl.-Ing. Carsten Wehlack und Herrn Dipl.-Ing. Davis Fata für die intensive Zusammenarbeit und ständige Diskussionsbereitschaft, sowie an Herrn Dipl.-Ing. Martin Bach, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Meiser und Herrn Dipl.-Ing. Pierre Yves Guiton, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten wertvolle Beiträge zur Bearbeitung der Thematik geliefert haben, an Herrn Peter Kohl und Herrn Werner Rauber für die Vielzahl technisch umgesetzter Aufgaben und an unsere Sekretärin, Frau Beate Epstein.

Darüber hinaus bedanke ich mich für die kooperative Zusammenarbeit bei den Kollegen unserer befreundeten Institute, der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Krüger, dem Fraunhofer Institut IFAM in Bremen, der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Faupel in Kiel sowie der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Brockmann in Kaiserslautern.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG danke ich im Namen des gesamten Lehrstuhls für die großzügige Bereitstellung von finanziellen Mitteln, die für einen Teil der Forschungsarbeiten unerlässlich waren.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich zu jeder Zeit mit viel Geduld und Fürsorge seelisch und moralisch unterstützt haben.

Holger Neurohr, im August 2005

Kurzfassung

Nach heutigem Kenntnisstand spielt die Polymerdynamik eine wesentliche Rolle beim Verhalten adhäsiver Systeme. Insbesondere für die Belastbarkeit (Leistungsfähigkeit) von technisch bedeutsamen Metallklebungen gilt die Polymerdynamik im Übergangsbereich (der Interphase) zwischen Klebstoffinnerem (Bulk) und Substrat als entscheidender Faktor. Inwiefern die geometrische Ausdehnung der Interphase und deren Entstehung vom Substrat abhängen, ist jedoch noch nicht ausreichend bekannt. Für einen Epoxid- und einen Polyurethanklebstoff werden im Rahmen dieser Arbeit die Vernetzung und die ausgebildeten Netzwerkzustände hinsichtlich ihrer molekularen Dynamik im Bulk und in dünnen Polymerschichten auf Metallen untersucht. Als Substrate dienen die klebtechnisch wichtigen Materialien Aluminium, Kupfer und Gold. Zur Charakterisierung der Polymerdynamik wird die dielektrische Spektroskopie (DES) eingesetzt. Mit der thermischen und der hygrothermischen Alterung im Bulk und in den dünnen Polymerschichten auf Metallen beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit. Das Augenmerk der Untersuchungen liegt auch hier auf der Polymerdynamik, die sich während der Alterung verändert. Darüber hinaus werden aber auch die Veränderungen der chemischen Struktur im Bulk und in dünnen Schichten aufgezeigt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Polymerdynamik während der Vernetzung, in den ausgebildeten Netzwerken und auch während der Alterung mit dem Übergang vom Bulk zu dünnen Schichten substratspezifische Veränderungen erfährt, die je nach Substrat unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Abstract

According to the state of knowledge dynamics in polymers plays a significant role for adhesive systems. Particularly, the polymer dynamics of the interphase between adhesive bulk and substrate is an important parameter for the performance of adhesive metal joints. However, it is extensively unknown how the formation and the thickness of the interphase depend on the metal substrate. In the first part of this thesis the molecular dynamics in the bulk and in thin polymer films on metals are investigated for an epoxy adhesive and for a polyurethane adhesive during curing and for the cured polymer networks. The substrates are aluminium, copper and gold. The polymer dynamics is characterised by dielectric spectroscopy (DES). The second part of the thesis deals with the thermal and the hygro-thermal ageing behaviour of the bulk and of the thin polymer films. The discussion is focussed again on polymer dynamics. In addition, changes of the chemical structure in bulk and in thin layers are analysed by ir spectroscopy. The results reveal that polymer dynamics changes with the transition from the bulk to thin layers on metals. This holds for the curing process as well as for the cured network and for the changes caused by ageing. The effects differ specifically with the kind of substrate.

Liste der verwendeten Akronyme ¹⁾

Abkürzung	Bezeichnung (deutsch, englisch)
2d-, 2D	zweidimensional
2K (-Klebstoff)	Zweikomponenten-Klebstoff
3d-, 3D	dreidimensional
AC	Wechselstrom (Alternating Current)
Al	Aluminium
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
Au	Gold
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
Cu	Kupfer
DC	Gleichstrom (Direct Current)
DDK	Dynamische Differentialkalorimetrie (vgl. DSC)
DES	Dielektrische Spektroskopie
DETA	Diethylentriamin
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol-A
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (vgl. DDK)
EP	Epoxid
ERAS	Externe Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
HF	Hochfrequenz
HN	Havriliak-Negami
IR-, ir-	Infrarot
k	Boltzmann-Konstante
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MDI	Methyldiphenyldiisocyanat
Me	Metall
ν	Wellenzahl
NCO	Isocyanatgruppe
NF	Niederfrequenz
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)

¹⁾ Formelzeichen, Abkürzungen für chemische Elemente oder physikalische Einheiten sind im Kontext erklärt bzw. entsprechen der allgemein üblichen Notation.

Abkürzung	Bezeichnung (deutsch, englisch)
NV	Nachvernetzung
OH	Hydroxylgruppe
p-pol.	Parallel polarisierte elektromagnetische Welle (bei Reflexion von Strahlung)
PID	Proportional-Integral-Differential-Regler
PMMA	Polymethylmethacrylat
PU	Polyurethan
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)
R	Molare Gaskonstante bzw. organischer Rest, organische Restgruppe
RF	Radiofrequenz(en)
RH, rh	Relative Luftfeuchte (Relative Humidity)
RMS	Quadratmittlerer Wert (Root Mean Square)
RT	Raumtemperatur
s-pol.	Senkrecht polarisierte elektromagnetische Welle (bei Reflexion von Strahlung)
TGA	Thermogravimetrie (Thermogravimetric Analysis)
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman
WLF	Williams-Landel-Ferry
WW	Wechselwirkung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung und Vorgehensweise.....	4
2.1	Problemstellung und Zielsetzung.....	4
2.2	Lösungsansatz und Untersuchungsstrategie	7
3	Methode der Dielektrischen Spektroskopie.....	9
3.1	Theoretische Grundlagen der DES	9
3.2	Theoretische Grundlagen der DES im Niederfrequenzbereich	10
3.3	Meßtechniken der dielektrischen Spektroskopie.....	44
3.3.1	Impedanz-Analyse	44
3.3.2	RF-Reflektometrie und Netzwerk-Analyse	45
3.3.3	Frequenz-Antwort-Analyse	47
3.3.4	Eingesetztes Meßsystem	50
4	Untersuchung der molekularen Dynamik für ein Epoxid- und ein Polyurethan-Klebstoffsystem.....	57
4.1	Die reaktiven Klebstoffsysteme.....	59
4.1.1	Das Epoxidsystem	59
4.1.2	Das Polyurethansystem	64
4.2	Probengeometrie.....	69
4.3	Molekulare Dynamik der Klebstoffsysteme im Bulk	71
4.3.1	Ausbildung der molekularen Dynamik während der Vernetzung.....	71
4.3.1.1	RT-Vernetzung des Epoxidsystems.....	72
4.3.1.2	RT-Vernetzung des Polyurethansystems	78
4.3.1.3	Resumé	80
4.3.2	Charakterisierung der molekularen Dynamik der RT-vernetzten Klebstoffsysteme	81
4.3.2.1	Charakterisierung des RT-vernetzten Epoxids im Bulk	81
4.3.2.2	Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans im Bulk ..	87
4.3.3	Molekulare Dynamik während der Nachvernetzung im Bulk	89
4.3.3.1	Nachvernetzung des Epoxids im Bulk.....	89
4.3.3.2	Nachvernetzung des Polyurethans im Bulk.....	90
4.3.4	Charakterisierung der molekularen Dynamik der nachvernetzten Klebstoffsysteme im Bulk.....	92
4.3.4.1	Charakterisierung des nachvernetzten Epoxids im Bulk	92
4.3.4.2	Charakterisierung des nachvernetzten Polyurethans im Bulk	94

4.4	Substrat- und Schichtdickeneinfluß auf die molekulare Dynamik.....	97
4.4.1	Ausbildung der molekularen Dynamik während der Vernetzung in dünnen Klebungen	98
4.4.1.1	RT-Vernetzung des Epoxids in dünnen Klebungen	98
4.4.1.2	RT-Vernetzung des Polyurethans in dünnen Klebungen	103
4.4.2	Charakterisierung der molekularen Dynamik der RT-vernetzten Klebstoffsysteme in dünnen Klebungen.....	107
4.4.2.1	Charakterisierung des RT-vernetzten Epoxids in dünnen Klebungen.....	107
4.4.2.2	Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans in dünnen Klebungen.....	112
4.4.3	Charakterisierung der molekularen Dynamik der nachvernetzten Klebstoffsysteme in dünnen Klebungen.....	114
4.4.3.1	Charakterisierung des nachvernetzten Epoxids in dünnen Klebungen.....	114
4.4.3.2	Charakterisierung des nachvernetzten Polyurethans in dünnen Klebungen.....	119
4.5	Schlußfolgerungen	122
5	Thermische und hygrothermische Alterung des Epoxids im Bulk und auf Aluminium und Kupfer.....	126
5.1	Alterungsregime	127
5.1.1	Thermische Alterung	128
5.1.2	Hygrothermische Alterung.....	128
5.2	Methoden zur Untersuchung der Alterung des Epoxids.....	129
5.2.1	Dielektrische Spektroskopie.....	129
5.2.2	Infrarot (IR)-Spektroskopie.....	130
5.2.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	133
5.2.4	Probengeometrien für die Alterung	136
5.3	Alterung des Epoxids im Bulk.....	140
5.3.1	Grundzustand des Epoxids.....	140
5.3.2	Thermische Alterung des Epoxids im Bulk	144
5.3.3	Hygrothermische Alterung des Epoxids im Bulk	150
5.3.4	Resumé	159
5.4	Alterung des Epoxids in dünnen Schichten auf Aluminium und Kupfer.....	160
5.4.1	Thermische Alterung der dünnen Epoxid-Schichten.....	161
5.4.2	Hygrothermische Alterung der dünnen Epoxid-Schichten.....	167
5.4.3	Resumé	171
5.5	Schlußfolgerungen	172

6	Zusammenfassung und Ausblick.....	175
7	Anhang	181
7.1	Bestimmung der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ aus dem dielektrischen Verlustspektrum.....	181
7.2	Ermittlung der dielektrischen Funktion bei bekannter Probengeometrie ...	184
7.3	Chemische Darstellung der Uretonimin-Verbindung im DesmodurCD	187
7.4	Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Substrate der Kondensatorsandwichproben	188
7.5	Auswertung dielektrischer Verlustspektren $\varepsilon''(\omega)$ für Epoxid- und Polyurethan-Klebungen.....	189
7.6	Dielektrische Verlustspektren der Klebstoffsysteme während der Vernetzung bei RT.....	191
7.7	DC-Leitfähigkeit und α -Relaxationszeit RT-vernetzender PU-Klebungen ...	197
7.8	Dielektrische Spektren RT-vernetzter 5 μm -Epoxid-Klebungen	198
7.9	DC-Leitfähigkeit und α -Relaxationszeit RT-vernetzter 5 μm -EP-Klebungen	199
7.10	DES-Aufheizscans an RT-vernetzten Polyurethan-Klebungen	200
7.11	Dielektrische Spektren nachvernetzter Epoxid-Klebungen	202
7.12	DES-Aufheizscans an nachvernetzten Polyurethan-Klebungen.....	205
7.13	Dielektrische Spektren nachvernetzter Polyurethan-Klebungen.....	207
7.14	Relaxationszeitverteilungen dünner nachvernetzter Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung	210
7.15	DES-Aufheizkurven von dünnen nachvernetzten Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung	213
7.16	Arrhenius-Plots der Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung .	216
7.17	Relaxationszeitverteilungen $G(\tau)$ der Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung	218
8	Literatur	226

1 Einleitung

Lange Zeit kam dem Kleben als stoffschlüssiges Fügeverfahren nur die Rolle einer Alternativmethode neben den Schweiß- und Lötverfahren zu. In den letzten 30 Jahren hat sich dieses Bild gewandelt. Mit wachsender Forschung und Entwicklung im Bereich der Klebtechnologie ist die Bedeutung des Klebens stetig gewachsen, und es ist heutzutage als etabliertes Fügeverfahren anzusehen. Das Kleben hat hierbei insbesondere in den Bereichen Luft- und Raumfahrt, Automobilindustrie, Mikroelektronik, Mikrosystemtechnik und in der Verpackungsindustrie seinen Einsatz. Dies ist in besonderem Maße auf den vielfältigen und flexiblen Einsatz polymerer Klebstoffsysteme zurückzuführen, die einerseits das strukturelle Verbinden gleichartiger Werkstoffe aber gerade auch das Verbinden von Werkstoffen aus verschiedenen Werkstoffklassen ermöglichen und darüber hinaus noch weitere Zusatzaufgaben übernehmen. Hierzu zählen unter anderem Dicht- und Korrosionsschutz, Ausgleich von Bauteiltoleranzen, Vibrationsdämpfung und Abbau von Spannungen bei mechanischer Be- und Überlastung. Beispielhaft hierfür ist die Anwendung von Klebstoffen im Automobilbau im Bereich von Crashzonen. Dabei kommt ihnen einerseits die Aufgabe zu, stoffschlüssige Verbindungen herzustellen und diese gleichzeitig gegen korrosive Angriffe zu schützen, andererseits, im Falle eines Crashes, Verformungsenergie zu absorbieren, mechanische Spannungen abzubauen und den Verbund weiterhin zusammenzuhalten.

Derart komplexe Anforderungen aus fast allen Bereichen der Fertigung und Konstruktion fordern daher immer leistungsfähigere Klebverbunde, die sich durch hohe Festigkeiten bei gutem Deformationsverhalten und einer ausgeprägten Beständigkeit gegen Alterung auszeichnen. Das Zustandekommen von Festigkeit im Klebverbund ist dabei aus wissenschaftlicher Sicht maßgeblich durch das Zusammenwirken von Kohäsions- und Adhäsionskräften geprägt – Kohäsion meint dabei den durch molekulare Kräfte bewirkten Zusammenhalt der Klebstoffmoleküle und Adhäsion den durch Wechselwirkungskräfte in der Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substrat verursachten mechanischen Zusammenhalt.

Die Adhäsionsforschung versuchte lange Zeit, einen direkten Zusammenhang zwischen den adhäsiven Wechselwirkungen und der tatsächlichen Festigkeit von Klebverbindungen zu finden. Jedoch konnten viele Aspekte von Haftung und Endhaftung in den Verbunden nicht schlüssig erklärt werden. Es wird derzeit vielmehr davon ausgegangen, daß die Leistungsfähigkeit des Klebverbunds ausschlaggebend von den Eigenschaften der ausgebildeten Interphase (Grenzschichtzone) beeinflusst wird. Die Interphase entspricht dabei einem Übergangsbereich zwischen Substrat und Klebstoffinnerem, welcher sich in seinen Eigenschaften aufgrund veränderter Struktur vom Klebstoffbulk unterscheidet. Ferner wird davon ausgegangen, daß Struktur und Eigen-

schaften dieser Zone von der Art des Verbundes und von den adhäsiven Wechselwirkungen bestimmt werden. Die Folge hieraus wäre ein Struktur- und Eigenschaftsgradient von der Substratgrenzfläche in Richtung des Klebstoffinneren.

Der Ablauf der Entstehung sowie die geometrische Ausdehnung der Interphase und darüber hinaus der Einfluß der Substrate auf die Ausbildung der Interphase sind noch weitestgehend unbekannt. Insbesondere die Mechanismen, die zur Entstehung der Interphase führen, gelten als ungeklärt und sind derzeit Gegenstand der Forschung.

Zwar existieren eine Reihe von mechanischen Untersuchungen, die phänomenologisch den Nachweis erbrachten, daß das Versagen von Klebungen fast nie in der unmittelbaren Adhäsionszone erfolgt, sondern vielmehr im Bereich der zu erwartenden Klebstoff-Substrat-Interphase, allerdings erlauben diese keine Aussage über die Ausbildungskriterien, die vorliegenden Stoffzustände und die Beeinflussung dieser Zone.

Ein weiterer Aspekt, der neben der Festigkeit die Leistungsfähigkeit einer Klebung bestimmt, ist die Beständigkeit gegenüber chemischer und/oder physikalischer Belastung und damit die Frage nach dem Langzeitverhalten von Klebungen. Derartige Vorgänge, die im Laufe der Zeit in der Regel zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit einer Klebung führen, werden als Alterungsvorgänge bezeichnet.

Aufgrund der steigenden Anforderungen an Klebverbindungen sowie deren Einsatz in sicherheitsrelevanten Bereichen von Konstruktion und Fertigung besteht ein allgemeines Interesse an der Langzeitbeständigkeit von Klebungen und damit die Notwendigkeit, die Alterungsvorgänge in Klebverbindungen zu erfassen und zu verstehen. Insbesondere die Kenntnis der Mechanismen, die während der Alterung einer Klebung unter vorgegebenen äußeren Bedingungen wirken, ermöglicht erst eine vollständige Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Klebungen.

Im Falle natürlicher Alterung kommt es zum überlagerten Einwirken von Wärme, Feuchte, Wasser, Chemikalien und UV-Strahlung, das im Laufe der Zeit schädigende Prozesse hervorruft. Zur Beurteilung und groben Abschätzung der Beständigkeit einer Klebung gegen Alterungseffekte werden in der Praxis mehr oder weniger standardisierte Alterungssimulationen unter meist verschärften Bedingungen durchgeführt. Hierbei sollen die bei natürlicher Alterung ausgelösten Prozesse beschleunigt werden, um in einem zeitlichen Rahmen erfaßbar zu bleiben. Zumeist wird bei diesen Alterungstests daher auf erhöhte Temperaturen in Kombination mit Wasserlagerung, ggf. in korrosiven Medien, zurückgegriffen. Durch anschließende mechanische Tests der Klebungen erfolgt dann eine Beurteilung des Versagens der Klebung gegenüber der simulierten Alterung anhand der zumeist verringerten Festigkeitswerte sowie der Begutachtung der Bruchflächen. Mit Hilfe dieser Daten kann jedoch nur unzureichend beurteilt werden, welche Alterungsprozesse in der Klebung ablaufen und welche

Mechanismen ausgelöst werden, die dann zu einer Beeinträchtigung bis hin zu einem Versagen einer Klebung führen. Insbesondere der Frage, welche Rolle bei der Alterung einer Klebung das gebundene Substrat spielt, wird nur eine geringe Beachtung geschenkt, obwohl nach obigen Ausführungen das Substrat durchaus Einfluß auf die Ausbildung der Substrat-Klebstoff-Interphase ausüben kann. Inwieweit die jeweilige Klebstoff-Substrat-Interphase in unterschiedlichem Maße durch die Alterung beeinflusst wird, ist noch weitgehend unklar.

Zudem wird möglichen strukturellen Veränderungen im Polymer infolge der Alterung, die unmittelbaren Einfluß auf die Moleküldynamik des Klebstoffes besitzen, nicht nachgegangen. Aber gerade die Polymerdynamik prägt das mechanische Verhalten des Klebstoffes im Klebverbund und könnte damit einen Beitrag zum Verständnis der Alterungsprozesse in Klebungen liefern.

Demnach kann es als Aufgabe der Forschung angesehen werden, angepaßte Alterungssimulationen zu finden, die ein natürliches Altern beschleunigt simulieren, es aber erlauben, gezielte Rückschlüsse auf abgelaufene Alterungsprozesse zu ziehen, um damit allgemeingültige Alterungsmechanismen abzuleiten. Somit müssen Alterungsexperimente angestrebt werden, die den einfachen und kombinierten Einfluß von Alterungsparametern auf Klebungen abbilden. Dies erfordert den Einsatz und die Weiterentwicklung geeigneter Meßmethoden, die die Aspekte struktureller Veränderungen im Polymer sowie das Abbilden der Polymerdynamik im ungealterten Zustand und während der Alterung in Klebungen erlauben. Aus deren Verständnis können dann beispielsweise Schlüsse auf das mechanische Verhalten gezogen werden.

Im folgenden Kapitel wird aufbauend auf den Ausführungen der Einleitung die Problemstellung (Kap. 2.1) erörtert und die Untersuchungsstrategie (Kap. 2.2) abgeleitet.

2 Problemstellung und Vorgehensweise

2.1 Problemstellung und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit werden für die angestrebten Untersuchungen zwei Klebstoffsysteme aus den technisch relevanten Polymerklassen der Epoxide bzw. der Polyurethane ausgewählt. Hierbei handelt es sich jeweils um vernetzende mehrkomponentige reaktive Klebstoffsysteme, die im Falle des Epoxids den Duromeren und für das Polyurethan der Gruppe der Elastomere zuzurechnen sind. Näheres zu den Klebstoffsystemen siehe Kapitel 4.1.1 (EP-System) und Kapitel 4.1.2 (PU-System).

An Metall-Polymerverbunden, bei denen die Metalle (Al, Cu und Au) mit dem Klebstoff beschichtet oder zu Klebungen gefügt werden, sollen die Vorgänge der Strukturbildung, insbesondere der entstehenden Polymerdynamik, und die Auswirkung der Alterung auf die molekulare Struktur analysiert werden.

Vor dem Hintergrund – wie zuvor in Kap. 1 motiviert –, daß das Leistungsvermögen von Klebungen in erster Linie durch deren Festigkeits- und Versagensverhalten bestimmt ist und eine Reihe von mechanischen Tests den Nachweis erbrachten, daß das Versagen von Klebungen in der Grenzschicht (Interphase) zwischen unmittelbarer Adhäsionswechselwirkungszone und Klebstoffbulk erfolgt, zeigt, daß der Mikrostruktur der Interphase (an der Phasengrenze) zum Substrat besondere Relevanz im Verständnis des Leistungsvermögens einer Klebung zukommt.

Insbesondere das Zusammenspiel zwischen Synthesereaktionen im Klebstoffbulk und den Wechselwirkungsmechanismen an der Oberfläche zum Substrat (Adhäsions-Wechselwirkung) prägt die Ausbildung der Mikrostruktur und damit die Polymerdynamik in der Interphase. Der Zugang zur Polymerdynamik ermöglicht darüber hinaus das mechanische Verhalten zu deuten.

Das Augenmerk der Untersuchungen liegt daher auf der Analyse der Polymerdynamik der beiden Klebstoffsysteme im Metallverbund. Im Speziellen stellen die Ausbildung der Polymerdynamik auf drei unterschiedlichen Metallsubstraten (Al, Cu und Au) sowie deren Charakterisierung in Hinblick auf molekulardynamische Eigenheiten im Interphasenbereich ein wesentliches Ziel der Arbeit dar.

Des weiteren soll die Alterung der Polymer-Metall-Verbunde insbesondere deren Auswirkung auf die molekulare Struktur und Dynamik des Klebstoffs erklärt werden. Polymer-Metall-Verbunde unterliegen – wie alle Klebverbunde – einer natürlichen Alterung. Ein Versagen der Verbunde wird maßgeblich durch die Polymerdynamik im Klebstoff sowie in der Wechselwirkungszone zum Substrat beherrscht. Somit verspricht

die Untersuchung der Polymerdynamik ein erweitertes Verständnis ablaufender Alterungsprozesse und ermöglicht es, in der Erklärung von Alterungsmechanismen weiterzukommen.

Als problematisch gilt hierbei die geeignete Wahl von Alterungssimulationen, die Rückschlüsse auf Alterungsmechanismen erlauben. Unter natürlicher Alterung laufen die initiierten Prozesse in der Regel jedoch sehr langsam ab, so daß im Rahmen einer Untersuchungsstudie die Notwendigkeit besteht diese Prozesse zu beschleunigen. Leider erfolgt dies zumeist durch den Einsatz stark erhöhter Temperaturen in Kombination mit direkter Wasserlagerung (als hydrothermische Alterung bekannt). Die hohen Temperaturen sollen die Wasseraufnahme beschleunigen, meist ungeachtet der Möglichkeit, daß bereits die erhöhte Temperatur eine Alterung des Klebverbunds hervorrufen könnte, bzw. umgekehrt erst die Wasseraufnahme thermisch induzierte Prozesse ermöglicht. Somit bleibt oft unklar, welche Prozesse zur Alterung der Klebung führen, was die Deutung der ablaufenden Alterungsmechanismen erschwert.

In der vorliegenden Arbeit, wird daher neben der hygrothermischen Alterung¹⁾ auch eine rein thermische Alterung der Metall-Kleverbunde untersucht. Die Temperatur wurde derart gewählt, daß die Vorgänge der Alterung im Polymer nach Möglichkeit beschleunigt ablaufen, aber nicht so hoch liegt, daß eine unmittelbare thermische Zersetzung des Polymernetzwerkes zu erwarten ist. Ferner sollte die Temperatur so angepaßt sein, daß während der Alterung keine Strukturumwandlung vom viskoelastischen in den Glaszustand bzw. vom Glaszustand in den viskoelastischen Zustand durchlaufen wird und damit die Alterung zeitweise im glasartigen und im viskoelastischen Zustand ablaufen würde. Die Alterungstemperatur muß daher ausreichend weit vom Glasübergang des Klebstoffs entfernt liegen, insbesondere wenn während der Alterung eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zur Alterungstemperatur erfolgt. Dies vermeidet eine Überlagerung einer Strukturumwandlung des Klebstoffs mit den strukturellen Veränderungen des Klebstoffs während der Alterung und erleichtert somit die Alterungsvorgänge im Klebstoff zu interpretieren. Im Falle des Epoxids wird eine Alterung im Glaszustand und im Polyurethan eine Alterung im viskoelastischen Zustand angestrebt. Anstatt die Kleverbunde direkt in Immersion im Wasserbad zu altern (hydrothermische Alterung), wird eine Alterung in 90 % relativer Luftfeuchte favorisiert (hygrothermische Alterung). Dadurch soll die Neigung freiliegender Metallstellen zu korrodieren minimiert werden und der Delamination des Klebstoffes vom Substrat vorgebeugt werden. Des weiteren werden mögliche Auswaschungsvorgänge durch das Immersionsbad und damit verbundene Stofftransport-

¹⁾ Bei hygrothermischer Alterung befinden sich im Gegensatz zur hydrothermischen Alterung die Proben nicht direkt im Wasserbad, sondern sind nur der eingestellten Luftfeuchte ausgesetzt.

prozesse bei hygrothermischer Alterung unterbunden, so daß sich die Alterung auf die strukturellen Veränderungen im Polymer des Verbundes konzentriert. Unter den gewählten Alterungsbedingungen soll demzufolge das einfache und kombinierte Einwirken von Wärme (thermischer Alterung) und Luftfeuchte (hygrothermischer Alterung) auf die Polymerdynamik in Metall-Klebungen untersucht werden, wohl wissend, daß im Falle natürlicher Alterung durchaus stärker kombinierte und dadurch komplexere Vorgänge ablaufen können. Die Alterungsuntersuchungen in dieser Arbeit sollen somit nur einen Baustein im Gesamtverständnis natürlicher Alterung liefern.

Um einen Zugang zur Polymerdynamik zu erlangen, stellt die Methode der Dielektrischen Breitband Spektroskopie (DES) einen Erfolg versprechenden Ansatz dar. Die Grundlagen dieser Meßtechnik, Ausführungen zur Anwendung, Quantifizierung, die Grenzen der Anwendbarkeit und methodische Verbesserungen, sowie neue Ansätze zur Auswertung dielektrischer Spektren sind in Kapitel 2 umfassend zusammengestellt.

Im Gegensatz zu NMR, Ultraschall und DMA bietet die DES die Möglichkeit, die Dynamik über einen weiten Frequenzbereich zu erfassen. Insbesondere das Abbilden kooperativer Beweglichkeit sowie lokaler Bewegungsmoden bis hin zu Ladungsträgertransporten ermöglicht es, aus molekularer Sicht die für Polymere ausschlaggebenden Eigenschaften zu erfassen. Im Weiteren kann die Dynamik zerstörungsfrei im Metall-Klebverbund untersucht werden. Hinzu kommt, daß gerade bei einer Verringerung der Klebfugendicke die Empfindlichkeit der DES ansteigt²⁾, was unserer Fragestellung, das Verhalten der Polymerdynamik im Wechselwirkungsbereich zum Substrat zu erforschen, entgegenkommt. Durch eine Verringerung der Klebfugendicke kann der Einfluß der WW-Zone (Polymer-Substrat-Interphase) auf das Gesamtverhalten des Klebverbundes gegenüber dem Klebstoffbulk erhöht werden. Damit gewinnt die Polymer-Substrat-Interphase an Dominanz und prägt zusehends das dielektrische Verhalten. Allerdings stellt die Präparation sehr dünner reaktiver Klebfilme/-fugen eine untere Untersuchungsgrenze für diesen Ansatz dar (näheres siehe Kap. 4.2).

Da der Informationsgewinn der DES integral über die Probendicke erfolgt, spiegeln dicke Proben daher das Bulkverhalten wider, wogegen Proben mit abnehmender Klebdicke mehr und mehr vom Polymerverhalten der Interphase zum Substrat bestimmt werden. Hieraus resultiert der Ansatz, neben dicken Metall-Klebungen, die das Bulkverhalten widerspiegeln, insbesondere Klebungen abnehmender Schichtdicke zu untersuchen, um einerseits den Einfluß der Polymer-Substrat-Interphase und andererseits durch Variation der Metallsubstrate den Einfluß dieser auf die Polymer-

²⁾ Da die DES ihre Informationen meßtechnisch aus der Kapazität der Proben gewinnt und diese sich umgekehrt proportional zur Dicke der Proben verhält, steigt mit Verringerung der Klebfugendicke auch die Empfindlichkeit der Methode an.

dynamik im Bulk und in der Interphase zu erfassen. Darüber hinaus wird der Fragestellung nachgegangen, welche Einflüsse die Alterung auf die Polymerdynamik im Klebstoffbulk und in der Interphase von Klebstoff-Metall-Übergängen ausübt.

2.2 Lösungsansatz und Untersuchungsstrategie

Im Kapitel 4.3 dieser Arbeit werden die Ausbildung der molekularen Struktur und deren Polymerdynamik in Metall-Epoxid- und Metall-Polyurethan-Klebungen untersucht und damit Unterschiede in der Polymerdynamik von duromeren gegenüber elastomeren Klebstoffsystemen aufgezeigt sowie die Anwendbarkeit der dielektrischen Spektroskopie überprüft.

Vor dem Hintergrund (s. Kap. 2.1: Problemstellung), daß dicke Klebungen die Polymerdynamik des Klebstoffs im Bulk widerspiegeln, in dünneren Klebungen hingegen mehr und mehr die Dynamik der Polymer-Substrat-Interphase abgebildet wird, wird durch Verringerung der Schichtdicke der Einfluß auf die Ausbildung und die entstandene Polymerdynamik in Bulk und Interphase herausgearbeitet. In welcher Weise die Polymerdynamik in Bulk und Interphase vom Substrat abhängt, wird durch die Variation des Substratmaterials (Al, Cu und Au) untersucht. Die experimentelle Umsetzung dieser Zielsetzungen umfaßt folgende Punkte:

Zunächst wird das Verhalten des Klebstoffes im Bulk charakterisiert (s. Abschnitt 4.3). Dies umfaßt einerseits die Untersuchung der Ausbildung der molekularen Dynamik während der Vernetzungsreaktion der Klebstoffsysteme bei Raumtemperatur (RT) – in Hinblick darauf, die ablaufende Reaktionskinetik und die Entstehung des kooperativen Bewegungsvermögens zu analysieren (s. Abschnitt 4.3.1) – und andererseits die Charakterisierung der Dynamik der RT-vernetzten Systeme (s. Abschnitt 4.3.2). Darauf aufbauend werden die Auswirkungen einer Nachvernetzung der Systeme auf die Polymerdynamik im Bulk untersucht (s. Abschnitt 4.3.3 und 4.3.4).

Um die Wirkung von Substrat und Schichtdicke auf die Polymerdynamik in Bulk und Interphase zu untersuchen, werden Metall-Klebungen aus drei Substratmaterialien (Al, Cu und Au) und jeweils drei Polymerdicken ($250\text{ }\mu\text{m}$, $25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) spektroskopiert. Analog zu den Bulkuntersuchungen werden auch hier die Vernetzungsreaktion bei RT, RT-vernetzter und nachvernetzter Zustand charakterisiert und mit den Bulk-ergebnissen verglichen (s. Abschnitt 4.4).

Aus den Untersuchungsergebnissen sollen die Modellvorstellungen über das Verhalten der molekularen Dynamik im Bulk und in Metall-Klebungen, insbesondere im Bereich der Interphase, erweitert werden.

Im Kapitel 5 dieser Arbeit wird das Alterungsverhalten von Metall-Klebungen unter thermischer und hygrothermischer Alterung aufgezeigt und bewertet. Das Augenmerk der Untersuchungen liegt dabei auf den Veränderungen der Polymerdynamik und der chemischen Struktur des Klebstoffes im Bulk und der Interphase zum Substrat im Laufe der Alterung. Hierzu wird das Alterungsverhalten dünner Klebstoffschichten variabler Dicke ($25\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$) auf verschiedenen Metallsubstraten (Al und Cu) („offene Klebungen“³⁾) mit den Alterungsvorgängen im Klebstoffbulk verglichen. Dabei wird experimentell wie folgt vorgegangen:

Die thermischen und hygrothermischen Alterungsvorgänge des Klebstoffs im Bulk (s. Abschnitt 5.3) werden hinsichtlich der molekularen Beweglichkeit und der Polymerdynamik (angewandte Meßmethode: DES, ergänzend DSC; vgl. Abschnitt 5.2.1 und 5.2.3) charakterisiert und mit den bekannten chemischen Strukturänderungen im Bulk verglichen (angewandte Meßmethode: IR-ATR; vgl. Abschnitt 5.2.2).

Die ausgebildete Klebstoffstruktur und deren Polymerdynamik in dünnen Schichten auf Metallen sowie deren thermische und hygrothermische Alterung werden an „offenen Klebungen“ verschiedener Dicke dielektrisch und ir-spektroskopisch charakterisiert (s. Abschnitt 5.4).

Aus den Untersuchungsergebnissen wird das Alterungsverhalten im Bulk und in dünnen Schichten auf Metallen bei thermischer und hygrothermischer Alterung abgeleitet und ablaufende Alterungsprozesse erklärt und bewertet (s. Abschnitt 5.5).

In Kapitel 6 wird das Verhalten der Polymerdynamik polymerer Reaktionsklebstoffe am Beispiel eines Epoxid- und Polyurethan-Systems sowie deren Alterungsverhalten in Metallklebungen für Bulk und dünne Schichten zusammenfassend diskutiert und beleuchtet sowie ein Ausblick auf weitere Aufgabenstellungen zukünftiger Arbeiten, die aus der vorliegenden Arbeit resultieren, gegeben.

³⁾ Bei offenen Klebungen wird der Klebstoff auf das Substrat appliziert und im Gegensatz zu geschlossenen Klebungen nicht mit einem zweiten Decks substrat geschlossen. Das Spreiten des Klebstoffes kann dabei durch Spin-Coating für ultradünne Schichten und für dünne Schichten durch Abdecken und Beschweren mit einer Teflonfolie erreicht werden. Die offenen Klebungen bieten den Vorteil, daß das Alterungsmedium gleichmäßig auf den Verbund einwirken kann, wodurch Alterungsprozesse, im Gegensatz zu geschlossenen Klebungen, annähernd zeitlich homogen im Klebverbund ablaufen und damit eine Deutung der Alterungsmechanismen ermöglichen. Zudem bieten die offenen Klebungen die Möglichkeit, parallel dielektrische und ir-spektroskopische Untersuchungen an der gleichen Probe durchzuführen.

3 Methode der Dielektrischen Spektroskopie

Kapitel 3 dieser Arbeit soll nicht den Anspruch erheben, in umfassender Weise die Anwendung der dielektrischen Spektroskopie (DES) als Methode zur Untersuchung allgemeiner dielektrischer Eigenschaften von Polymeren beliebiger Fragestellung zu erklären. Dies kann in den grundlegenden Werken von McCrum, Read und Williams [1], Hedvig [2], Jonscher [3] sowie Kremer und Schönhals [4] nachgelesen werden. Vielmehr sollen hier die notwendigen Grundlagen, experimentelle Meß- und Anwendungstechniken zusammengefaßt werden. Darüber hinaus werden allgemeingültige Modelleansätze zur Auswertung und Deutung dielektrischer Spektren aufgezeigt und ihre Anwendung auf amorphe Polymere bewertet. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den dielektrischen Meßsonden sowie deren Quantifizierung, die es erlauben, einerseits die Reaktionskinetik entstehender Polymerdynamik zu erfassen und andererseits die ausgebildete Dynamik in ihrem thermischen Verhalten zu charakterisieren.

3.1 Theoretische Grundlagen der DES

Die Dielektrische Breitband-Spektroskopie umfaßt die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie im Frequenzbereich von 10^{-6} Hz – 10^{11} Hz und bietet damit die Möglichkeit, dynamisches Verhalten, im Speziellen molekulare Dynamik und Relaxationsphänomene in Polymeren, in einem außerordentlich weiten Bereich zu untersuchen. Allerdings bedarf es zur Abdeckung des gesamten Frequenzbereiches unterschiedlicher Meßkonzepte/-techniken, die einerseits die Dynamik im „hochfrequenten“ [10^{11} Hz – 10^8 Hz] und andererseits im „niederfrequenten Bereich“ [10^7 Hz – 10^{-6} Hz] abbilden (s. Abschnitt 3.3).

In Hinblick auf die Untersuchung lokaler und kooperativer Polymerdynamik, die das Eigenschaftsbild amorpher Systeme maßgeblich prägen, liegt das Augenmerk auf der Untersuchung des dielektrischen Verhaltens im niederfrequenten Bereich; da die Zeitkonstanten der makromolekularen Bewegungen in diesem Frequenzbereich zu erwarten sind. Im hochfrequenten Bereich ist hingegen ein Zugang zu sehr schnellen Prozessen zu erwarten, die für das grundlegende Verständnis der Polymerdynamik zunächst von untergeordneter Bedeutung sind.

Grundsätzlich gilt darüber hinaus bei dielektrischen Experimenten zu unterscheiden, ob die Untersuchungen in der Frequenz- oder Zeitdomäne durchgeführt werden. In der Zeitdomäne besteht ein dielektrisches Experiment im allgemeinen in der Depolarisation einer Probe, die zuvor durch ein externes elektrisches Feld polarisiert wurde. D. h. die zeitabhängige Antwort der Polarisation der Probe auf eine Änderung

des elektrischen Feldes wird betrachtet. Während der Depolarisation wird der Verschiebungsstrom registriert, welcher die zeitliche Ableitung der Polarisation der Probe darstellt [5,6]. Im Unterschied dazu wird in der Frequenzdomäne die frequenzabhängige Antwort der Probe auf ein äußeres periodisches Wechselfeld betrachtet (s. Abschnitt 3.2). Die Domäne der dielektrischen Spektroskopie im Zeitbereich liegt dabei in einem dem Frequenzbereich gleichzusetzenden Intervall von 10^{-6} Hz – 10^2 Hz. Zwar sind Messungen im komplementären Frequenzbereich $> 10^2$ Hz möglich und meist weniger arbeitsintensiv, allerdings bieten Messungen in der Frequenzdomäne eine höhere Empfindlichkeit und Genauigkeit. Es bleibt anzumerken, daß Untersuchungen im Frequenzbereich $< 10^{-2}$ Hz immens viel Zeit erfordern. Dadurch können reaktive Systeme, deren Reaktionskinetik schneller abläuft als die meßtechnische Erfassung realisiert werden kann, nicht untersucht werden. Somit ergibt sich aus praktischen Gründen (Meßzeit) eine untere Meßgrenze. Die von uns angestrebten Untersuchungen (in Kapitel 4 und 5) werden daher in der Frequenzdomäne durchgeführt und umfassen einen Frequenzbereich von maximal 10^{-2} Hz – 10^7 Hz. In den folgenden Abschnitten (3.2 und 3.3) werden die Grundlagen für das Verständnis der in Kapitel 4 und Kapitel 5 eingesetzten Methode der dielektrischen Spektroskopie dargelegt.

3.2 Theoretische Grundlagen der DES im Niederfrequenzbereich

Unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf Materie, in unserem Fall amorpher Polymere, kommt es, wie bei allen Dielektrika zur Neuverteilung (Verschiebung und Umorientierung) von Ladungen bzw. Dipolen, der Polarisation des Materials. Allgemein wird dieser physikalische Vorgang durch die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$ beschrieben. Dabei gilt für $\vec{D}$ in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$, unter Vernachlässigung nichtlinearer Terme und Feldstärken $< 10^6$ Vm $^{-1}$:

$$\vec{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \vec{E} , \quad (3.1)$$

wobei ϵ^* die dielektrische Funktion des Materials (isotropes Materialverhalten vorausgesetzt) und ϵ_0 die dielektrische Permeabilität des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12}$ AsV $^{-1}$ m $^{-1}$) darstellt. Subtrahiert man von $\vec{D}$ den Anteil, der durch die dielektrische Verschiebung $\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E}$ des Vakuums herrührt, so erhält man den Beitrag, der durch die Polarisation $\vec{P}$ der dem Feld ausgesetzten Materie entsteht, d. h. der Anteil der dielektrischen

Verschiebung, der von der Antwort des Materials auf das äußere elektrische Feld verursacht wird:

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0\vec{E} . \quad (3.2)$$

Gemäß der dritten Maxwell-Gleichung $\text{rot}\vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t}\vec{D}$ sind die zeitliche Ableitung der dielektrischen Verschiebung und die Stromdichte $\vec{j}$ äquivalente Größen. Mit dem Ohmschen Gesetz $\vec{j} = \sigma^*\vec{E}$, wobei σ^* die komplexe elektrische Leitfähigkeit darstellt, und unter der Annahme eines periodischen äußeren Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ folgt:

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* . \quad (3.3)$$

Damit ist zu erwarten, daß das dielektrische Materialverhalten durch Polarisations- und Leitfähigkeitsvorgänge geprägt sein wird. Beschrieben wird dieses Materialverhalten durch die komplexe dielektrische Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) . \quad (3.4)$$

ε' bezeichnet hierbei die (dielektrische) Permittivität und ε'' den dielektrischen Verlustfaktor. Als Materialfunktion stellt $\varepsilon^*(\omega)$ sowohl eine frequenz- als auch zustandsabhängige Größe dar. Demnach können aus ihr frequenz-, temperatur- und druckabhängige Materialeigenschaften und außerdem, im Falle reaktiver Substanzen, zeitabhängige Reaktionsabläufe erfaßt werden.

Um das dielektrische Verhalten von Materialien zu beschreiben, bedarf es zunächst einer molekularen Deutung der Polarisationsvorgänge. Im wesentlichen wird zwischen vier Polarisationsbeiträgen unterschieden [7-9]:

- a) Bei der **Elektronenpolarisation** führt die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes zu einer schwachen Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber dem positiven Atomkern jeden Atoms. Diese Prozesse verlaufen allerdings sehr schnell, auf einer Zeitskala von ca. 10^{-12} s, und sind daher im Frequenzbereich der dielektrischen Spektroskopie nicht isoliert abbildbar. Sie tragen lediglich zum hochfrequenten Untergrundspektrum bei.
- b) **Atomare- bzw. Ionenpolarisation**: Hierbei kommt es zu einer Verschiebung von Atomkernen bzw. verschieden geladener Ionen in Molekülen bzw. im Gitter gegeneinander. Dieser Prozeß verläuft um zwei bis drei Größenordnungen langsamer als die Elektronenpolarisation, trägt aber nur 1/10-tel zur effektiven Polarisation bei. Zudem spielt sie im Verhalten amorpher Polymere nur eine untergeordnete Rolle.

- c) Die **Orientierungspolarisation** beruht auf der Ausrichtung von permanenten molekularen Dipolen im elektrischen Feld. Sie stellt den Hauptbeitrag bei der Untersuchung des dielektrischen Verhaltens von Polymeren dar. Sie erstreckt sich auf einer Zeitskala von 10^{-10} s bis 10^5 s. Da die permanenten Dipole bei Polymeren unmittelbarer Bestandteil der Molekülstruktur sind, ist deren Orientierungsvermögen maßgeblich von der Dynamik und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Polymerstruktur bestimmt. Demnach kann aus dem Verhalten der Dipolorientierungspolarisation die Strukturdynamik von Polymeren beurteilt werden.
- d) **Polarisation an Grenz- und Phasengrenzflächen** ist an das Vorhandensein beweglicher ionischer und elektronischer Ladungsträger geknüpft. Die Ladungsträger können dabei auf mesoskopischer Skala an inneren dielektrischen Phasengrenzflächen (*Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation* [10-15]) oder an äußeren Grenzflächen (Elektroden, die die Probe kontaktieren) (*Elektrodenpolarisation*) blockiert werden, was in beiden Fällen zu einer Trennung von Ladungen und damit einer Polarisation an Grenzflächen führt.

Die Polarisationsvorgänge sowie die Leitfähigkeitseffekte äußern sich im dielektrischen Spektrum in einem ihnen spezifischen frequenz- und temperaturabhängigen Verhalten. Für amorphe Polymere wird die komplexe dielektrische Funktion im Frequenzbereich 10^{-6} Hz bis 10^{10} Hz maßgeblich durch die Orientierungspolarisation, den Beitrag ohmscher Leitfähigkeit und durch Elektrodenpolarisationsvorgänge geprägt⁴⁾. Nachfolgend werden das allgemeine Erscheinungsbild dieser Beiträge im dielektrischen Spektrum sowie Methoden zur Analyse und Quantifizierung der Beiträge vorgestellt und polymerphysikalisch beurteilt.

Ohmsche Leitfähigkeit in klassisch nichtleitenden Polymeren ($\sigma < 10^{-4}$ S/m) basiert auf der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit. Während die ionische Leitfähigkeit auf dem Vorhandensein beweglicher ionischer Ladungsträger beruht, wird die elektronische Leitfähigkeit von beweglichen Elektronen und Löchern im Leitungs- und Valenzband bestimmt. Die Ionen in Polymeren stammen meist von dissoziierten Monomeren, von Stabilisatoren und Additiven oder deren Zersetzungsprodukten, von Füllstoffen, von eingewanderten Oberflächenverschmutzungen sowie von Verunreinigungen [8]. Im Falle von Epoxiden [16] ist bekannt, daß die Ladungsträger ionischen Verunrei-

⁴⁾ Beiträge der Verschiebungspolarisation (Elektronen- und Ionenpolarisation) sind dielektrisch wegen den kleinen Zeitkonstanten $< 10^{-10}$ s nicht mehr erfaßbar, können aber mit Hilfe der optischen Spektroskopie (im IR- und VIS-Bereich), die höher frequente Polarisations-/ Schwingungsbeiträge in Polymere abbildet, analysiert werden.

nigungen aus dem Herstellungsprozeß entstammen⁵⁾, die unter der Einwirkung des elektrischen Feldes die ionische Leitfähigkeit verursachen. Die elektronische Leitfähigkeit ist zurückzuführen auf die elektronische Bandstruktur in Polymeren. Diese ist durch lokalisierte Energieniveaus (Haftstellen) gekennzeichnet deren Energie im Gap zwischen Leitungs- und Valenzband liegt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß Elektronen aus Haftstellen in das Leitungsniveau gelangen und gleichzeitig unbesetzte Löcher beim Entfernen der Elektronen im Valenzniveau erzeugen. Durch Hopping der Elektronen und Löcher von Haftstelle zu Haftstelle wird damit elektronische Leitfähigkeit ermöglicht. Der Ladungstransport sowohl der ionischen als auch der elektronischen Ladungsträger unterliegt in amorphen Polymeren nicht nur einem Hopping-Prozeß, sondern erfordert auch die Ansammlung („Perkolation“) energetisch bevorzugter Plätze (Haftstellen) in einer Art „Diffusionspfad“, was maßgeblich von der molekularen Dynamik des Polymers und damit von der Temperatur und dem Netzwerkzustand des Polymers abhängt (vgl. S. 17ff.).

Gemäß der Maxwell'schen Gleichung (s. o.) sind die Stromdichte $\vec{j} = \sigma^* \vec{E}$ und die zeitliche Ableitung der dielektrischen Verschiebung $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = i\omega \epsilon_0 \epsilon^* \vec{E}$ äquivalente Größen. So daß die dielektrische Funktion $\epsilon^*(\omega)$ und die komplexe Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$ unter der Wirkung eines sinusförmigen elektrischen Feldes $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ und unter Vernachlässigung von Polarisationsprozessen wie folgt miteinander verknüpft sind:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) . \quad (3.5)$$

Womit Real- und Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$ gegeben sind durch:

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) ; \quad \sigma''(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon'(\omega) . \quad (3.6)$$

Für den Fall rein ohmscher (ionischer/elektronischer) Leitfähigkeit zeigt sich daher im Realteil der dielektrischen Funktion $\epsilon'(\omega)$ kein Beitrag seitens der Leitfähigkeit. Im Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon''(\omega) = \sigma_{DC} / \omega \epsilon_0$ führt das Vorhandensein von Leitfähigkeit in doppelt logarithmischer Auftragung (s. Abb. 3-1 a) hingegen zu einem linearen Anstieg (der Steigung N) von $\epsilon''(\omega)$ mit abnehmender Kreisfrequenz ω . Für ohmsche Leitfähigkeit ist der Realteil $\sigma'(\omega)$ konstant und einer Gleichstromleitfähigkeit mit konstantem Wert σ_{DC} gleichzusetzen (s. Abb. 3-1 b).

⁵⁾ Es handelt sich hierbei um Na⁺ und Cl⁻-Ionen sowie Rückständen von Ammonium-Salzen, die nach der Herstellung des Epoxidharzes aus Epichlorhydrin und Bisphenol-A in geringer Konzentration (im ppm-Bereich) vorhanden bleiben [16].

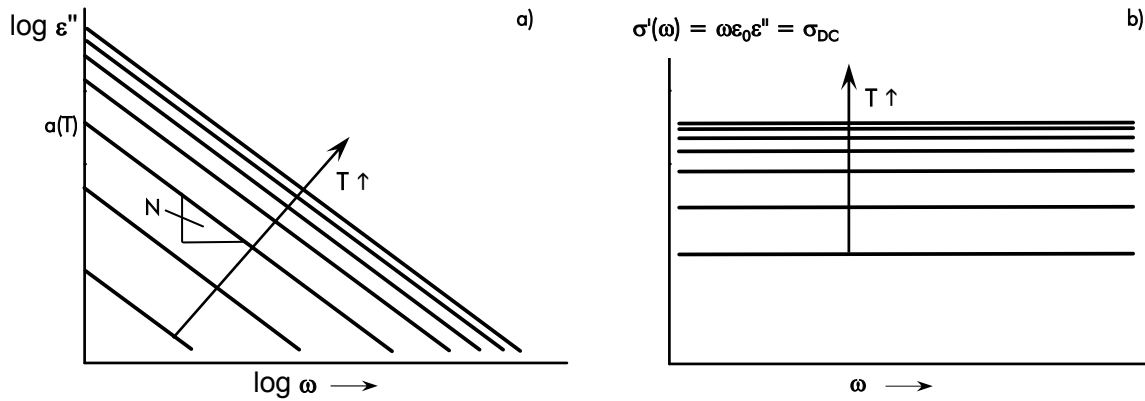


Abb. 3-1: Schematische Verhalten des rein ohmschen Leitfähigkeitsbeitrages
 a) im dielektrischen Verlustspektrum bei doppel-logarithmischer Auftragung und
 b) als Funktion der Kreisfrequenz bei linearer Auftragung, jeweils als Funktion der Temperatur

Damit kann das Auftreten von Gleichstromleitfähigkeit im dielektrischen Verhalten von Polymeren anhand des charakteristischen linearen Anstieges im $\log \varepsilon''$ vs. $\log \omega$ – Diagramm mit abnehmender Frequenz identifiziert werden. Der zugehörige Leitfähigkeitswert σ_{DC} kann aus dem dielektrischen Spektrum $\varepsilon''(\omega)$ wie folgt ermittelt werden (vgl. Abb. 3-1 a):

$$\log \varepsilon'' = a - N \cdot \log \omega = a - \log(\omega^N) \quad (3.7)$$

$$\Leftrightarrow \log(\varepsilon'' \cdot \omega^N) = a \quad (3.8)$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon'' \cdot \omega^N = 10^a = \left(\frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0} \right)^N \quad \text{mit } N = 1 \quad (3.9)$$

$$\Rightarrow \sigma_{DC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (3.10)$$

In doppelt logarithmischer Auftragung ($\log \varepsilon''$ vs. $\log \omega$) kann demnach aus dem Achsenabschnitt a gemäß Gleichung (3.9) die Gleichstromleitfähigkeit bestimmt werden. Weiterhin gilt für rein ohmsche Leitfähigkeit, daß $N = 1$ ist. In der Praxis hat sich allerdings gezeigt, daß im dielektrischen Spektrum durchaus Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten können (Geraden mit Steigungen $N \leq 1$). Zumeist wird diesem Sachverhalt dadurch Rechnung getragen, daß der Leitfähigkeitsbeitrag im Spektrum mit dem verallgemeinerten Ansatz:

$$\varepsilon''(\omega) = \left(\frac{\sigma_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \right)^N \quad \text{mit } N \leq 1 \quad (3.11)$$

angenähert wird.

Dies erlaubt damit weiterhin eine Ermittlung von Leitfähigkeitswerten, die per Definition allerdings nicht durch reine Gleichstromleitfähigkeit ($N \equiv 1$) zu erklären sind. Als Gründe für die Abweichung werden in erster Linie nicht ohmsche Anteile und die Überlagerung mit Elektrodenpolarisationsvorgängen (s. u.) verantwortlich gemacht. Derzeit gibt es für Polymere allerdings noch keine Beschreibungsmodelle dieser Sachverhalte, die in passende Auswertemodelle für dielektrische Spektren münden.⁶⁾

Die Ursache elektrischer Leitfähigkeit wird allgemein auf die Bewegung ionischer und elektronischer Ladungsträger zurückgeführt. Neben deren Beweglichkeit $b = \bar{v}/E$ (durchschnittliche Geschwindigkeit $\bar{v}$ der Ladungsträger aufgrund des äußeren Feldes E) sind auch die Ladung q sowie die Konzentration n (Anzahl der Ladungen pro Einheitsvolumen) verantwortlich für die Gleichstromleitfähigkeit:

$$\sigma_{DC} = q \cdot n \cdot b. \quad (3.12)$$

Zum Verständnis des Mechanismus der Gleichstromleitfähigkeit in amorphen Polymeren ist es sinnvoll, zunächst die Situation ionischer Ladungsträger in kristallinen Festkörpern und in Flüssigkeiten modellhaft als Grenzfälle zu betrachten.

In ionisch leitenden, **kristallinen Festkörpern** ist die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger über die Nernst-Einstein-Beziehung⁷⁾ mit dem Diffusionskoeffizienten D verknüpft [19,20], d. h.:

$$\frac{b}{q} = \frac{D}{k \cdot T} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{ion} = \frac{nq^2D}{k \cdot T} \quad (3.13)$$

$$\text{mit} \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right). \quad (3.14)$$

⁶⁾ Es wird allerdings davon ausgegangen [17,18], daß der Ladungstransport weiterhin den Gesetzen eines Hopping-Prozesses folgt und darüber hinaus die Bewegung der Ladungen im System von einer elektrischen Relaxation begleitet wird. D. h. die ionische oder elektronische Ladung ist umgeben von einer Gegenladung. Der Sprung eines Ladungsträgers kann dabei nur zu einem erfolgreichen Ladungstransport führen, wenn die sie umgebende Polarisationswolke folgt. Andernfalls springt der Ladungsträger wieder zurück. Dieser Vorgang unterliegt einer gewissen Relaxationszeit τ . Wenn die Frequenz des äußeren Feldes größer ist als $1/\tau$, wird der Effekt nicht beeinflusst. Jedoch für Frequenzen kleiner als $1/\tau$ ist die Relaxation der Polarisationswolke in Phase mit dem äußeren Feld und unterstützt damit den Ladungstransport, so daß diese elektrische Relaxation zu einem Beitrag im dielektrischen Spektrum führt, der mit abnehmender Frequenz ansteigt. Dieses Erklärungsmodell ist eigentlich eine Anlehnung an die Theorie von Debye/Hückel/Falkenhagen, die ein ähnliches Verhalten in Elektrolyten beschreibt. Die Übertragung des Modells auf polymere Systeme beruht jedoch nur auf phänomenologischen Erkenntnissen und scheint aufgrund der unterschiedlichen Dynamik in Elektrolyten und Polymeren als sehr vage. Trotzdem sprechen die experimentellen Befunde für das Erklärungsmodell von Debye/Hückel/Falkenhagen.

⁷⁾ Die Nernst-Einstein Beziehung verknüpft sowohl die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} wie auch die Beweglichkeit der Ionen mit dem Diffusionskoeffizienten.

Daraus resultiert, daß die Ionen die Potentialbarriere des momentanen Gitterplatzes bei ausreichender thermischer Aktivierung ($k \cdot T$) überwinden können und durch Sprünge über Leerstellen im Gitter wandern. Unter der Wirkung des äußeren elektrischen Feldes führt die Diffusionsbewegung der Ionen somit zur ionischen Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit b der Ionen ist dabei proportional zu $\exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$, und damit folgt für das Verhalten der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ein Arrhenius-Gesetz:

$$\sigma_{\text{ion}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right). \quad (3.15)$$

In **Flüssigkeiten** hingegen wird die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger zumeist mit der Viskosität η in Zusammenhang gebracht. Anhand des Stoke'schen Reibungsgesetzes [20,21] läßt sich die Beweglichkeit ionischer Ladungsträger in Flüssigkeiten über

$$\frac{b}{q} = \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (3.16)$$

mit der Viskosität verknüpfen; r ist dabei der effektive Radius der Ladungsträger. Das thermische Verhalten der ionischen Leitfähigkeit zeigt in der Arrhenius-Darstellung ($\log \sigma$ vs. $1/T$) keinen linearen Verlauf, sondern über einen großen Temperaturbereich einen gekrümmten Verlauf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger, im Unterschied zum kristallinen Festkörper, nicht durch einen thermisch aktivierten Prozeß kontrolliert wird, sondern an das freie Volumen gekoppelt ist, das in Flüssigkeiten auch in entscheidendem Maße die Viskosität bestimmt. Das temperaturabhängige Verhalten der Viskosität wird empirisch über ein VFT-Gesetz beschrieben:

$$\eta(T) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_v}\right), \quad (3.17)$$

wobei A_1 und B empirische Parameter sind und T_v die Vogel-Fulcher Temperatur bezeichnet, bei der $\eta(T) \rightarrow \infty$ divergiert. Mit $\sigma_{\text{ion}} = q \cdot n \cdot b$ und $b = q/6\pi r \eta$ folgt für das Verhalten der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ein VFT-Gesetz:

$$\sigma_{\text{ion}}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_v}\right) \quad (3.18)$$

mit $A = q^2 n / 6\pi r A_1$.

In **amorphen Polymeren** wird die Beweglichkeit der ionischen und elektronischen Ladungsträger entscheidend durch zwei Faktoren bestimmt. Diese sind einerseits die thermische Aktivierung, damit ein Ladungsträger (Ion/Elektron) seinen energetisch bevorzugten Platz (Haftstelle) verlassen kann und andererseits ist eine günstig orientierte Ansammlung genügend großer und freier Haftstellen in einer Art Diffusionspfad/-schlauch notwendig [20].

Der Beitrag der thermischen Aktivierung auf die Beweglichkeit wird durch ein Arrhenius-Gesetz ($b \sim \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$) beschrieben, ähnlich wie bei der Aktivierung in kristallinen Festkörpern. D. h. bei entsprechender thermischer Aktivierung kann der Ladungsträger von Haftstelle zu Haftstelle springen (Hopping-Prozeß). Die Ansammlung der Haftstellen in sogenannten Diffusionsschläuchen ist in entscheidendem Maße an das vorhandene freie Volumen und damit an die Temperatur gebunden. Mit Annäherung an die statische Glasübergangstemperatur $T_{g,stat.}$ wird die Wahrscheinlichkeit kooperativer Bewegungen aufgrund der Verglasung im Polymer immer geringer (und das freie Volumen wird kleiner). Die Einschränkung der kooperativen Bewegungen, die verantwortlich ist für die Anordnung der Haftstellen zueinander, senkt demnach auch die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Haftstellen günstig orientiert in einem Diffusionspfad ansammeln. Dadurch wird auch die Beweglichkeit der Ladungsträger bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur entsprechend stark reduziert. Zur Beschreibung temperaturabhängigen Verhaltens bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur wird zumeist die Gleichung von Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) herangezogen [22-25]. Sie ist eine empirische Beziehung, basiert allerdings auf Überlegungen, die aus der freien Volumen Theorie [26] abgeleitet werden können und sich durch zahlreiche Versuche zur Beschreibung polymerphysikalischer Phänomene am Glasübergang bewährt haben. Hieraus resultiert, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger (s. Gl. (3.19)) bei thermischer Annäherung an den Glasübergang durch eine VFT-Gleichung beschrieben werden kann. Allerdings besteht kein direkter Zugang zum zugrunde liegenden Mechanismus. Für die Beweglichkeit der Ladungsträger bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur gilt demnach:

$$b = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_V}\right) \quad (3.19)$$

wobei T_V eine Übergangstemperatur ist, bei der die Beweglichkeit stark eingeschränkt wird (näherungsweise gilt für Polymere: $T_{g,stat.} - T_V \approx 30 \dots 70 \text{ K}$ [23]). A und B sind empirische Parameter. B kommt dabei die Bedeutung einer scheinbaren Aktivierungsenergie E_a zu. Scheinbar deshalb, weil die Aktivierungsenergie nicht über ein Modell direkt mit einer Barrierenhöhe beispielsweise im Hopping-Prozeß verknüpft ist. Der

Vorfaktor A soll in erster Linie die Art des Transportmechanismus klassifizieren. Dieser Zusammenhang wurde allerdings noch nicht hinreichend überprüft.

Aus obiger Modellvorstellung resultiert der folgende zur Beschreibung der Gleichstromleitfähigkeit in Polymeren verwendete Ausdruck, welcher sich empirisch für einen großen T-Bereich in der Nähe und oberhalb des Glasübergangs bewährt hat [20]:

$$\sigma_{DC} = A \cdot \left[\underbrace{\exp \left(-\frac{B}{T - T_V} \right)}_{\text{VFT-Anteil}} \cdot \underbrace{\exp \left(-\frac{E_a}{k \cdot T} \right)}_{\text{Arrhenius-Anteil}} \right] \quad (3.20)$$

Für hohe Temperaturen, d. h. deutlich über $T_{g,stat.}$, reduziert sich die Gleichung (3.20) zu einem Arrhenius-Gesetz, da die Fähigkeit der Haftstellen, sich über kooperative Bewegungen in Diffusionspfaden anzuordnen, sehr groß ist. Sie stellt damit keine einschränkende Größe für den die Leitfähigkeit verursachenden Transport von Ladungsträgern dar. Die Leitfähigkeit hängt dann maßgeblich von der thermischen Aktivierung des Hopping-Prozesses ab. Demnach ergibt sich bei hohen Temperaturen in der $\log \sigma$ vs. $1/T$ -Darstellung ein linearer, arrheniusartiger Verlauf (vgl. Abb. 3-2). Bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur gewinnt der VFT-Anteil immer mehr an Dominanz, da die Einschränkung des kooperativen Bewegungsvermögens, welches die Ansammlung von Haftstellen in Diffusionsschläuchen bedingt, die Beweglichkeit der Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit kontrolliert. Daher geht die Gleichung (3.20) in eine VFT-Gleichung über, die den gekrümmten Verlauf des Leitfähigkeitsverhaltens in der Arrhenius-Darstellung bei Annäherung an $T_{g,stat.}$ erklärt (s. Abb. 3-2).

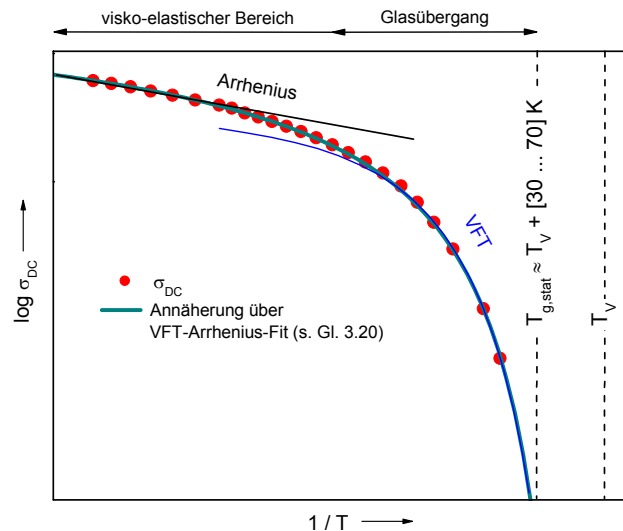


Abb. 3-2: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufs der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} eines amorphen Polymers bei Annäherung an die statische Glasübergangstemperatur $T_{g,stat.}$

Anstelle der VFT-Beziehung wird sehr oft auch die Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung [23,27] zur Beschreibung der DC-Leitfähigkeit in Polymeren verwendet, s. Gl. (3.21):

$$\log(a_T) = \log \frac{\sigma_{DC}(T)}{\sigma_{DC}(T_R)} = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad (3.21)$$

- a_T : Verschiebungsfaktor
 σ_{DC} : DC-Leitfähigkeit
 C_1, C_2 : WLF-Parameter der Leitfähigkeit am Glasübergang
 T : Temperatur
 T_R : Referenztemperatur der Leitfähigkeit am Glasübergang

Die WLF-Gleichung modelliert dabei analog zur VFT-Gleichung rein empirisch temperaturabhängige Eigenschaften (Viskosität, Leitfähigkeit, Dipolrelaxationszeiten), die an mobile Vorgänge (Bewegung von Ladungsträgern, Orientierung von Dipolen) im Material gebunden sind. Der Verschiebungsfaktor a_T ist dabei definiert als das Verhältnis der betrachteten Eigenschaft bei einer Temperatur T (hier: $\sigma_{DC}(T)$) zu einer Referenztemperatur T_R (bei amorphen Polymeren $T_{g,stat}$). C_1 und C_2 sind Parameter, die anfänglich als Universalkonstanten angenommen wurden. Es stellte sich aber heraus, daß sie vom jeweiligen Material und der untersuchten Eigenschaft abhängen. Universell häufig erfüllte Werte von Polymeren liegen bei $C_2 \approx 30 \dots 70$ K und $C_1 \approx 14 \dots 18$, wenn $T_R = T_{g,stat}$ gewählt wird [23]. Die charakteristischen Parameter aus WLF- und VFT-Gleichung sind dabei ineinander überführbar: $T_V = T_R - C_2$ und $B = C_1 \cdot C_2$.

Dielektrische Untersuchungen der DC-Leitfähigkeit an Oligomeren des Diglycidylether des Bisphenol-A (DGEBA, $388 \leq \bar{M}_w \leq 2640$) ergeben folgende WLF-Parameter, vgl. Tab. 3-1 [16], [28]. Sie dienen als Anhaltswerte für oligomere Epoxide (Prepolymere) und bestätigen grob die erwähnten Werte von $C_1 \approx 14 \dots 18$ und $C_2 \approx 30 \dots 70$ K. Die zum Teil größeren Abweichungen resultieren zum einen aus der Vernachlässigung des Arrhenius-Terms in den aufgeführten Auswertungen, und sie verdeutlichen zudem, daß C_1 und C_2 von der Polymerstruktur abhängen und keine universellen Konstanten sind.

Tab. 3-1: WLF-Parameter für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} in verschiedenen DGEBA Oligomeren[28]

Oligomer	$T_{g, stat} [^{\circ}C]$	$\bar{M}_w$	WLF-Parameter	
			C_1	C_2
DGEBA Epikote 828	-16	388	12,92	28,0
DGEBA Epikote 834	0	590	12,29	33,9
DGEBA Epikote 1001	30	1396	10,99	48,3
DGEBA Epikote 1002	39	1891	11,05	47,1
DGEBA Epikote 1004	54	2640	9,76	54,6

Im Unterschied zum thermisch-beeinflußten Leitfähigkeitsverhalten in Polymeren, bei denen die Abnahme der Temperatur zur Verringerung der Beweglichkeit der Ladungsträger führt und damit ein drastisches Absinken der Leitfähigkeit bedingt, kommt es in reaktiven Polymersystemen (Klebstoffen) aufgrund der chemischen Reaktion zur Einschränkung der Mobilität der Ladungsträger. Verantwortlich hierfür ist der Vorgang des Durchlaufens von verschiedenen Strukturzuständen während der Reaktion. Jeder Strukturzustand besitzt dabei seine ihm eigene Dynamik, die maßgeblich für die Mobilität der Ladungsträger verantwortlich ist. Gerade bei der Synthese von Polymeren (bzw. dem Abbinden von Klebstoffen) werden derartige Zustände – ausgehend von monomeren fluiden Ausgangskomponenten über viskose makromolekulare Zwischenprodukte bis hin zu polymeren Endprodukten – durchlaufen. Das Verhalten amorpher Polymere wird dabei maßgeblich durch die chemische Verglasung bestimmt, welche den amorphen viskoelastischen Zustand vom amorphen verglasten Zustand trennt. Wegen der Einschränkung des kooperativen Bewegungsverhaltens, was mit der Verglasung einhergeht, wird das Bewegungsvermögen der Ladungsträger in entscheidendem Maße gehemmt. Während der Reaktion wird demnach das Bewegungsvermögen der Ladungsträger mit einsetzender chemischer Verglasung stark herabgesetzt. Daher zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Leitfähigkeit wie bei einem chemisch stabilen Polymer, das durch Absenken der Temperatur in den Glaszustand überführt wird (vgl. Abb. 3-2, an die Stelle von $1/T$ tritt die Vernetzungszeit t_{cure}). Auch im Reaktionsverlauf wird die kooperative Beweglichkeit durch die Verglasung eingeschränkt, und das Bewegungsvermögen der Ladungsträger nimmt stark ab.

In dieser Vorstellung wird auch für reaktive Polymere das Abknicken der Leitfähigkeit als charakteristischer Zeitbereich betrachtet, der mit der Verglasung des Systems einhergeht. Allerdings fehlen detaillierte molekulare Beschreibungsmodelle für das $\sigma_{\text{DC}}(t_{\text{cure}})$ – Verhalten während der Reaktion von Polymeren, die über das oben dargelegte qualitative Verständnis hinausreichen. Dies liegt auch darin begründet, daß zur Formulierung passender Gesetzmäßigkeiten die Kenntnis des freien Volumens bzw. der kooperativen Beweglichkeit als Funktion der Vernetzungszeit vonnöten wäre. Die dazu erforderlichen Strukturmodelle scheitern aber bereits am Defizit adäquater reaktionschemischer Kinetikgesetze und dem Zusammenhang zur makromolekularen Struktur in vernetzenden Polymersystemen.

Zur Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens in polymeren Reaktivsystemen wird auf empirische Gleichungen zurückgegriffen. Diese rein empirischen Gleichungen (Potenzgesetz bzw. adaptierte Vogel-Fulcher-Gleichung) ermöglichen es, das Verhalten der Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit t_{cure} in guter Übereinstimmung anzunähern. Allerdings besteht auch hier, analog zu den Beschreibungsmodellen des temperaturabhängigen Verhaltens, ein Defizit in dem mangelnden Zugang zu den polymer-

physikalisch ablaufenden Prozessen. Bei den reaktionszeitabhängigen Modellgleichungen wird dies noch erschwert, weil sie nicht auf reaktionschemischen Kinetikgesetzen basieren sondern lediglich aus dem temperaturabhängigen Verhalten chemisch stabiler Systeme adaptiert wurden:

Potenzgesetz [29-31]:
$$\sigma_{DC}(t_{cure})|_{T=const} = \sigma_0 \cdot \left[\frac{t_r(T) - t_{cure}}{t_r(T)} \right]^{X(T)} \quad (3.22)$$

σ_{DC} : DC-Leitfähigkeit
 T : Reaktionstemperatur der isothermen Vernetzung
 t_{cure} : Reaktionszeit
 t_r : Referenzzeitpunkt (mit $\sigma_{ion}(t_r) \rightarrow 0$)
 σ_0 : Anfangsleitfähigkeit (für $t_{cure} \rightarrow 0$)
 X : kritischer Exponent

adaptierte Vogel-Fulcher-Gleichung [29,31]:
$$\sigma_{DC}(t_{cure})|_{T=const} = A(T) \cdot \exp\left(-\frac{B(T)}{t_0(T) - t_{cure}}\right) \quad (3.23)$$

t_{cure} : Reaktionszeit
 T : Reaktionstemperatur der isothermen Vernetzung
 t_0 : Referenzzeitpunkt (mit $\sigma_{DC}(t_0) \rightarrow 0$)
 A, B : temperaturabhängige empirische Parameter

Untersuchungen eines aminhärtenden Epoxids (DGEBA + DDM (Diaminodiphenylmethan)) ergeben folgende typischen Werte für VF- und Potenz-Gesetz-Parameter [31]:

Vernetzungs- Temperatur [K]	Fitparameter					
	Potenzgesetz			Vogel-Fulcher-Gesetz		
	σ_0 [$\mu S/m$]	X	t_r [ksec]	A [$\mu S/m$]	B [ksec]	t_0 [ksec]
313	0,037	2,181	31,277	0,696	130,780	47,052
333	0,289	2,113	11,650	2,381	34,593	15,573
353	2,367	3,048	4,963	43,554	20,461	6,579
373	11,655	4,161	2,007	747,841	11,978	2,710
393	35,610	4,470	0,918	2726,668	5,699	1,228

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß eine Reihe von Untersuchungen das Abknicken des Leitfähigkeitsverhaltens nicht in der Ursache der Verglasung begründet sieht, sondern den Vorgang der Gelierung dafür verantwortlich macht [29,31,32]. Dies liegt nach Studium der Publikationen in der rein phänomenologischen Betrachtung der Leitfähigkeit durch die entsprechenden Autoren begründet, die häufig im Sinne einer Prozeßkontrolle lediglich Korrelationen zwischen unterschiedlichen

Meßgrößen beobachten. Daher werden thermo-rheologische Eigenschaften (wie die Viskosität η und der Reaktionswärmestrom $\dot{H}$) häufig den dielektrischen Eigenschaften gegenübergestellt. Eine weitergehende Untersuchung, die die beobachteten Zusammenhänge auf molekularer Ebene zu erklären versucht, bleibt aber aus.

Damit ist der häufig verfolgte Ansatz als äußerst fragwürdig anzusehen, in Polymeren aus dem Abknicken des Leitfähigkeitsverhaltens auf den Gelierungszeitpunkt bzw. die Gelierungstemperatur zu schließen.

In anderen Publikationen [33-35] gelingt es außerdem, die im $\sigma(t_{\text{cure}})$ – Verlauf beobachteten charakteristischen Temperaturen bzw. Zeiten mit der Verglasung zu korrelieren.

Anhand des zugrunde liegenden Leitfähigkeitsmechanismus in Polymeren wird deutlich, daß die DC-Leitfähigkeit das Bewegungsvermögen der Ladungsträger für den momentanen Strukturzustand wiedergibt. Temperatur- und/oder strukturbedingte Veränderungen im Polymer wirken sich dabei unmittelbar auf die Strukturdynamik im System aus. Das Bewegungsvermögen der Ladungsträger, wie der Mechanismus nahe legt, ist jedoch unmittelbar an die Polymerdynamik gebunden. Das Leitfähigkeitsverhalten seinerseits wird aber vom Bewegungsvermögen der Ladungsträger bestimmt. Demnach können aus dem temperatur- und zeitabhängigen Verhalten der DC-Leitfähigkeit temperaturabhängige und strukturaufbauende bzw. –verändernde Vorgänge der Polymerdynamik studiert werden. Beispielsweise führt die Temperaturabsenkung eines chemisch stabilen Systems zum Durchlaufen von Strukturzuständen, die ein unterschiedliches Bewegungsvermögen für die Ladungsträger aufweisen. Chemische Reaktionen (z. B. Vernetzungsreaktionen von Klebstoffen) ändern die Struktur und damit die Dynamik des Klebstoffsystems ebenfalls und beeinflussen somit das Bewegungsvermögen der Ladungsträger. Da das Verhalten der DC-Leitfähigkeit das Bewegungsvermögen der Ladungsträger für den momentanen Strukturzustand wiedergibt, können Rückschlüsse auf die im Polymer vorliegende Dynamik gezogen werden.

Das Vorhandensein ionischer Leitfähigkeit führt im dielektrischen Verhalten von Polymeren zu einem weiteren bedeutsamen Polarisierungseffekt: der **Elektrodenpolarisation** [16,36-43]. Unter der Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes wandern die anfänglich statistisch verteilten ionischen Ladungsträger in Richtung der Elektroden, d. h. die positiven Ionen wandern in Richtung der negativen Elektrode und die negativen Ionen zur positiven Elektrode. Da im allgemeinen die Ionen das Polymer nicht verlassen können, geben sie entweder ihre Ladung bei einer Sekundärreaktion an die Elektroden ab, oder die Elektroden wirken als eine blockierende Grenzfläche. Durch diese blockierende Wirkung kommt es im Bereich der Elektroden zur Ansamm-

lung der Ionen, wodurch an jeder Elektrode Raumladungszonen ausgebildet werden. Aufgrund der verhältnismäßig großen Anzahl an Ladungen pro Volumeneinheit, kommt es zu einem starken Polarisationsbeitrag im dielektrischen Spektrum. Die Ausbildung der Ladungszonen ist dabei als zeitabhängiger Prozeß anzusehen, dessen Zeitkonstante zumeist zu einer Relaxationserscheinung (ähnlich derer von Dipolorientierungsvorgängen) bei niedrigen Frequenzen führt. Ihre Ausprägung (in Intensität und Lage) im dielektrischen Spektrum hängt wesentlich von der Konzentration ionischer Ladungsträger und deren Mobilität ab. Eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger führt daher zu niedrigen Relaxationszeiten und umgekehrt, so daß beispielsweise in einem frühen Stadium eines reagierenden Klebstoffs auf polymerer Basis, wo die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger strukturebedingt noch sehr hoch ist, ein intensiver Beitrag seitens der Elektrodenpolarisation bei höheren Frequenzen zu finden ist. Das Fortschreiten der Reaktion führt aufgrund struktureller Veränderungen im sich aufbauenden Polymer dazu, daß die Beweglichkeit der Ladungen gehemmt wird und der Beitrag der Elektrodenpolarisation infolge steigender Relaxationszeiten zu niedrigen Frequenzen verschoben wird (vgl. Abb. 3-3).

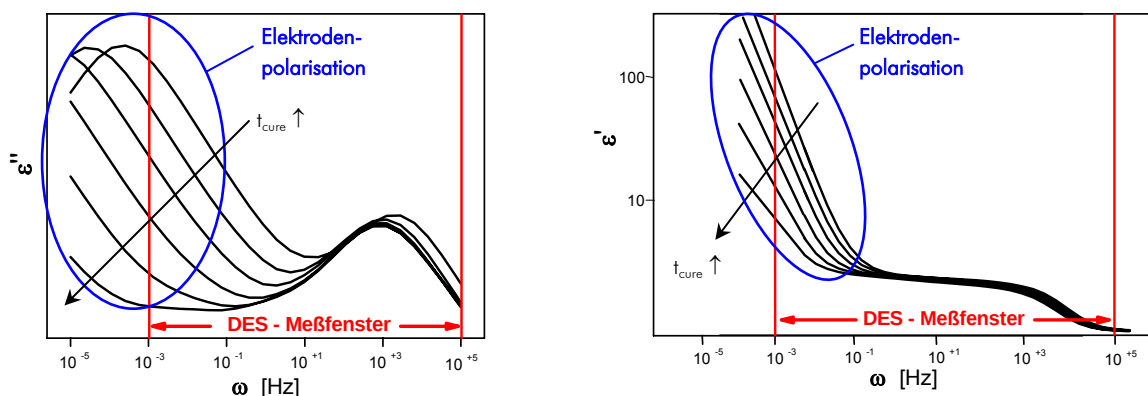


Abb. 3-3: Schematisches Erscheinungsbild der Elektrodenpolarisation im Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$ als Funktion der Vernetzungszeit t_{cure}

Wie das Verhalten der Elektrodenpolarisation dabei von der Art und der Beschaffenheit der Elektroden abhängt, ist derzeit noch unklar. Um die geometrische Ausdehnung der Raumladungszone bzw. das Verhalten der Elektrodenpolarisation abschätzen zu können, werden meist sehr stark vereinfachte Modelle zugrunde gelegt.

Erste Beweise für das Auftreten von Elektrodenpolarisation lieferte Adamec durch dielektrische Untersuchungen an einem warmhärtenden Epoxid-System [36,37], bestehend aus einem EP-Novolak und BF_3 -Monoethylamin. Es konnte nachgewiesen werden, daß sich für 0,5 mm dicke Kondensatorproben zu Beginn der Vernetzungsreaktion eine Ladungszone von $\sim 0,01$ mm vor den Elektroden aus Silber ausbildet.

Die dielektrischen Untersuchungen an einem unvernetzten Epoxid (DGEBA: Epirez 510) [42] liefern für Proben der Dicke $32\ \mu\text{m}$ bis $120\ \mu\text{m}$ eine Raumladungszone von $\sim 60\ \text{\AA}$ an jeder der beiden Al-Elektroden. Für Au-Elektroden hingegen konnte eine verringerte Raumladungszone von $\sim 23\ \text{\AA}$ je Elektrode ermittelt werden. Als Ursache einer verringerten Raumladungszone wurde das Fehlen einer natürlichen Oxidschicht im Falle von Gold gesehen. Im Aluminium ist die Zone als eine Kombination aus der Oxidschicht und der intrinsischen Raumladungszone der Polymerprobe anzusehen.

In beiden Modellbetrachtungen wird ein einfaches Modell benutzt, das die Behinderung der Ladungen an der Polymer/Elektroden-Grenzfläche als eine elektrische Doppelschicht (sog. „Blocking-Layer“) der Dicke $2t_b$ an beiden Elektroden berücksichtigt. Diese Doppelschicht verursacht eine Kapazität in Reihe zur eigentlichen Probe:

$$C_b = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 A}{2t_b} , \quad (3.24)$$

wobei vereinfacht die Permittivität ε' in der Doppelschicht gleich derjenigen in der Probe (mit der Fläche A und Dicke $D = d - 2t_b$) angenommen wird.

Über einfache Ersatzschaltbilder läßt sich nach [42] in ionisch leitfähigen Polymeren folgender Zusatzbeitrag der Elektrodenpolarisation zur Permittivität simulieren⁸⁾:

$$\Delta\varepsilon'_{\text{El.pol.}} = \varepsilon' \cdot \frac{d}{2t_b} \left(\frac{(\tan\delta)^2 + \left(\frac{d}{2t_b}\right)}{(\tan\delta)^2 + \left(\frac{d}{2t_b}\right)^2} \right) \quad \Delta\varepsilon''_{\text{El.pol.}} = \varepsilon'' \cdot \frac{d}{2t_b} \left(\frac{\frac{d}{2t_b} - 1}{(\tan\delta)^2 + \left(\frac{d}{2t_b}\right)^2} \right) \quad (3.25)$$

Aus dieser Formel ist ersichtlich, daß die Elektrodenpolarisation eine drastische Erhöhung der gesamten Polarisationsladung verursacht, was sich in einem Ansteigen der dielektrischen Permittivität ε' äußert ($\varepsilon'_{\text{El.pol.}} \gg 1$, typische Werte: $10 \leq \varepsilon'_{\text{El.pol.}} \leq 1000$). Der Effekt ist umso stärker je kleiner der Plattenabstand d im Verhältnis zur Raumladungszone⁹⁾ t_b wird und je stärker der Leitfähigkeitsanteil σ_{DC} das dielektrische Verhalten dominiert (d. h. hohe $\tan\delta$ - Werte). Ein solches Elektrodenpolarisations-

⁸⁾ d : Abstand der Kondensatorplatten; t_b : Dicke der Raumladungszone; σ_{DC} : ionische DC-Leitfähigkeit; $\varepsilon' - i\varepsilon''$: dielektrische Funktion der Polymer-Bulk-Probe (ohne Elektrodenpolarisation) bzw. Verlustwinkel $\tan\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \approx \sigma_{\text{DC}} / (\varepsilon' \varepsilon_0 \omega)$; ε_0 : Vakuum-Permeabilität, ω : Kreisfrequenz

⁹⁾ In erster Näherung kann die Raumladungszone durch die Debye-Länge im Polymerelektrolyten abgeschätzt werden [41,42]. Für Ionen der Ladung q und Ladungsdichte n führt dies bei der Temperatur T auf eine Debye-Länge $t_D = \sqrt{(2k_B T \varepsilon'' \varepsilon_0) / (q^2 n)}$. Mit $t_b = t_D$ resultieren Ionenkonzentrationen von $n \approx 100\ \text{ppm}$ in den untersuchten Epoxidsystemen [42]. Dies korreliert sehr gut mit den in EP-Harzen gefunden Konzentrationen an ionischen Verunreinigungen im ppm-Bereich [16].

verhalten kann sowohl bei unvernetzten EP-Harzen als auch bei vernetzenden Epoxidsystemen (zu Beginn der Reaktion, wenn noch eine ausreichende Beweglichkeit der Ladungsträger vorhanden ist) beobachtet werden.

Darüber hinaus kann das Modell benutzt werden, um die charakteristische Zeitkonstante $\tau_{\text{El.pol.}}$ der Elektrodenpolarisation abzuschätzen:

$$\tau_{\text{El.pol.}} \approx \frac{\varepsilon_{\text{stat}} \varepsilon_0}{\sigma_{\text{DC}}} \frac{d}{2t_b} . \quad (3.26)$$

Es wird deutlich, daß einerseits mit steigender Leitfähigkeit σ_{DC} die Zeitkonstante ansteigt, was zu einer Verschiebung des Beitrages der Elektrodenpolarisation im dielektrischen Spektrum zu höheren Frequenzen führt. Andererseits ist bei Verringerung der Probendicke d ebenfalls ein Ansteigen der Zeitkonstante zu erwarten. Dies bedeutet aber, daß gerade bei der Untersuchung dünner Polymerschichten das dielektrische Spektrum stärker von der Elektrodenpolarisation geprägt sein wird als für den Bulk.

Allgemein äußert sich im dielektrischen Spektrum die Elektrodenpolarisation in ihrem Erscheinungsbild ähnlich der Dipolorientierungspolarisation¹⁰⁾. Wegen der relativ hohen Relaxationszeiten dominiert sie das Spektrum $\varepsilon^*(\omega)$ allerdings vorwiegend bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen (d. h. niedrigen Reaktionszeiten).

Abb. 3-3 verdeutlicht den schematischen Verlauf von $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ unter dem Einfluß von Elektrodenpolarisation. Bei niedrigen Frequenzen steigt der Realteil $\varepsilon'(\omega)$ der dielektrischen Funktion mit abnehmender Frequenz drastisch an bis hin zu sehr großen Werten ($\varepsilon' \gg 1$, typische Werte: $10 \leq \varepsilon' \leq 1000$), dessen Intensität durch molekulare Dipolrelaxationsprozesse nicht erklärt werden kann. Der stufenartige Verlauf, der in Analogie zu Dipolorientierung zu erwarten wäre, wird in der Praxis jedoch nicht beobachtet. Dies liegt daran, daß die Relaxationszeit der Elektrodenpolarisation große Werte annimmt. Um das Erscheinungsbild der Elektrodenpolarisation dielektrisch gänzlich abzubilden, wären demnach Untersuchungen im Frequenzbereich $\ll 10^{-2}$ Hz notwendig. Dies ist allerdings mit Meßzeiten verbunden, die im Sinne einer temperatur- und reaktionszeitabhängigen Studie der Elektrodenpolarisation nicht realisierbar sind. Aus praktischen Gründen (Meßzeit) ist der Meßbereich daher zu niedrigen Frequenzen hin beschränkt ($\omega_{\text{Meß}} > 10^{-3}$ Hz).

¹⁰⁾ Die Dipolorientierungspolarisation äußert sich im dielektrischen Spektrum allgemein durch einen stufenförmigen Abfall von $\varepsilon'(\omega)$ mit steigender Frequenz, begleitet von ein Peak in $\varepsilon''(\omega)$. Die Frequenzlage des Peakmaximums fällt dabei mit der Lage des Wendepunktes der Stufe zusammen. Zur detaillierten Diskussion des Erscheinungsbildes der Dipolorientierungspolarisation im dielektrischen Spektrum, vgl. die Erörterungen weiter unten.

Demzufolge ist nur der hochfrequente Anteil des stufenförmigen Verlaufs von $\varepsilon'(\omega)$ zu erkennen, welcher sich in einem stetigen Ansteigen von $\varepsilon'(\omega)$ mit abnehmender Frequenz äußert. Entsprechend wird in $\varepsilon''(\omega)$ auch nicht der komplette zugehörige Relaxationspeak abgebildet, sondern nur dessen hochfrequente Flanke (vgl. Abb. 3-3). Bei der Interpretation des Verlaufs der Elektrodenpolarisation kommt erschwerend hinzu, daß der Beitrag der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC} = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega)$ die Elektrodenpolarisation überlagert, womit die Auswertung der Elektrodenpolarisation sich als äußerst problematisch erweist (s. Abb. 3-4).

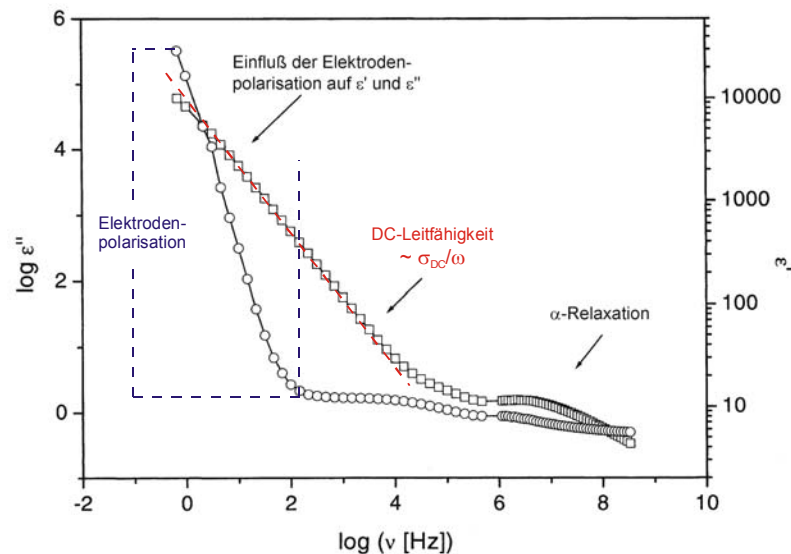


Abb. 3-4: Schematische Darstellung der Überlagerung von Elektrodenpolarisation und DC-Leitfähigkeit

Um die Elektrodenpolarisation quantitativ auswerten zu können, bedarf es der Trennung von Leitfähigkeitsanteil und Elektrodenpolarisation im dielektrischen Spektrum $\varepsilon''(\omega)$. Derzeit sind allerdings noch keine Verfahren und Modellvorstellungen bekannt, die eine derartige Trennung quantitativ erlauben. Das bedeutet, daß die Elektrodenpolarisation über $\varepsilon'_{El.pol.}(\omega)$ detektiert werden kann, ihre quantitative Auswertung allerdings wegen des nach unten beschränkten Frequenzbereiches nicht möglich ist. Dies gilt auch für die quantitative Bestimmung zugehöriger Relaxationszeiten $\tau_{El.pol.}$ der Elektrodenpolarisation aus $\varepsilon''(\omega)$, wobei hier als zusätzliche Erschwernis noch die Überlagerung mit dem Leitfähigkeitsanteil hinzukommt. Diese Problematik hat dazu geführt, daß das Auftreten von Elektrodenpolarisation in dielektrischen Spektren als störender Beitrag bei der Interpretation der Spektren aufgefaßt wird. Bis auf wenige Ausnahmen beschränken sich die Methoden zur Behandlung von Elektrodenpolarisation auf die Beseitigung der Beiträge von Elektrodenpolarisation im dielektrischen Spektrum, nicht aber sie als Meßsonde für dynamische Prozesse in Polymeren zu nutzen. Die Beseitigung beläuft sich dabei meist in einer reinen Ausgrenzung des Spektrenbereichs, der von Elektrodenpolarisation geprägt wird.

Wübbenhorst und van Turnhout [44] haben jüngst eine Auswertungsvariante vorgestellt, die es erlaubt, dielektrische Verlustspektren von dem Leitfähigkeitsanteil zu separieren. Dabei legen sie die Tatsache zugrunde, daß das dielektrische Verlustspektrum $\varepsilon''(\omega)$ und das Permittivitätsspektrum $\varepsilon'(\omega)$ grundsätzlich die gleiche Information über Relaxationsprozesse (Dipol- bzw. Elektrodenpolarisation) liefern¹¹⁾, das $\varepsilon'(\omega)$ -Spektrum jedoch von reinen Leitfähigkeitseffekten unbeeinflusst bleibt¹²⁾. Damit bietet sich ein Ansatzpunkt, aus $\varepsilon'(\omega)$ -Spektren angenäherte $\varepsilon''(\omega)$ -Spektren zu erhalten, die frei von DC-Leitfähigkeitsbeiträgen sind. Statt der dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\omega)$ betrachten Wübbenhorst und van Turnhout daher sogenannte Ableitungsspektren $\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln(\omega)}(\omega)$. Diese Ableitungsspektren geben dabei in erster Näherung den

dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\omega)$ wieder: $-\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'(\omega)}{\partial \ln(\omega)} \approx \varepsilon''(\omega)$. Somit eröffnen die

Ableitungsspektren die Möglichkeit, Polarisationserscheinungen, die im tatsächlichen Verlustspektrum $\varepsilon''(\omega)$ von dem Leitfähigkeitsanteil überlagert und verdeckt werden, besser zu erkennen.

Eine quantitative Auswertung der Relaxationsprozesse aus den Ableitungsspektren kann aber auch auf diesem Wege nicht erfolgen, da die Ableitungsspektren nur in erster Näherung den dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\omega)$ der Relaxationsvorgänge wiedergeben, d. h. der physikalische Zusammenhang zwischen Ableitungsspektren und wahren Verlustspektren bleibt ungeklärt. Außerdem geben die Autoren keine Relaxationsfunktion an, die das Elektrodenpolarisationsverhalten adäquat beschreiben könnte.

Trotzdem sollte der Elektrodenpolarisation Beachtung geschenkt werden, weil ihre Ursache unmittelbar im Interphasenbereich Substrat / Klebstoff lokalisiert ist. Damit ist die Elektrodenpolarisation in ihrem temperatur- oder reaktionszeitabhängigen Verhalten als Meßsonde für die Dynamik im Interphasenbereich anzusehen. D. h. selbst eine Änderung des Anstieges in $\varepsilon'_{\text{El.pol.}}(\omega)$ in Abhängigkeit von der Charakterisierungstemperatur bereits ausreagierter Klebstoffe oder von der Vernetzungszeit reagierender Klebstoffsysteme kann einen Hinweis auf eine veränderte Dynamik bzw. eine unterschiedliche Struktur im Interphasenbereich der untersuchten Proben (Bulk

¹¹⁾ Mathematisch kann $\varepsilon'(\omega)$ über die Kramers-Kronig-Beziehung in $\varepsilon''(\omega)$ transformiert werden:

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\varepsilon_0 \omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon'(\omega_0) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

¹²⁾ Die DC-Leitfähigkeit spiegelt sich in Form rein ohmscher Verluste lediglich im Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ der dielektrischen Funktion wider.

oder dünne Schichten) geben. Da sich in der Elektrodenpolarisation die Beweglichkeit freier Ladungsträger in unmittelbarer Elektrodennähe abbildet, bietet diese Meßsonde einen Zugang zu Struktur und Dynamik im Klebstoff-Interphasenbereich. Solange ein ausreichendes Bewegungsvermögen der Ladungsträger vorhanden ist, wird auch ein Beitrag der Elektrodenpolarisation im dielektrischen Spektrum beobachtet. Das Bewegungsvermögen der Ladungsträger wird aber im Zuge einer fortschreitenden Reaktion des Klebstoffsystems oder durch Variation der Untersuchungstemperatur entscheidend beeinflusst, was ihren Beitrag verändert (vgl. Abb. 3-3). Beispielsweise durchlaufen reaktive Klebstoffsysteme bei der Polyadditionsreaktion unterschiedliche Zustandsbereiche (flüssig $\rightarrow$ Sol $\rightarrow$ Sol/Gel $\rightarrow$ Gel $\rightarrow$ Glas), was eine sich stetig ändernde Struktur und Dynamik nach sich zieht. Die an die jeweils vorliegende Polymerstruktur gekoppelte Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt dadurch während der Vernetzungsreaktion kontinuierlich ab. Das erklärt den möglichen Untersuchungsansatz, aus dem Verhalten der Elektrodenpolarisation Rückschlüsse auf die Struktur insbesondere im Interphasenbereich reaktiver Klebstoffsysteme zu ziehen. Allerdings soll dies nicht Zielsetzung dieser Arbeit sein.

Neben den Beiträgen der ionischen Leitfähigkeit und der Elektrodenpolarisation spielt im dielektrischen Verhalten von Polymeren die **Dipolorientierungspolarisation** die wohl wichtigste Rolle im Verständnis von Polymerdynamik [4,23,45-52]. Unter der Wirkung eines äußeren elektrischen (Wechsel-) Feldes werden die in ihrer Orientierung zu Beginn (kein äußeres Feld) statistisch verteilten permanenten Dipole angeregt, dem äußeren Feld zu folgen, d. h. sich nach dem äußeren Feld auszurichten (Orientierungspolarisation). Die Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld (d. h. ihre Ausrichtungsgeschwindigkeit) ist dabei an ihre Beweglichkeit gebunden und verursacht zeitabhängige Orientierungsprozesse der Dipole. Die Orientierungsprozesse besitzen damit je nach Art und Beweglichkeit der Dipole charakteristische Relaxationszeiten τ_D . In Polymeren sind die permanenten Dipole zumeist fester Bestandteil der Polymerstruktur, z. B. funktionelle Molekülgruppen oder Teile der Polymerkette an sich, womit deren Bewegungsvermögen von der Dynamik der Polymerstruktur abhängt. Polymerphysikalische Untersuchungen sind derzeit soweit fortgeschritten, das Bewegungsvermögen permanenter Dipole in amorphen Polymeren in grundsätzlich zwei Gruppen zu unterteilen. Einerseits Dipolorientierungsvorgänge, die an das kooperative Bewegungsvermögen in Polymeren (primärer / α -Relaxationsprozeß [53]) geknüpft sind und andererseits Orientierungsvorgänge, deren Beweglichkeit lokales Bewegungsvermögen im Polymer (sekundäre β - / γ -Relaxationsprozesse [53]) repräsentiert¹³⁾. Es ist allerdings nicht möglich, aus den Relaxationsprozessen

¹³⁾ Zur detaillierten Diskussion dieses Sachverhaltes vgl. die Ausführungen im Abschnitt: „Charakterisierung temperatur- und reaktionszeitabhängigen Relaxationsverhaltens“ in diesem Kapitel.

Rückschlüsse auf die die Dipole tragenden Molekülgruppen zu ziehen. Vielmehr stellen die Relaxationsgebiete ein Ensemble von Dipolen dar, deren Mobilität und damit auch deren Relaxationszeitverteilung charakteristisch für die (kooperativen und lokalen) Bewegungsmoden der Polymerstruktur sind. Das Verhalten der Relaxationsprozesse im dielektrischen Spektrum ermöglicht demnach die Charakterisierung der Polymerdynamik. Das Verhalten der Relaxationsprozesse und damit die Polymerdynamik werden maßgeblich durch die Temperatur und den reaktiven Aufbau der chemischen Struktur bestimmt.

Relaxationsprozesse führen zu einem charakteristischen Erscheinungsbild im dielektrischen Spektrum, wenn die Frequenz $f = \omega/2\pi$ des äußeren elektrischen Feldes der mittleren Relaxationszeit τ der molekularen Dipole entspricht. Jeder Relaxationsvorgang wird mit steigender Frequenz ω in $\epsilon'(\omega)$ durch ein stufenförmiges Absinken der Permittivität vom relaxierten Wert ϵ'_{st} auf den unrelaxierten Wert ϵ'_{∞} der Permittivität begleitet. Die relaxierte Permittivität entspricht dabei dem Zustand maximaler Dipolausrichtung und die unrelaxierte dem der statistisch verteilten Orientierung der Dipole des jeweiligen Relaxationsvorgangs. Wogegen $\epsilon''(\omega)$ durch einen Verlustpeak (Relaxationspeak) geprägt ist (s. Abb. 3-5).

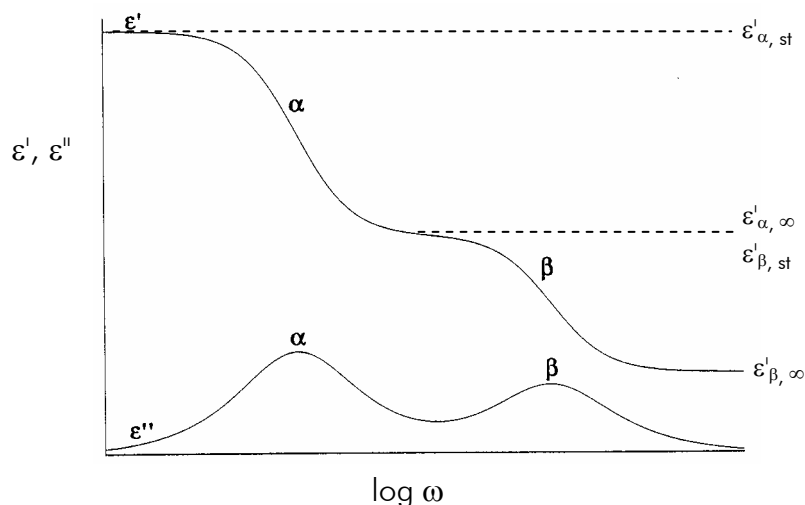


Abb. 3-5: Schematische Darstellung des dielektrischen Verhaltens zweier Relaxationsgebiete in $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$

Um die Größen, die den Relaxationsprozeß beschreiben, zu quantifizieren, werden die Relaxationsprozesse gewöhnlich über Modellfunktionen analysiert. Das einfachste, aber physikalisch fundierteste Modell stammt von Debye [54]. Das auf der Annahme freibeweglicher molekularer Dipole basiert, die in ihrem Orientierungsvermögen eingeschränkt sind, jedoch alle dieselbe Relaxationszeit besitzen.

Nach **Debye** wird das frequenzabhängige Verhalten des zugehörigen Relaxationsprozesses beschrieben durch:

$$\varepsilon_{\text{debye}}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_{\text{debye}}} \quad (3.27)$$

wobei $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}$ die Relaxationstärke des Debye-Peaks wiedergibt. Die Position des Verlustmaximums $\omega_{\text{max,debye}}$ ist dabei unmittelbar mit der Debye Relaxationszeit verbunden:

$$\tau_{\text{debye}} = 1/2\pi f_{\text{max,debye}} = 1/\omega_{\text{max,debye}} \quad (3.28)$$

Der Relaxationspeak ist symmetrisch mit einer Halbwertsbreite von 1,14 Dekaden (vgl. Abb. 3-6).

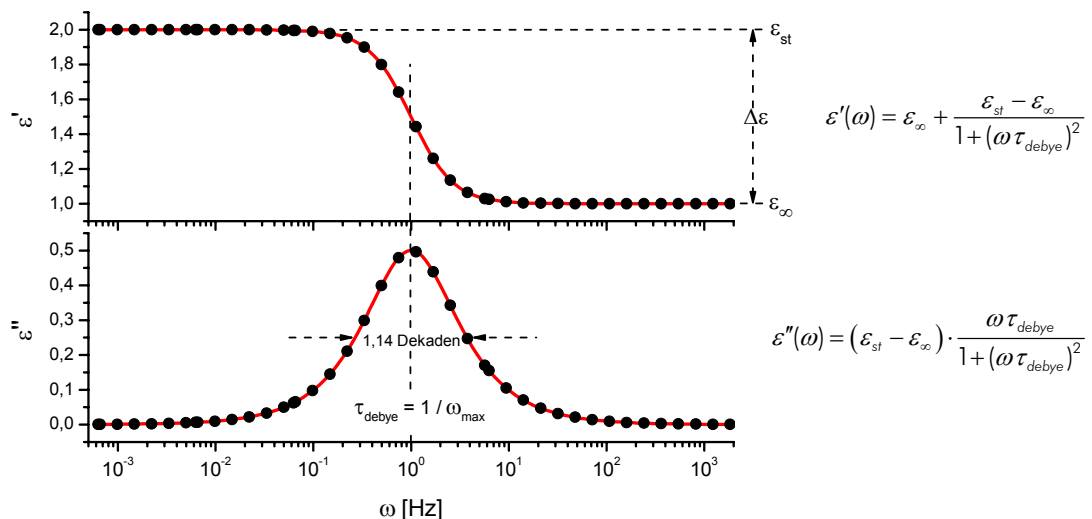


Abb. 3-6: Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ der komplexen dielektrischen Funktion eines Debye Relaxationsprozesses

Im Falle von Polymeren sind die Relaxationspeaks allerdings bedeutend breiter als es die Debye-Gleichung voraussagt (bis hin zu 6 Dekaden). Darüber hinaus zeigt sich meistens noch eine asymmetrische Verbreiterung der Form des Relaxationspeaks nach hohen Frequenzen hin¹⁴⁾, was in der Literatur allgemein mit dem „Nicht-Debye-Verhalten“ beschrieben wird. Zur Beschreibung verbreiteter und/oder asymmetrischer

¹⁴⁾ Es ist nicht verwunderlich, daß die Debye-Gleichung das Relaxationsverhalten in Polymeren nicht hinreichend beschreibt. Schließlich liegen dem Debye'schen Verhalten Relaxationsprozesse mit genau einer Relaxationszeit zugrunde. In Polymeren erwartet man aber eine Relaxationsverteilung, weil einerseits die Dipole fester Bestandteil der Polymerstruktur sind und damit die freie Beweglichkeit der Dipole, wie sie Debye zugrunde legt, nicht mehr gegeben ist. Andererseits weisen die zwar grundsätzlich ähnlichen Dipole aufgrund der zwischenmolekularen Wechselwirkungen sowie der lokal variierenden „Umgebungsbedingungen“ keine identischen Beweglichkeiten auf, wodurch sich eine mehr oder weniger breite Verteilung der Relaxationszeiten einstellt. So resultiert für ein Ensemble molekular gleicher Dipole eine Relaxationszeitverteilung.

Relaxationspeaks¹⁵⁾ wurden mehrere empirische Modellfunktionen entwickelt. Da sie formal nur durch die Einführung sog. Formparameter (α und β) die Debye-Gleichung modifizieren, werden sie auch als generalisierte Debye-Gleichungen bezeichnet. Es ist allerdings anzumerken, daß diesen Funktionen keine physikalischen Modelle zugrunde liegen, aus denen sich die Einführung der Formparameter ergeben. Sie sind eher ein Hilfsmittel, das Nicht-Debye-Verhalten quantitativ zu beschreiben. Die für Polymere derzeit verbreiteste, weil zugleich flexibelste Modellfunktion ist die von **Havriliak und Negami** eingeführte **Gleichung** [55-57]:

$$\varepsilon_{\text{HN}}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha})^{\beta}} \quad (3.29)$$

mit $0 < \alpha \leq 1$ und $0 < \alpha\beta \leq 1$.

Die Formparameter α und β erlauben es, sowohl symmetrische als auch asymmetrische verbreiterte Relaxationspeaks zu nähern, wobei α den Grad der symmetrischen und β den der asymmetrischen Verbreiterung bestimmt. In doppelt logarithmischer Auftragung $\log \varepsilon''$ vs. $\log \omega$ entspricht α bzw. $\alpha\beta$ jeweils der Steigung der nieder- bzw. der hochfrequenten Peakflanke, bezogen auf das Peakmaximum (vgl. Abb. 3-7). Für den Fall, daß $\alpha = 1$ und $\beta = 1$ sind, ergibt sich ein Debye-Peak.

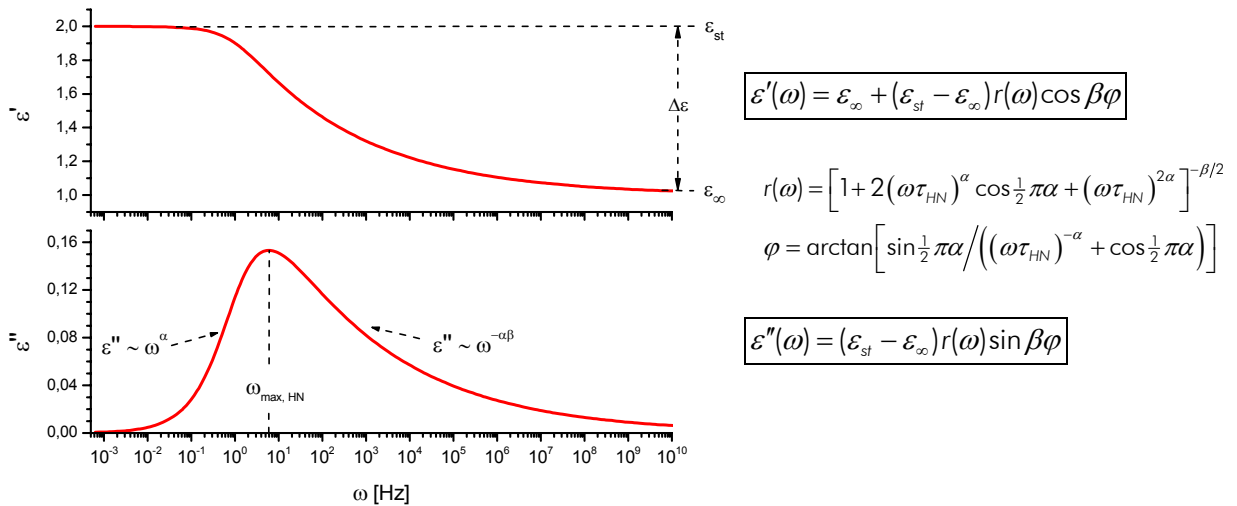


Abb. 3-7: Schematische Darstellung der Havriliak-Negami-Relaxationsfunktion in Real- und Imaginärteil für $\alpha = 0,8$ und $\beta = 0,2$

¹⁵⁾ Im Zusammenhang mit den verbreiterten Relaxationspeaks wird anstelle des Begriffs Relaxationspeak auch sehr häufig die Bezeichnung Relaxationsgebiet gewählt. Dies trägt dem Sachverhalt Rechnung, daß mit einer Peakverbreiterung grundsätzlich eine Verteilung der Relaxationszeiten einhergeht und nicht wie nach Debye ein Relaxationspeak eine einzelne Relaxationszeit repräsentiert.

Die Lage des Peakmaximums hängt bei der HN-Funktion wesentlich von den Formparametern ab, d. h., daß insbesondere für stark asymmetrische Peaks die ermittelte Relaxationszeit τ_{HN} nicht mit der Lage des Peakmaximums zusammenfällt. Für weiterführende Diskussionen, beispielsweise der Abhängigkeiten der Relaxationszeiten von der Temperatur oder dem chemischen Reaktionsverlauf, wird allgemein die Maximumslage ω_{max} :

$$\omega_{\text{max,HN}} = \frac{1}{\tau_{\text{HN}}} \left[\sin \frac{\alpha\pi}{2+2\beta} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \left[\sin \frac{\alpha\beta\pi}{2+2\beta} \right]^{-\frac{1}{\alpha}} \quad (3.30)$$

bzw. die hieraus resultierende Relaxationszeit $\tau_{\text{max,HN}} = 1/\omega_{\text{max,HN}}$ verwendet [41]. $\tau_{\text{max,HN}}$ wird dabei als Maß für die mittlere Relaxationszeit der dem Relaxationsvorgang eigentlich zugrunde liegenden Relaxationszeitverteilung angesehen.

Für $\beta = 1$ bzw. für $\alpha = 1$ geht die HN-Gleichung einerseits in die von Cole/Cole [58] und andererseits in die von Cole/Davidson [59,60] eingeführten Gleichungen zur Beschreibung symmetrisch verbreiteter (Cole/Cole) und asymmetrisch verbreiteter (Cole/Davidson) Relaxationsgebiete über. Sie können damit als Sonderfälle der HN-Gleichung angesehen werden:

Cole/Cole Gleichung:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{\text{CC}})^{\alpha}} \quad \text{mit } 0 < \alpha \leq 1 \text{ und} \quad (3.31)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}) (1 + \omega\tau_{\text{CC}})^{\alpha} \cos\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) r^{-1}(\omega),$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}) (\omega\tau_{\text{CC}})^{\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) r^{-1}(\omega),$$

$$r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{\text{CC}})^{\alpha} \cos\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau_{\text{CC}})^{2\alpha}$$

Cole/Davidson Gleichung:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau_{\text{CD}})^{\beta}} \quad \text{mit } 0 < \beta \leq 1 \text{ und} \quad (3.32)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}) (\cos\varphi)^{\beta} \cos\beta\varphi,$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}) (\cos\varphi)^{\beta} \sin\beta\varphi,$$

$$\varphi = \arctan(\omega\tau_{\text{CD}})$$

Für die Auswertung von Relaxationsgebieten (Dipolorientierungsvorgängen) in dielektrischen Spektren $\varepsilon^*(\omega)$ wird heutzutage bevorzugt die HN-Gleichung benutzt. Die in der HN-Funktion als Fitparameter aufgeführte Relaxationszeit τ_{HN} beschreibt zusammen mit α , β , $\Delta\varepsilon$ und ε'_{∞} Form und Lage des Relaxationsgebietes. Sie dienen somit als Größen zur Quantifizierung des Dipolrelaxationsverhaltens in dielektrischen Spektren.

Die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ bestimmt dabei einerseits die Höhe des stufenförmigen Absinkens der Permittivität $\varepsilon'(\omega)$ vom relaxierten ε'_{st} auf den unrelaxierten Wert ε'_{∞} , und andererseits die Fläche des Relaxationspeaks im Verlustspektrum $\varepsilon''(\omega)$.

Die Relaxationszeit τ_{max} , die als Maß für die mittlere Beweglichkeit der Dipole angesehen wird, folgt über $\tau_{\text{max}} = 1/\omega_{\text{max}}$ aus der Maximuslage ω_{max} des Relaxationspeaks in $\varepsilon''(\omega)$ bzw. aus dem Wendepunkt in $\varepsilon'(\omega)$.

α und β erfassen als Formparameter die Schiefe und Symmetrie des Relaxationspeaks. Die Frage, welche physikalische Information die Formparameter beinhalten, ist nicht geklärt und noch immer Gegenstand der Diskussion.

Symmetrische und asymmetrische Verbreiterung des Relaxationspeaks sind ursächlich die Folge einer Verteilung der Dipolrelaxationszeiten und damit die Folge strukturbedingter Polymereigenschaften. Ein direkter Zugang zur Relaxationszeitverteilung aus den Formparametern ist allerdings nicht möglich. Sie wirken sich aber entscheidend auf $\omega_{\text{max, HN}}$ (s. Gl. (3.30), S. 32) und die aus der HN-Gleichung gewonnene Relaxationszeitverteilung aus (s. u.). In erster Linie dienen sie aber dazu, den Relaxationspeak möglichst exakt anzunähern, ihre physikalische Deutung dagegen wird meistens nicht untersucht.

Da $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ über die Kramers/Kronig-Beziehungen [8,61,62] miteinander verknüpft sind, enthalten sie für Dipolrelaxationsvorgänge grundsätzlich die gleichen Informationen.

Die relaxierte und unrelaxierte Permittivität könnten grundsätzlich Aussagen bezüglich Dipolkonzentration, -ausrichtungsgrad und -stärke des jeweiligen Relaxationsgebietes liefern. Allerdings sind die vorhandenen Beschreibungsmodelle (wie z. B. das Onsager-Modell oder das Kirkwood-Fröhlich-Modell, vgl. [7,63-70]) sehr stark vereinfacht und dennoch nur äußerst schwierig auswertbar.

Hinzu kommt, daß die relaxierte und unrelaxierte Permittivität eines Relaxationsgebietes oft durch die unrelaxierte und relaxierte Permittivität eines benachbarten Gebietes beeinflußt werden. Dies erschwert die Analyse des jeweiligen Relaxationsgebietes erheblich. Als Ausweg wird oft der Gesamtbeitrag aller Dipolorientierungs-

vorgänge für $\varepsilon'_{\text{stat.}}$ (d. h. für $\omega \rightarrow 0$) und für den dielektrischen Untergrund ε'_∞ (für $\omega \rightarrow \infty$) hinsichtlich Stärke, Verteilung und Konzentration der Dipole ausgewertet¹⁶⁾ [49,71]. Dabei ist aber zu beachten, daß $\varepsilon'_{\omega \rightarrow 0}$ und $\varepsilon'_{\omega \rightarrow \infty}$ ideale Grenzwerte sind, die in der Praxis (aufgrund des eingeschränkten Frequenzfensters) meßtechnisch nicht erfaßt werden können.

Die meisten Untersuchungen stützen sich daher auf die Auswertung der Lage einzelner Relaxationspeaks im dielektrischen Spektrum, denn diese läßt sich mit guter Sicherheit bestimmen. Aus der Maximumlage des Relaxationspaks ω_{max} folgt unmittelbar die Relaxationszeit $\tau_{\text{max}} = 1 / \omega_{\text{max}}$, womit ein Maß für die Beweglichkeit der an die Polymerstruktur gebundenen Dipole gegeben ist. Hiermit besteht die Möglichkeit, über die Relaxationszeit τ Einflüsse und Auswirkungen auf die Dipolbeweglichkeit zu untersuchen. Die Form der Relaxationsgebiete soll dabei Anhalt für die Verteilung der zugehörigen Relaxationszeiten geben.

Die Auswertung der Relaxationsgebiete anhand der obigen generalisierten Modellfunktionen stellt eine reine Parametrisierung dar. Der wissenschaftlich korrektere Weg besteht jedoch darin, aus den experimentellen Daten direkt auf die Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ zu schließen. Dabei wird davon ausgegangen, daß ein beliebiges Relaxationsgebiet (verbreiteter Relaxationspeak) formal durch eine Superposition von Debye-Prozessen mit kontinuierlicher Relaxationszeitverteilung beschrieben werden kann [41,51,72,73], so daß gilt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d(\ln \tau) \quad (3.33) \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty G(\tau) d(\ln \tau) = 1 \quad .$$

Leider stellt die direkte Ermittlung der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ aus der dielektrischen Funktion ε^* ein mathematisch schlecht gestelltes Problem dar¹⁷⁾. Jüngste Untersuchungen zeigen [41,73], daß mit Hilfe des Tikhonov Regulierungsalgorithmus eine Möglichkeit gegeben ist, Relaxationszeitspektren $G(\tau)$ aus ε^* zu berechnen. Die Umsetzung dieses Verfahrens ist allerdings noch nicht so weit ausgereift, daß es auf beliebige Problemstellungen angewendet werden kann. Für die Auswertung simulierter Spektren hat sich der Algorithmus bereits bewährt, allerdings erschwert die Anfälligkeit

¹⁶⁾ Dabei zeigt sich z. B., daß ε'_∞ wenig sensitiv auf den Reaktionsfortschritt reagiert. (ε'_∞ bleibt annähernd konstant.) $\varepsilon'_{\text{stat}}$ eignet sich besser zur Bestimmung der Orientierungsverteilung der dielektrisch erfaßten Dipole. (Für Epoxide wird angenommen, daß $\varepsilon'_{\text{stat}}$ mit zunehmender Vernetzungszeit t_{cure} kontinuierlich abnimmt [49,71].)

¹⁷⁾ Die Ermittlung von $G(\tau)$ aus Gleichung (3.33) führt im wesentlichen auf die Lösung sog. Fredholm Integrale erster Ordnung. Diese gehören aber mathematisch zur Klasse der schlecht konditionierten Probleme.

gegenüber nicht idealen Spektren (Rauschen und Ausreißer) noch den Einsatz dieses Auswertungsverfahrens [41,73].

Eine Relaxationszeitverteilung kann formal auch aus den Modellfunktionen, die zur Beschreibung der Relaxationsgebiete eingesetzt werden, erhalten werden [41,72], wobei die Verteilung maßgeblich durch die Formfaktoren bestimmt wird. Für die Relaxationszeitverteilung **$G(\ln \tau)$ der HN-Funktion** berechnet man aus den Gln. ((3.29), (3.33)) [74]:

$$G_{HN}(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau / \tau_{HN})^{\alpha\beta} \sin \beta \theta}{\left[(\tau_{HN} / \tau)^{2\alpha} + 2(\tau_{HN} / \tau)^{\alpha} \cos \pi \alpha + 1 \right]^{\beta/2}} \quad (3.34)$$

$$\text{mit } \theta = \arctan \left[\sin \pi \alpha / \left((\tau / \tau_{HN})^{\alpha} + \cos \pi \alpha \right) \right],$$

Gln. ((3.31), (3.32), (3.33)) liefern für die Relaxationszeitverteilung **$G_{CC}(\ln \tau)$ der Cole-Cole Funktion** [74]:

$$G_{CC}(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \pi \alpha}{\cosh[\ln(\tau / \tau_{CC})] + \sin \pi \alpha}, \quad (3.35)$$

und für die Relaxationszeitverteilung **$G_{CD}(\ln \tau)$ der Cole-Davidson Funktion** [74]:

$$G_{CD}(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_{CD} - \tau} \right)^{\beta} \sin \pi \beta \quad \text{für } \tau \leq \tau_{DC}, \quad (3.36)$$

$$G_{CD}(\ln \tau) = 0 \quad \text{für } \tau > \tau_{DC} \quad (3.37)$$

Die auf diesem Wege gewonnenen Relaxationszeitverteilungen hängen jedoch sehr stark von der zur Beschreibung des Spektrums gewählten Modellfunktion (HN, CC oder CD) ab. Mit der Wahl der Modellfunktion ist damit in gewissen Grenzen die Form der Verteilung bereits vorgegeben, so daß die „wahre“ Relaxationszeitverteilung nur unzureichend wiedergegeben wird.

Die Schwierigkeiten in der direkten Ermittlung der Relaxationszeitverteilung mögen ein Grund dafür sein, warum in den letzten Jahren die Spektren (die Relaxationsgebiete) zumeist durch eine Überlagerung von mehreren parametrisierten Modellfunktionen genähert werden:

$$\varepsilon^*(\omega) = \sum_i HN_i = \sum_{k=1}^n \left[\frac{\Delta \varepsilon_k}{(1 + (i\omega \tau_k)^{\alpha_k})^{\beta_k}} + \varepsilon_{\infty,k} \right] \quad (3.38)$$

Die Problematik dieser Auswertung besteht darin, daß im Falle sehr breiter Relaxationsgebiete die Festlegung der Peakanzahl aber auch die Wahl der jeweiligen Formparameter stark erschwert wird. Die Verbreiterung der Relaxationsgebiete kann einerseits die Folge überlagerter Relaxationsgebiete sein oder andererseits die Folge strukturell bedingter Relaxationszeitverteilung. Zur Klärung dieses Sachverhaltes bedarf es zumeist der Charakterisierung des temperatur- und reaktionszeitabhängigen Relaxationsverhaltens (s. u.).

Alternativ wird in dieser Arbeit das dielektrische Verhalten $\varepsilon^*(\omega)$ über eine Summe von unabhängigen Debye-Relaxatoren beschrieben:

$$\begin{aligned}\varepsilon^*(\omega) &= \sum_i \text{Debye}_i = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \\ &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \left\{ \frac{g_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{g_2}{1 + i\omega\tau_2} + \dots + \frac{g_n}{1 + i\omega\tau_n} \right\} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \sum_{k=1}^n \left[\frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k} \right] \quad (3.39)\end{aligned}$$

D. h. das experimentell bestimmte dielektrische Verhalten $\varepsilon^*(\omega)$ wird über eine Fitprozedur durch eine Summe unabhängiger Debye-Peaks abgebildet. Anzahl k und Lage τ_k der Debye-Relaxatoren sowie die Gewichtungsfaktoren der Relaxationsstärken g_k bilden die Fitparameter (s. Anhang 7.1). Die Summation über eine diskrete Anzahl von Debye-Relaxatoren stellt damit eine Vorwärtsstrategie dar, die es ermöglicht im Unterschied zur Integralform (Gl. (3.33)) die Lösung der Fredholm Integrale¹⁷⁾ zu umgehen. Die diskrete Verteilung $g_k(\tau_k)$ erlaubt es, in guter Näherung die „wahre“ Dipolrelaxationszeitverteilung $G(\tau)$ für jede Form von $\varepsilon^*(\omega)$ abzuschätzen.

Die Relaxationszeitverteilung stellt grundsätzlich den direkten Zugang zur Verteilung des Dipolorientierungsvermögens dar. Da die Beweglichkeit der Dipole unmittelbar an die Struktur der Polymere gebunden ist, wäre damit die Möglichkeit gegeben, die Dynamik in Polymeren auf direktem Wege zu studieren. Gemäß den obigen Ausführungen spielt hierbei das temperatur- und reaktionszeitabhängige Relaxationszeitverhalten die entscheidende Rolle für das dynamische Verhalten von Polymeren.

Charakterisierung temperatur- und reaktionszeitabhängigen Relaxationsverhaltens:

Dielektrische Spektren amorpher glasbildender Polymere aber auch molekulare und ionische glasbildende Flüssigkeiten zeigen zumeist zwei bis drei ausgeprägte Relaxationsgebiete. Aufgrund ihrer Lage zueinander bzw. der charakteristischen mittleren Relaxationszeiten der Gebiete unterscheidet man nach primärer (α)-Relaxation und den sekundären (β , γ)-Relaxationen [53].

Die **α -Relaxation** spiegelt dabei das Orientierungsvermögen der permanenten molekularen Dipole wider, deren Beweglichkeit maßgeblich an die kooperativen Segmentbewegungen im Polymer geknüpft ist und die damit in ihrer Mobilität entscheidend vom dynamischen Glasübergang abhängen. Die Verglasung von Polymeren, ob thermisch oder chemisch¹⁸⁾ verursacht, führt dazu, daß die kooperativen Bewegungen mehr und mehr eingeschränkt werden und statistisch gesehen ganz zum Erliegen kommen, die kooperativen Bewegungen „frieren ein“. Demzufolge sinkt mit der dynamischen Verglasung das Orientierungsvermögen der an die kooperativen Bewegungen gebundenen Dipole drastisch und schlägt sich in charakteristisch ansteigenden mittleren Relaxationszeiten der α -Relaxation nieder. Der Anstieg der mittleren Relaxationszeit vollzieht sich dabei über mehrere Größenordnungen (≥ 5 Zehnerpotenzen). Phänomenologisch konnte durch zahlreiche Untersuchungen an amorphen Polymeren gezeigt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der mittleren α -Relaxationszeit bei Annäherung an die statische Glasübergangstemperatur durch ein WLF- bzw. VFT-Gesetz beschrieben werden kann und keinem einfachen Arrhenius-Gesetz unterliegt.

WLF-Gesetz:
$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_R)} = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)}, \quad (3.40)$$

τ : Relaxationszeit
 C_1, C_2 : WLF-Parameter der Dipolrelaxation am Glasübergang
 T : Temperatur
 T_R : Referenztemperatur der Dipolrelaxation am Glasübergang

VFT-Gesetz:
$$\tau_\alpha(T) = \tau_{0\alpha} \exp\left(\frac{E_\alpha}{k_B(T - T_V)}\right). \quad (3.41)$$

$\tau_{0\alpha}$: Relaxationszeit für $T \rightarrow \infty$
 T_V : Vogel-Fulcher-Temperatur
 E_α : scheinbare Aktivierungsenergie
 k_B : Boltzmann-Konstante

} für die Dipolrelaxation am Glasübergang

¹⁸⁾ Die Verglasung von amorphen Polymeren kann sowohl thermisch aber auch chemisch hervorgerufen werden, d. h. für ein chemisch stabiles Polymer kann durch Absenken der Temperatur das Polymer vom viskoelastischen in den Glaszustand überführt werden. Dieser Vorgang wird allgemein als thermische Verglasung bezeichnet. Für reaktive Polymersysteme (Reaktionsklebstoffe) hingegen wird die Verglasung durch die chemische Reaktion (bei konstanter Vernetzungstemperatur) verursacht, d. h. die chemische Reaktion führt zu einem zeitabhängigen Durchlaufen dieser Strukturzustände, die dynamisch ähnlich derer der thermischen Verglasung sind.

Der Vorgang des „Einfrierens“ kooperativer Bewegungen (dynamische Verglasung) bildet den theoretischen Hintergrund für die beiden (einander äquivalenten) empirischen Gesetzmäßigkeiten. Dabei sind die charakteristischen WLF-Parameter in die VFT-Parameter überführbar. Es gilt: $T_V = T_R - C_2$ und $E_\alpha = C_1 \cdot C_2$. Universell häufig erfüllte Werte von Polymeren liegen bei $C_2 \approx 30 \dots 70$ K und $C_1 \approx 14 \dots 18$, wenn $T_R = T_{g,stat.}$ gewählt wird.

Die physikalische Bedeutung der Parameter in VFT- und WLF-Gesetz ist dabei noch nicht vollends aufgeklärt. Der Grund dafür sind stark verallgemeinerte Modellvorstellungen, die zur Erklärung herangezogen werden müssen. So konnten Doolittle [75] und Cohen [26,76] unter Zuhilfenahme der Freien Volumen Theorie die Vogel-Fulcher-Temperatur als die Temperatur erklären, bei der das Freie Volumen gegen null tendiert. Adam, Gibbs [77] und Donth [78-84], die die α -Relaxation als kooperativen Prozeß behandelten, kamen zu dem Schluß, daß für Temperaturen $T \rightarrow T_V$ die kooperative Länge divergiert, d. h. die kooperativen Bewegungen einfrieren. Diese Modellvorstellung stützt derzeit die allgemeine Verwendung von VFT- bzw. WLF-Gleichung zur Beschreibung des temperaturabhängigen Relaxationszeitverhaltens der α -Relaxation in amorphen Polymeren und ermöglicht darüber hinaus, die dynamische Verglasung bei Annäherung an $T_{g,stat.}$ abzubilden. E_α wird allgemein als scheinbare Aktivierungsenergie angesehen, die für den α -Prozeß charakteristisch aber nicht von universeller Bedeutung für amorphe Polymere ist. Sie kann jedoch nicht als Parameter für die zur Anregung von Dipolbewegungen benötigte Energie angesehen werden, denn diese steigt mit dem Einfrieren kooperativer Beweglichkeit rapide an und stellt damit keinen temperaturunabhängigen Wert dar. E_α ist damit ein rein empirischer Parameter der zur Quantifizierung des temperaturabhängigen mittleren Relaxationszeitverlaufs $\tau_\alpha(T)$ benutzt wird und polymerspezifisch variiert, jedoch nicht die temperaturabhängige Aktivierung der kooperativen Dipolorientierungsvorgänge erfaßt. $\tau_{0\alpha}$ gibt die Relaxationzeit für Temperaturen $T \rightarrow \infty$ wieder. Sie stellt somit eine fiktive Größe dar, die dem Zustand freibeweglicher Dipole im Polymer entspricht. D. h. die Orientierung der Dipole auf Änderungen des äußeren elektrischen Feldes erfolgt instantan, und der Einfluß der Kooperativität ist nicht mehr vorhanden. In Hinblick auf die Untersuchung der dynamischen Verglasung hat dies dazu geführt, daß in der Literatur $\tau_{0\alpha}$ keine Bedeutung geschenkt wurde, sondern insbesondere T_V und E_α zur Interpretation der dynamischen Verglasung herangezogen werden.

Neben der thermischen Verglasung, hervorgerufen durch das Absenken der Temperatur in einem chemisch stabilen amorphen Polymer, kann es in reaktiven Polymersystemen (Reaktionsklebstoffen) zur chemischen Verglasung kommen. D. h. die chemische Reaktion (bei konstanter Vernetzungstemperatur) führt zu einem zeitabhängigen Durchlaufen chemischer Strukturzustände, die dynamisch denen

ähneln, die bei der thermischen Verglasung auftreten. Damit wird im Verlauf der Reaktion mit zunehmender Reaktionszeit t_{cure} das Bewegungsvermögen der an die kooperativen Bewegungen gebundenen Dipole eingeschränkt. Dies führt im dielektrischen Spektrum ebenfalls zur Ausbildung des α -Relaxators, dessen mittlere Relaxationszeit im Laufe der chemischen Reaktion anwächst und mit der Verglasung korreliert [34,85]. Beschreiben lässt sich dieses chemisch bedingte Relaxationszeitverhalten durch ein VFT-Gesetz:

$$\text{VFT-Gesetz:} \quad \tau_{\alpha}(t_{\text{cure}}) = \tau_{0\alpha} \cdot \exp\left(\frac{B}{(T_{\text{cure}} - T_g(t_{\text{cure}}))}\right) \quad (3.42)$$

- τ_{α} : Relaxationszeit
- $\tau_{0\alpha}$: Relaxationszeit der Dipole für $t_{\text{cure}} \rightarrow 0$
- T_{cure} : isotherme Vernetzungstemperatur
- T_g : Glasübergangstemperatur während der Reaktion
- B : Fitparameter

Um dieses Gesetz anwenden zu können, muß allerdings die mit zunehmender Reaktionszeit t_{cure} ansteigende Glasübergangstemperatur $T_g(t_{\text{cure}})$ bekannt sein [30,31]. Die zeitliche Entwicklung der Glasübergangstemperatur läßt sich in manchen Fällen durch (M)DSC-Messungen ermitteln, indem die Vernetzungsreaktion in bestimmten Stadien unterbrochen wird und die dann vorliegende T_g bestimmt wird [86]. Diese Methode ist meßtechnisch sehr aufwendig und liefert im Ergebnis lediglich eine Beziehung, um die Meßpunkte $\tau_{\alpha}(t_{\text{cure}})$ durch eine glatte Kurve zu beschreiben. Hinzu kommt, daß die Beziehung zur Beschreibung des Relaxationszeitverhaltens in Reaktivsystemen nicht auf einem Strukturmodell basiert, welches die Gesichtspunkte adäquater reaktionschemischer Abläufe berücksichtigt, sondern lediglich vom thermischen Relaxationszeitverhalten übernommen wurde, um das Verhalten empirisch beschreiben zu können.

Qualitativ ist es jedoch möglich, aus dem thermischen und dem chemischen Verhalten des α -Relaxationsgebietes das strukturbedingte dynamische Verglasen in amorphen Polymeren zu analysieren und das kooperative Bewegungsvermögen in Polymeren zu studieren. Darüber hinaus kann eine Quantifizierung über VFT- bzw. WLF-Gesetze erreicht werden. Allerdings wird die Interpretation der gewonnenen Parameter, in Hinblick auf die Deutung makromolekularer Strukturpolitik erschwert, da die Beschreibungsmodelle keinen direkten Zugang zur makromolekularen Struktur liefern.

Im Unterschied zur α -Relaxation werden den **Nebenrelaxationen** Dipolbewegungen zugeschrieben, die an lokalisierte Bewegungen molekularer Einheiten in Teilen der Polymerkette oder an Bewegungen von Seitengruppen oder Teilen dieser gebunden sind. Die Bewegungen können aufgrund ihres lokal begrenzten Charakters auch im verglasten Zustand ablaufen¹⁹⁾ und bilden demzufolge die makromolekulare Dynamik im verglasten Polymer ab [53]. Die spezifischen mittleren Relaxationszeiten liegen stets niedriger als die der α -Relaxation, womit die Nebenrelaxationen im dielektrischen Spektrum stets bei höheren Frequenzen als die der α -Relaxation zu erwarten sind [49]. Normalerweise werden die detektierten Nebenrelaxationen nach ihrem Auftreten von hoher zu niedriger Temperatur sortiert und mit β , γ usw. bezeichnet. Anzahl und Lage der Nebenrelaxationen variieren hierbei polymerspezifisch. Die Form der Nebenrelaxationsgebiete zeichnet sich durch sehr breite Relaxationspeaks aus und die Relaxationsstärken liegen meist unter denen der α -Relaxation [49].

Im Unterschied zur α -Relaxation folgt die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten der Nebenrelaxationsgebiete einem Arrhenius-Gesetz:

$$\tau_{\beta,\gamma}(T) = \tau_0^{\beta,\gamma} \cdot \exp\left(\frac{E_a^{\beta,\gamma}}{R \cdot T}\right) \quad (3.43)$$

Der Parameter $E_a^{\beta,\gamma}$ wird darin als Kenngröße für die zur Bewegungsanregung der jeweiligen Nebenrelaxation (β , γ) aufzuwendende Energie aufgefaßt und scheinbare Aktivierungsenergie genannt. Typische Werte liegen im Bereich von 20 – 60 kJ/mol.

Eine detaillierte Zuordnung der Nebenrelaxationsgebiete zu molekularen Gruppen erweist sich als ebenso schwierig wie die Aufklärung der Bewegungsmechanismen, welche die molekularen Einheiten bei den Relaxationsprozessen vollführen. Als wichtigste Bewegungsmechanismen werden derzeit die Rotationsbewegungen von Seitengruppen an der Polymerkette, Konformationsänderungen, wie beispielsweise der Übergang von Sessel- zu Wannenform in cyclohexanartigen Ringstrukturen, oder die lokale Segmentbewegung innerhalb einer Kohlenstoffkette angesehen. Letztere stellt dabei eine rotatorische Bewegung in der Polymerkette dar, die vergleichbar einer Kurbelwellen-Bewegung („Crankshaft-Mechanismus“) ist [9,53,87-91]. Derartig lokalisierte Bewegungen sind zwar denkbar und möglich, sind aber nicht eindeutig bewiesen. Insbesondere der Crankshaft-Mechanismus wird gern zur Erklärung der β -Relaxation in amorphen Polymeren benutzt. Die in Veröffentlichungen abgeleiteten Vorstellungen zur β - und γ -Relaxation tragen allgemein wenig zum Verständnis der

¹⁹⁾ Dies hat dazu geführt, daß die Nebenrelaxationen in der Literatur auch häufig als Sub- T_g -Relaxationen bezeichnet werden.

strukturellen Vorgänge bei und zeichnen somit ein nur unklares Bild der molekularen Bewegungsmechanismen in verglasten Polymeren.

Um die Problematik der Zuordnung molekularer Einheiten zu den Relaxationsvorgängen zu verdeutlichen, werden die maßgeblichen Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen für vernetzte Epoxidsysteme im Glas nachfolgend im Überblick zusammengefaßt. Im Glaszustand vernetzter Epoxidsysteme werden im wesentlichen zwei deutliche Nebenrelaxationsgebiete nachgewiesen [87-97]: Die γ -Relaxation bei Temperaturen um ca. $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die β -Relaxation im Bereich von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Lage der β -Relaxation wird von der Art des Vernetzungspartners beeinflusst [90,95]. Für aminhärtende Epoxide kann gezeigt werden, daß sich das β -Relaxationsgebiet aus (mindestens) zwei superponierten Relaxationsanteilen (Relaxationspeaks) zusammensetzt [87-89,93,94]. Eine genaue Zuweisung der Relaxationsgebiete zu beweglichen molekularen Einheiten ist nicht für alle überlagerten Relaxationspeaks erfolgt. Für die aminhärtenden Epoxide konnte ein Anteil der β -Relaxation der Hydroxyether-Gruppe ($[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-]$) zugewiesen werden. Der zweite Anteil wird auf „übrige mobile Gruppen“ der Netzwerkstruktur zurückgeführt, die allerdings noch nicht näher spezifiziert sind [87-89,93,94]. Den Nachweis, daß die β -Relaxation tatsächlich zwei Anteile verbirgt, und daß einer der beiden mit der Hydroxyethergruppe in Verbindung gebracht werden kann, wird über die Variation des Epoxidsystems angestrebt. Einerseits wird das Epoxidharz DGEBA durch ein Spiro-Ring-Epoxid ersetzt [94] und andererseits der Härter gewechselt [94,95] (z. B.: Austausch des primären Diamins DDM²⁰⁾ durch tertiäres Amin DMBA²⁰⁾ [94], zusätzlich: Verwendung eines sulfonierten, primären Diamins DDS²⁰⁾ [95]). Die Substitution des Härters dient dazu, die Polymerisation des Klebstoffs gezielt so zu beeinflussen, daß keine Hydroxyethergruppen während der Reaktion mehr gebildet werden und somit der zugehörige Anteil im β -Relaxationspeak fehlt. Das äußert sich darin, daß der β -Relaxationspeak etwas schmaler wird und sich eine Schulter herausbildet [94]. Die Ursache der Schulter ist (nach Interpretation der Autoren) in der Hydroxyethergruppe zu suchen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Spiro-Ring-Komplex in ihrer Bewegung so beeinflusst wurde, daß ihre Relaxationszeit nicht mehr mit dem verbleibenden Anteil des β -Peaks zusammenfällt [94]. Ein weiterer Beweis, daß die Hydroxyethergruppen in der β -Relaxation aminhärtender Epoxide beobachtbar sind, wird durch den Sachverhalt gegeben, daß sich die Fläche unter dem β -Peak proportional zum Reaktionsumsatz verhält. Mit steigendem Reaktionsumsatz nimmt die Konzentration der Hydroxyethergruppen zu und demnach auch der Anteil im β -Peak [90]. Bezüglich des γ -Relaxationsgebietes existieren keine experimen-

²⁰⁾ DDM: 4,4'-Diaminodiphenylmethan; DMBA: Dimethylbenzylamin; DDS: Diaminodiphenylsulfon

tellen Untersuchungen, die die publizierten Vorstellungen beweisen könnten. Daher bleiben die Interpretationen zu ihrer Entstehungsursache auf einem spekulativen Niveau und werden von den Autoren selbst bereits relativiert [87-89]. Das experimentelle Defizit liegt teilweise auch in dem vergleichsweise hohen Meßaufwand bei den tiefen Temperaturen der γ -Relaxation begründet. Als Bewegungsmechanismus der Hydroxyether-Einheit wird der Crankshaft-Mechanismus diskutiert, d. h. eine lokalisierte, rotatorische Bewegung in der Polymerkette [90,91]. Für die Ursache der γ -Relaxation wird die Bewegung von Methylen- oder Glykol-Sequenzen von mindestens vier C-Atomen in Erwägung gezogen [87-89]. Diese Zusammenhänge sind allerdings nicht definitiv aufgeklärt.

Trotz des Defizits, Nebenrelaxationsgebiete molekularen Gruppen im Detail zuzuordnen und der Schwierigkeit, die zugehörigen Bewegungsmechanismen grundlegend aufzuklären, bietet die Beobachtung der Nebenrelaxationen die Möglichkeit, anhand von τ_β und τ_γ die Dynamik der Polymere im verglasten Zustand zu beschreiben. Die scheinbaren Aktivierungsenergien, die sich aus dem Arrhenius-Verhalten der Nebenrelaxationsgebiete ermitteln lassen, erweisen sich dabei als charakteristisches Maß lokaler, molekularer Bewegungen und beschreiben die Dynamik im verglasten Polymer.

Abschließend sollen die in diesem Kapitel erläuterten Gesichtspunkte im Überblick resümiert werden.

Basierend auf grundlegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten konnte gezeigt werden, daß das dielektrische Verhalten in amorphen Polymeren maßgeblich von drei Beiträgen bestimmt wird: der Elektrodenpolarisation, der DC-Leitfähigkeit und den Dipolorientierungsvorgängen, die als Meßsonden zur Analyse des dielektrischen Verhaltens von Polymeren dienen.

Die Elektrodenpolarisation ermöglicht es prinzipiell, strukturbedingte Veränderungen zu detektieren – aufgrund ihrer Entstehung sogar im besonders interessanten Bereich der Interphase zwischen Polymer und Kontaktelektrode (Substrat). Allerdings erschweren fehlende Beschreibungsmodelle und die stets vorhandene Überlagerung mit der DC-Leitfähigkeit es, die Elektrodenpolarisation quantitativ auszuwerten und damit die Dynamik im Interphasenbereich zu untersuchen. Hinzu kommt, daß sie im Spektrum bei meist niedrigen Frequenzen auftritt, was mit zeitintensiven Messungen verbunden ist. Trotzdem darf die Elektrodenpolarisation, die in ihrem Erscheinungsbild durch ein starkes Ansteigen von ε' bei niedrigen Frequenzen leicht zu erkennen ist, nicht ignoriert werden. Dies gilt schon deshalb, um Fehler bei der Auswertung der übrigen Meßsonden zu vermeiden. Eine sichere Auswertung der übrigen Meßsonden erfordert wegen des Defizits passender Beschreibungsmodelle für die Elektroden-

polarisation, daß man sich auf Meßbereiche mit verschwindender Elektrodenpolarisation konzentriert, um Artefakte bei der Analyse der Spektren zu vermeiden.

Die Tatsache, daß DC-Leitfähigkeit und Dipolorientierungsvorgänge die Folge von Bewegungsvorgängen (von Ladungsträgern bzw. von Dipolen) im Polymer sind, macht sie besonders empfindlich für strukturverändernde Einflüsse. Damit erlauben die DC-Leitfähigkeit und die Dipolorientierungsvorgänge als Meßsonden die Dynamik im Polymer zu beobachten. Gerade die Verglasung, die die Dynamik im Polymer entscheidend beeinflußt, führt zu drastischen Veränderungen im Verhalten der DC-Leitfähigkeit und der α -Relaxationszeiten. Sie können daher als Indikatoren für den Verglasungsvorgang herangezogen werden.

Des weiteren bietet die Beobachtung der Nebenrelaxationsgebiete die Möglichkeit, anhand von τ_β und τ_γ die Dynamik der Polymere im verglasten Zustand zu untersuchen. Die scheinbaren Aktivierungsenergien, die sich aus dem Arrhenius-Verhalten der Nebenrelaxationsgebiete ermitteln lassen, erweisen sich dabei als charakteristisches Maß lokaler, molekularer Bewegungen und beschreiben somit die Dynamik im verglasten Polymer.

Der Umstand, daß strukturverändernde Einflüsse in Polymeren, ob thermischer oder chemischer Natur, zumeist nur über das temperatur- oder reaktionszeitabhängige Verhalten der mittleren Relaxationszeiten diskutiert wird, liegt in der Schwierigkeit, die Relaxationszeitverteilung direkt aus den dielektrischen Spektren zu berechnen. Dies stellt mathematisch ein schlecht gestelltes Problem dar, was dazu geführt hat, daß die Relaxationsgebiete durch empirische Modellfunktionen beschrieben werden. Diese erfassen die Relaxationszeitverteilung durch sogenannte Formparameter, erlauben es allerdings nicht aus ihnen auf die Relaxationszeitverteilung zu schließen oder sie gar abzuleiten. Sie stellen vielmehr sicher, daß eine saubere Annäherung der Form der Relaxationsgebiete realisiert werden kann und eine mittlere Relaxationszeit und Relaxationsstärke für das entsprechende Relaxationsgebiet ermittelt werden kann, anhand derer das temperatur- oder reaktionszeitabhängige Verhalten studiert werden kann. Zahlreiche Untersuchungen führten dazu, daß sich diese Vorgehensweise phänomenologisch etablierte. Es bleibt allerdings der Mangel bestehen, daß mögliche Veränderungen der Relaxationszeitverteilung nicht erfaßt werden können. Alternativ bietet sich die Möglichkeit, in Anlehnung an die direkte Bestimmung der Relaxationszeitverteilung aus $\varepsilon^*(\omega)$, das dielektrische Verhalten $\varepsilon^*(\omega)$ über eine Summe von unabhängigen Debye-Relaxatoren zu beschreiben und aus deren Lage und Intensität die Relaxationszeitverteilung abzuschätzen. Damit können auch sehr breite Relaxationsgebiete, die stets ein Problem bei der Auswertung mit Modellpeaks darstellen, modellfrei beschrieben werden und strukturverändernde Einflüsse in Polymeren untersucht werden.

3.3 Meßtechniken der dielektrischen Spektroskopie

Um die molekulare Dynamik über einen Frequenzbereich von 10^{-6} Hz – 10^{12} Hz zu studieren, bedarf es grundsätzlich der Kombination verschiedener Meßtechniken. Im Frequenzbereich von 10^{-6} Hz – 10^7 Hz basieren die Meßtechniken auf der Frequenz-Antwort-Analyse (10^{-6} Hz – 10^7 Hz) und der Impedanz-Analyse (10^2 Hz – 10^7 Hz). Beide behandeln die Proben als Dielektrika in einem Parallel-Platten-Kondensator. Um den Frequenzbereich $> 10^7$ Hz abzudecken, kommen Radiofrequenz (RF)-Reflektometrie (10^6 Hz – 10^9 Hz) und Netzwerk-Analyse-Meßtechniken (10^7 Hz – 10^{12} Hz) zur Anwendung.

Maßgebliches Ziel aller Methoden besteht darin, die dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ aus der komplexen Kapazität $C^*(\omega)$ oder aus der ermittelten komplexen Impedanz $Z^*(\omega)$ eines Probenkondensators zu bestimmen. Der Vergleich der Leer-/ (Vakuums-) Kapazität $C_0 = 4\pi\varepsilon_0 A/d$ eines Plattenkondensators mit der Kapazität $C^*(\omega)$ des gefüllten Probenkondensators ergibt die dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega) = C^*(\omega)/C_0$. Für die komplexe Impedanz ergibt sich:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega \varepsilon^*(\omega) C_0} . \quad (3.44)$$

Die Impedanz der Probe $Z^*(\omega)$ wird allgemein durch den Vergleich der angelegten harmonischen Wechselspannung $U^*(\omega)$ mit dem resultierenden Probenstrom $I^*(\omega)$ bestimmt:

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} . \quad (3.45)$$

Nachfolgend werden die Methoden der Impedanz-Analyse, der RF-Reflektometrie und der Netzwerk-Analyse im Überblick vorgestellt und die in unseren Untersuchungen zur Anwendung kommende Frequenz-Antwort-Analyse im Detail diskutiert.

3.3.1 Impedanz-Analyse

Die Impedanz-Analysetechnik (10^2 Hz – 10^7 Hz) basiert auf einer Impedanzmeßbrücke und stellt damit eine Erweiterung der Wheatstoneschen Widerstandsmeßbrücke für komplexe Impedanzen dar [98,99]. Die Impedanzbrücke (vgl. Abb. 3-8) besteht grundsätzlich aus der Probenimpedanz $Z_s^*(\omega)$ und einer variablen Vergleichs-impedanz. An den Probenkondensator wird über einen Generator eine bekannte harmonische Spannung $U_s^*(\omega)$ angelegt, die einen Strom $I_s^*(\omega)$ verursacht. Der zweite

Generator erzeugt eine sekundäre Spannung $U_c^*(\omega)$ in Amplitude und Phase derart, daß der durch die Vergleichsimpedanz $Z_c^*(\omega)$ resultierende Strom $I_c^*(\omega)$ den Probenstrom $I_s^*(\omega)$ kompensiert. Wenn $I_s^*(\omega)$ gleich $-I_c^*(\omega)$ ist, ist die Meßbrücke abgeglichen und es gilt: $I_0^* = I_s^* - I_c^* = 0$, d. h. im Detektor wird kein Reststrom I_0^* mehr gemessen. Abweichungen werden über den Detektor registriert und Amplitude und Phase der Sekundärspannung solange angepaßt bis $I_0^* = 0$ ist. Für den abgeglichenen Zustand kann die Probenimpedanz $Z_s^*(\omega)$ wie folgt berechnet werden:

$$Z_s^*(\omega) = \frac{U_s^*(\omega)}{I_s^*(\omega)} = \frac{U_s^*(\omega)}{U_c^*(\omega)} Z_c^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega \varepsilon^*(\omega) C_0} \quad (3.46)$$

Der Nachteil der Impedanz-Analyse besteht gegenüber der Frequenz-Antwort-Analyse in der geringeren Empfindlichkeit und des zu niedrigeren Frequenzen ($f < 10^2$ Hz) eingeschränkten Meßbereichs. Allerdings ist der meßtechnische Aufwand bedeutend geringer als bei der Frequenz-Antwort-Analyse (s. Abschnitt 3.3.3).

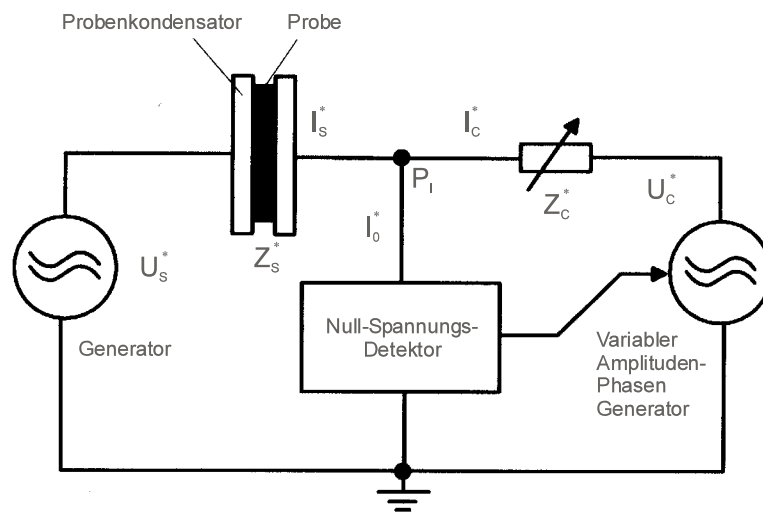


Abb. 3-8: Schema einer Impedanz-Meßbrücke (Erklärung siehe Text)

3.3.2 RF-Reflektometrie und Netzwerk-Analyse

Bei Frequenzen > 1 MHz würden bei Niederfrequenztechniken, wie Frequenz-Antwort- und Impedanz-Analyse, die Meßleitungen einen signifikanten Beitrag zur Probenimpedanz liefern. Oberhalb ~ 30 MHz kommt es zu stehenden Wellen in den Meßleitungen, wodurch die direkte Ermittlung der Probenimpedanz scheitern würde. Dies macht die Anwendung von Mikrowellentechnik erforderlich. Die elektromagnetischen Wellen müssen in Koaxial- oder Hohlleitern geführt werden, da die Leitungsverluste sonst zu groß werden. Diese Meßtechnik stellt besondere Anforderungen an die Probengeometrie. Durch geeigneten Einbau eines minia-

turisierten Probenkondensators als koaxialen Leitungsabschluß (s. Abb. 3-9) können die dielektrischen Eigenschaften der Probe aus dem komplexen Reflexionskoeffizienten R^* bestimmt werden. Der komplexe Reflexionskoeffizient $R^*(l)$ der Meßleitung (Länge l) hängt von der Probenimpedanz ab und kann mit einem Mikrowellenreflektometer ermittelt werden (s. Abb. 3-9). $R^*(x)$ wird definiert als das Verhältnis aus der Spannung (oder dem elektrischen Feld) der reflektierten $U_{\text{refl}}^*(x)$ zur einfallenden Welle $U_{\text{ein}}^*(x)$ und hängt vom Ort (x) der Messung entlang der Meßleitung ab:

$$R^*(x) = \frac{U_{\text{refl}}^*(x)}{U_{\text{ein}}^*(x)} \quad (3.47)$$

Für eine ideale Meßleitung ist $R^*(0)$, gemessen mit dem Reflektometer, mit dem Reflexionskoeffizienten $R^*(l)$, am Ende der Meßleitung verknüpft über:

$$R^*(0) = R^*(l) \exp[2l(\alpha + i\beta)] \quad (3.48)$$

wobei α der Dämpfungskoeffizient ($\alpha = 2\pi n''/\lambda$) und β der Phasenkoeffizient ($\beta = 2\pi n'/\lambda$) ist²¹⁾ und für die Probenimpedanz gilt:

$$Z_s^* = Z_0 \frac{1 + R^*(0)}{1 - R^*(0)} \quad (3.49)$$

wobei Z_0 der Wellenwiderstand der Meßleitung ist.

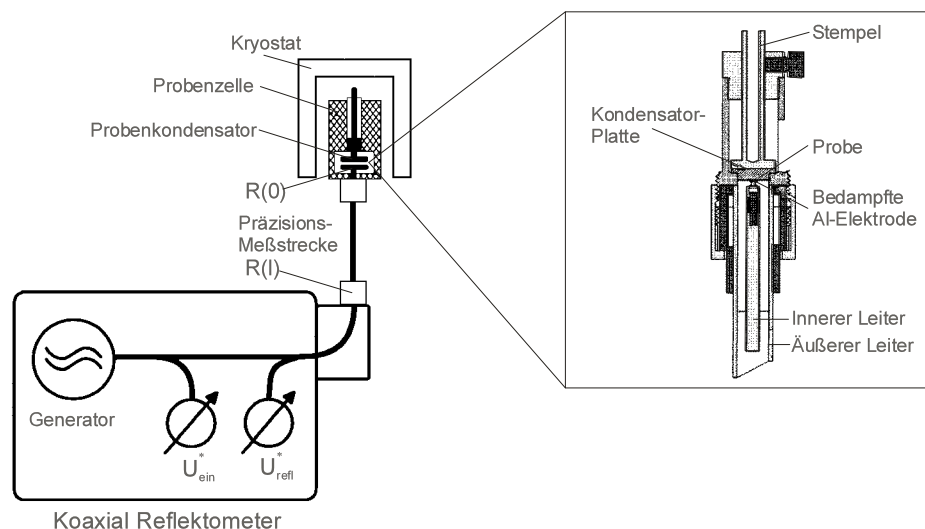


Abb. 3-9: Schematische Darstellung eines koaxial Reflektometers mit Probenzelle [98,99]

²¹⁾ n' : Real- und n'' : Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $n^*(\omega) = n'(\omega) - i n''(\omega)$

Ab Frequenzen ≥ 1 GHz kann grundsätzlich die Netzwerkanalyse [98,99] eingesetzt werden. Sie erlaubt es dann, nicht nur die reflektierten Wellen sondern auch die durch die Probe transmittierten Wellen zu analysieren (s. Abb. 3-10). Damit kann der Frequenzbereich bis 100 GHz erweitert werden. Jedoch nimmt die Kalibrierung, aufgrund abnehmender Abmessungen von Koaxial- oder Wellenleitern, mit zunehmender Frequenz äußerst beschwerliche Formen an. Weitere Details können [100,101] entnommen werden.

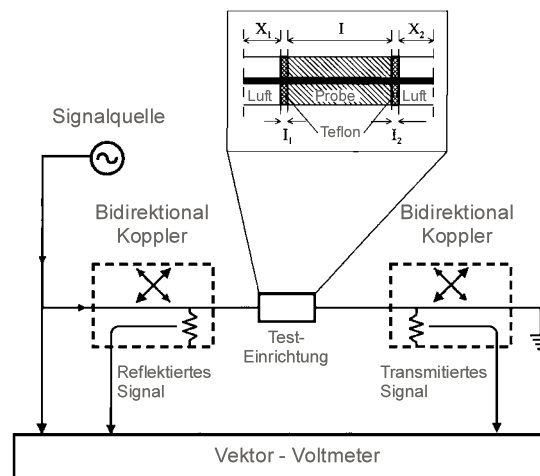


Abb. 3-10: Schematische Darstellung eines Netzwerkanalysators mit Transmissionszelle [98]

3.3.3 Frequenz-Antwort-Analyse

Die Frequenz-Antwort-Analyse hat zur Aufgabe, die Impedanz der Probe (bzw. die daraus berechenbare komplexe dielektrische Funktion des Materials) bei gegebener Temperatur in Abhängigkeit von der angelegten Meßfrequenz des anregenden Wechselfeldes an die Probe zu messen. Das Meßprinzip (s. Abb. 3-11) besteht darin, die angelegte Generatorspannung $U_s^*(\omega)$ an die Probe und den Probenstrom $I_s^*(\omega)$ zu messen und daraus die Impedanz $Z^*(\omega)$ der Probe zu errechnen:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_s^*(\omega)}{I_s^*(\omega)} . \quad (3.50)$$

Allerdings läßt sich der Probenstrom der meisten dielektrischen Proben aufgrund ihres hohen Impedanzwertes ($> 100 \text{ M}\Omega$, bei Frequenzen $< 50 \text{ Hz}$) nicht mehr direkt messen. Ein Widerstand R wandelt dann den Probenstrom in ein Spannungssignal um, welches in einem gut detektierbaren Bereich liegt.

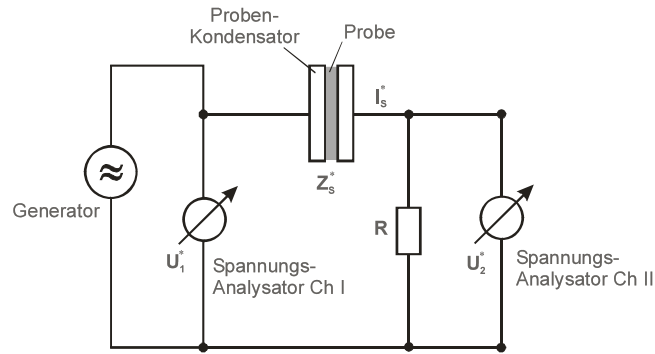


Abb. 3-11: Prinzip der Frequenz-Antwort-Analysetechnik

Das generierte Spannungssignal $U_1^*(t) = A_1 \sin(\omega t + \phi_1)$ das an die Probe angelegt wird und das von der Probe resultierende Antwortsignal $U_2^*(t) = A_2 \sin(\omega t + \phi_2)$ werden im Frequenz-Antwort-Analysator „gefiltert“, so daß nur noch die frequenzgleichen Anteile $U_1^*(\omega)$ und $U_2^*(\omega)$ bezüglich der generierten Wechselspannung erhalten bleiben (Fourier-Korrelations-Analyse [98,102]). Diese Anteile werden nach Phase und Amplitude ausgewertet. Die komplexe Probenimpedanz kann damit wie folgt errechnet werden:

$$Z_s^*(\omega) = \frac{U_s^*(\omega)}{I_s^*(\omega)} = R \left(\frac{U_1^*(\omega)}{U_2^*(\omega)} - 1 \right). \quad (3.51)$$

Die Genauigkeit der Impedanzmessung hängt einerseits von der Umwandlung des Probenstroms in das Spannungssignal und andererseits von internen Störgrößen, wie z. B. Meßungenauigkeiten durch Verbindungskabel und Elektronik sowie Nichtlinearität von Operationsverstärkern, ab. Die Umwandlung des Probenstroms in ein Spannungssignal wird technisch durch Strom-Spannungs-Wandler mit variablem Leistungsverstärker/Gain (sog. Dielektrische Konverter) realisiert, wodurch die Möglichkeit besteht, Impedanzen bis zu $2 \cdot 10^{14} \Omega$ zu messen. „Interne“ Störgrößen können durch eine der eigentlichen Probenmessung nachgeschaltete Referenzmessung, die interne Impedanzen durch Elektronik und Meßleitungen sowie Nichtlinearitäten des Operationsverstärkers erfaßt, eliminiert werden. Abb. 3-12 verdeutlicht das Prinzip zur Ermittlung der Probenimpedanz aus Proben- und nachgeschalteter Referenzmessung. Befindet sich der Schalter in Abb. 3-12 in Position 1, so erfolgt die eigentliche Probenmessung, d. h. die angelegte AC-Spannung vom Generator an die Probe U_1 wird zunächst nach Phase und Amplitude gemessen. R_0 (50Ω) dient lediglich zum Schutz der Elektronik für den Fall, daß die Probenimpedanz zu niedrig wird. Der resultierende Probenstrom I_s fließt in den Operationverstärker, der die variablen Kapazitäten C_x und den Widerstand R_x enthält. C_x kann umgeschaltet werden zwischen 100 pF oder 470 pF . R_x kann zwischen 30Ω und $1 \text{ T}\Omega$ in logarithmischen Intervallen

um den Faktor 10 variiert werden. Der dielektrische Konverter wählt nun eine solche Kombination von R_x und C_x , daß das Ausgangssignal des Operationsverstärkers in einem gut meßbaren Bereich (200 mV – 5 mV) für den Analysator liegt, und mißt indirekt den Probenstrom über die Spannung U_2^* .

D. h. in Schritt 1: Ermitteln des Kondensatorstroms I_s^* mittels des Strom-Spannungs-Konverters ($\rightarrow$ Meßspannung U_2^*)

$$I_s^* = -\frac{U_2^*}{Z_x^*} \quad \text{mit} \quad Z_x^* = \left(\frac{1}{Z_{R_x}^*} + \frac{1}{Z_{C_x}^*} \right)^{-1} = (R_x^{-1} + i\omega C_x)^{-1} \quad (3.52)$$

in Schritt 2: Messen der Anregungs- bzw. Generatorspannung am Kondensator U_1^* ($\cong$ Kondensatorspannung)

in Schritt 3: Errechnen der Probenimpedanz Z_s^*

$$Z_s^* = \frac{U_1^*}{I_s^*} = -\frac{U_1^*}{U_2^*} Z_x^* \quad (3.53)$$

in Schritt 4: Nachgeschaltete Referenzmessung (Schalter in Abb. 3-12 in Pos. 2). Die eigentliche Probe wird durch eine variable, ideale Kapazität C_R ersetzt ($C_R = 25 \text{ pF} \dots 2 \text{ nF}$) und deren Impedanz $Z_R^* = \frac{1}{i\omega C_R}$ analog zur Probenmessung (Schritte 1 – 3) gemessen.

$$Z_R^* = \frac{U_{1R}^*}{I_R^*} = -\frac{U_{1R}^*}{U_{2R}^*} Z_x^* \quad (3.54)$$

In die Referenzmessung in Schritt 4, in der die Kapazität C_R vom dielektrischen Konverter so gewählt wird, daß die Impedanz $Z_R^* \approx Z_s^*$ entspricht, gehen die gleichen Meßungenauigkeiten (Nichtlinearität des Operationsverstärkers und interne Impedanzen durch Elektronik und Kabelverbindungen) ein wie in die Probenmessung. Sie lassen sich damit rechnerisch eliminieren. Damit gilt für die korrigierte Probenimpedanz:

$$Z_s^* = \frac{U_{1S}^*}{U_{2S}^*} \frac{U_{2R}^*}{U_{1R}^*} Z_R^* = \frac{m_R}{m_S} Z_R^* \quad (3.55)$$

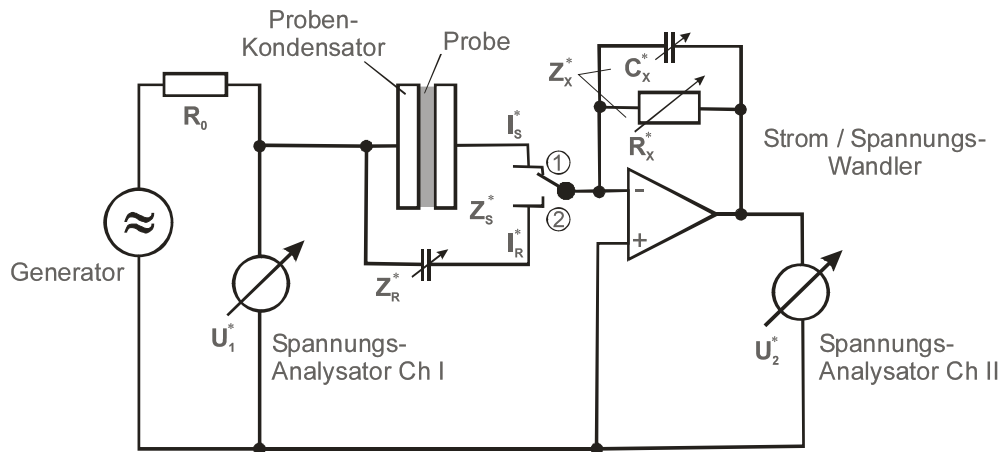


Abb. 3-12: Schema eines dielektrischen Konverters mit variabler Referenzkapazität

Mit Hilfe der gemessenen Probenimpedanz kann dann unter Zuhilfenahme adäquater Ersatzschaltbilder die dielektrische Funktion der Probensubstanz bestimmt werden. Diese Ersatzschaltbilder hängen dabei stark von der Wahl der untersuchten Probengeometrien ab. Die Ersatzschaltbilder, die bei den hier eingesetzten Probengeometrien zur Bestimmung der Dielektrischen Funktion angewendet wurden, sind dem Anhang 7.2 zu entnehmen.

3.3.4 Eingesetztes Meßsystem

Für die Untersuchungen wird ein dielektrisches Breitband-Spektrometer der Firma NOVOCONTROL eingesetzt. Es ermöglicht, Proben in einem Temperaturbereich von -160 °C bis $+500\text{ °C}$ zu analysieren, und deckt einen Frequenzbereich von $3\text{ }\mu\text{Hz}$ bis 10 MHz ab.

Das Meßsystem umfaßt neben dem Alpha High Resolution Dielectric Analyzer (Alpha-Analysator) [102], der in Kombination mit dem integrierten Dielectric Converter (variabler Strom-Spannungs-Wandler) die eigentliche Impedanzmessung erlaubt, ein Quatro-Cryosystem [103] mit standardisierter Meßzelle, welches die Temperierung der Proben übernimmt. Die Steuerung des Meßsystems sowie die automatische Erfassung der Meßwerte erfolgt durch einen Computer mit zugehöriger Meß- und Steuerungssoftware [104].

Der **Alpha-Analysator** vereinigt einen digitalen Frequenz-Antwort-Analysator, der einen integrierten Spannungsgenerator und zwei Kanäle zur Spannungsanalyse (nach Frequenz, Amplitude und Phase) beinhaltet, mit einem dielektrischen Konverter mit variablem Operationsverstärker. Der Alpha-Analysator arbeitet damit nach der in Abschnitt 3.3.3 erläuterten Frequenz-Antwort-Analysetechnik und ermöglicht es, Impedanzen von $0,01\text{ }\Omega$ – $2 \cdot 10^{14}\text{ }\Omega$ und Kapazitäten von 10^{-15} F – 1 F im Frequenz-

bereich von 3 μHz - 10 MHz zu messen. Da die Zeit zur Aufnahme von Frequenzen $< 10 \text{ mHz}$ etwa umkehrt proportional zur Meßfrequenz ansteigt, wird der Frequenzbereich in der Praxis meist auf Frequenzen $\geq 10 \text{ mHz}$ beschränkt. Für Frequenzen $> 3 \text{ MHz}$ sinkt die Genauigkeit der Spannungsanalyse des Frequenz-Antwort-Analysators in starkem Maße, wodurch das Meßergebnis negativ beeinflusst werden kann. Demnach beschränkt sich der technisch nutzbare Frequenzbereich auf 10 mHz bis 3 MHz. Zur Untersuchung der Vernetzungskinetik in reaktiven Polymersystemen ist es sogar sinnvoll, den Frequenzbereich auf 1 Hz – 3 MHz zu begrenzen. Die Festlegung der unteren Grenze auf 1 Hz stellt dabei sicher, daß die Zeit zur Aufnahme der einzelnen Frequenzpunkte klein bleibt gegenüber den strukturellen Veränderungen im Polymersystem infolge der ablaufenden chemischen Reaktionen. So gibt jeder Meßpunkt für eine Frequenz tatsächlich die Polymerstruktur im Moment der Aufnahme wieder.

Das **Quatro-Cryosystem** (s. Abb. 3-13) besteht aus dem Kryostaten, der die Meßzelle mit Probe aufnimmt, und dem Verdampfungssystem für flüssigen Stickstoff [103]. Die Temperierung der Probe erfolgt im gasförmigen Stickstoffstrom. Dazu wird über eine ein-/ausschaltbare Heizung ($\sim 42 \text{ V}$, 600 W) der flüssige Stickstoff im Dewargefäß zum Verdampfen gebracht. Hierdurch stellt sich je nach gewünschter Temperatur ein konstanter Strömungsdruck ein. Der ausströmende Stickstoff mit einer Temperatur von ca. $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ wird über eine kontinuierlich regelbare Gasheizung ($0 - 42 \text{ V}$, max. 600 W) so erwärmt, daß sich die gewünschte Temperatur an der Probe einstellt. Die Steuerung der an die Verdampfungs- und Gasheizung anzulegenden Spannungen – zur Einregulierung der gewünschten Proben-temperatur – übernehmen zwei PID-Regler in Kombination mit vier Kontrollsensoren: Drei Pt-100 Sensoren zur Bestimmung von Proben-, Dewar- und Gastemperatur sowie ein Drucksensor ($0 - 2,5 \text{ bar}$) zur Überwachung des Drucks im Dewargefäß. Um die Temperaturstabilisierung der Probe zu erleichtern, d. h. den übermäßigen Temperaturexaustausch mit der Umgebung zu vermeiden, sind die Wandungen des Kryostaten und der Stickstoffzuleitungen durch ein Vakuum ($0,001 \text{ mbar}$) isoliert. Das Cryosystem erlaubt damit die Einregulierung von Proben-temperaturen im Bereich von $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $+500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Temperatur-Stabilität von $0,01 \text{ K}$. Temperaturscans mit konstanten Heizraten $\leq 10 \text{ K / min}$ sind ebenfalls realisierbar.

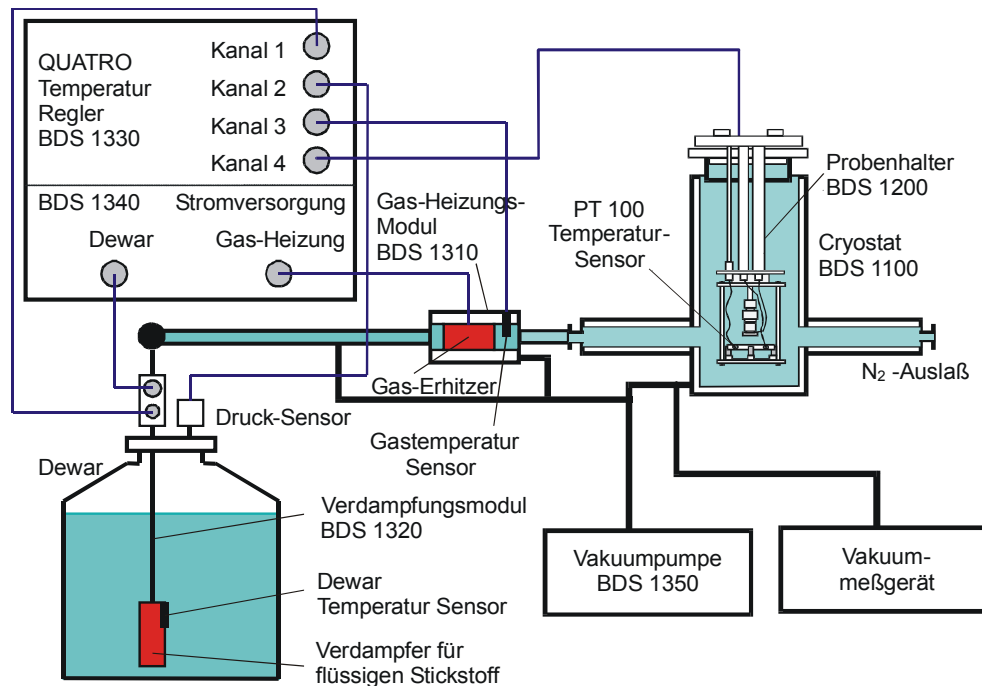


Abb. 3-13: Aufbau des Quatro-Cryosystems [103] mit integrierter Standard-Meßzelle BDS 1200

Nachfolgend sind die wesentlichen technischen Angaben zum Alpha Analysator (Tab. 3-2) sowie dem verwendeten Quatro-Cryosystem (Tab. 3-3) zusammengestellt.

Tab. 3-2: Technische Daten und Leistungsangaben zum verwendeten Alpha Analysator [102]

Hersteller	ALS Analytical Instruments Systems
Vertrieb	Novocontrol
Gerätebezeichnung	Alpha High Resolution Dielectric Analyzer (Alpha-S)
Geräteprinzip	Frequenz-Antwort-Analyse mit integriertem dielektrischem Wandler
Maximaler Frequenzbereich	3 μ Hz – 10 MHz
Maximaler Kapazitätsbereich	10 ⁻¹⁵ F – 1 F
Maximaler Widerstandsbereich	0,01 Ω – 2·10 ¹⁴ Ω
tan δ -Werte	$\geq 3 \cdot 10^{-5}$
Empfohlene Kapazität der Proben	50 pF – 200 pF
Anlegbare Spannungsamplituden	0,01 V – 3 V
Referenzkapazitäten	25 pF – 2 nF

Tab. 3-3: Kennwerte und Spezifikation des verwendeten Quatro-Cryosystems [103]

Hersteller	Novocontrol
Gerätebezeichnung	Quatro-Cryosystem
Geräteprinzip	Heiz- und Kühlsystem mit temperiertem Stickstoff
Maximaler Temperaturbereich	– 160 °C bis + 500 °C
Maximale Geschwindigkeiten im Temperatur-Scan (Rampe)	+ 10 K/min im Heizbetrieb – 10 K/min im Kühlbetrieb
Temperaturgenauigkeit	$\pm 0,01$ °C im isothermen Betrieb $\pm 0,1$ °C im T-Scan
Steuerung der Probentemperatur	PID geregelt
Variabel regelbare Gasheizung zur Temperierung des verdampften Stickstoffs	0 V – 42 V, 600 W, DC, PID geregelt
Ein-/ausschaltbarer Stickstoffverdampfer	42 V, 600 W, AC, PID geregelt

Hinsichtlich kommerziell verfügbarer **Meßzellen** mit unterschiedlicher Probengeometrie existieren für dielektrische Anwendungen nur wenige Standardapparaturen (s. Abb. 3-14). Hier wird meistens aus Gründen der Adaption an unterschiedliche Aufgabenstellungen und Rentabilität auf Eigenkonstruktionen zurückgegriffen. In Abschnitt 4.2 und 5.2.4 werden die von uns eingesetzten und nachfolgend einige alternative Probengeometrien vorgestellt.

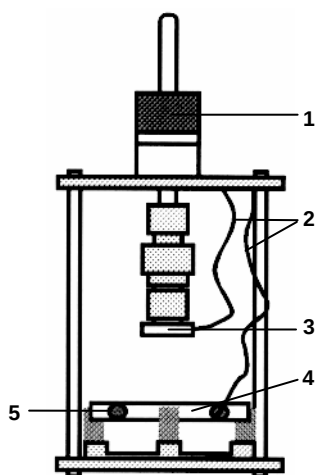


Abb. 3-14: Standardmeßzelle der Firma NOVOCONTROL [104] mit variabel einstellbarer Deckelektrode und feststehender unterer Gegenelektrode:
1 Verstellungsschraube, 2 AC-Kontaktierung,
3 einstellbare Deckelektrode, 4 Gegenelektrode,
5 Kontaktierung des Thermoelements

Die meistens eingesetzten Konstruktionen basieren auf modifizierten Parallel-Platten-Kondensatoren entweder in horizontaler oder vertikaler Ausführung. Dabei wird bei der Untersuchung von Flüssigkeiten der Plattenabstand in der Regel durch Abstandshalter (Spacer) eingestellt und ein Auslaufen der Probensubstanz beispielsweise durch Silikon- oder Teflonschläuche/–ringe verhindert (s. Abb. 3-15 und Abb. 3-16).

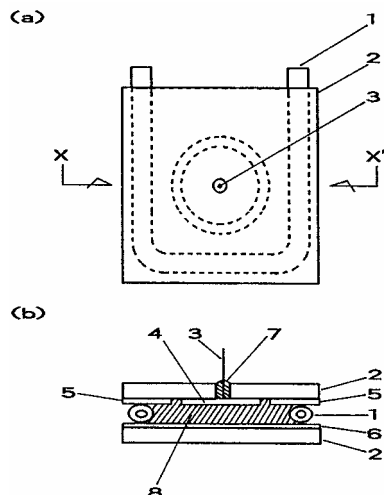


Abb. 3-15: Prinzip einer vertikalen Parallel-Platten-Meßzelle [16]
(a) Seitenansicht, (b) Queransicht (x-x'):
1 Silikonschlauch; 2 Glasplatte; 3 Kupferdraht;
4 Elektrode (goldbedampfte Kupferfolie, $\varnothing$ 20 mm, Dicke: 0,035 mm);
5 Schutzelektrode;
6 Gegenelektrode (goldbedampfte Kupferfolie, L x B x D: 50 x 50 x 0,035);
7 Drahtbefestigung;
8 Probe (Dicke: 1,5 – 2,5 mm)

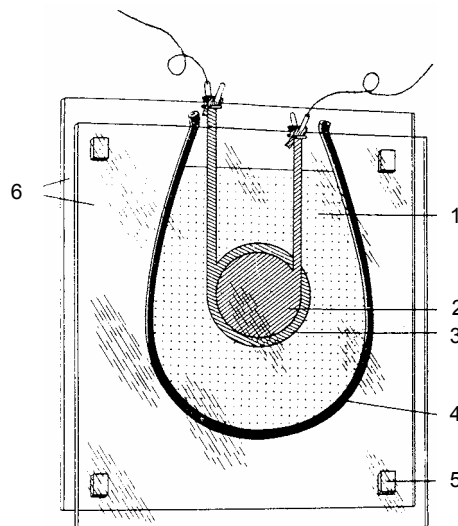


Abb. 3-16: Prinzip einer vertikalen Parallel-Platten-Meßzelle [105]:
1 Probensubstanz;
2/3 Elektroden aus Al-Folien;
4 PVC-Schlauch; 5 Spacer;
6 Glasplatten

Bei Proben im festen Zustand erübrigt sich der Einsatz von Spacern und es kommen häufig Meßzellen zum Einsatz, die über eine feststehende Elektrode und eine variabel verstellbare Elektrode verfügen (s. Abb. 3-14).

Voraussetzung für die Anwendung dieses Prinzips bei festen Proben ist allerdings die Glattheit und Ebenheit beider paralleler Oberflächen der Probe. Abhilfe wird meist in flexiblen Elektroden aus Aluminiumfolie gesucht. Generell eignet sich diese Bauweise (starre untere Elektrode, variabel absenkbarer Deckelektrode) auch für Flüssigsysteme, vorausgesetzt, die untere Elektrode ist in einer Art Wanne geformt (Abb. 3-17).

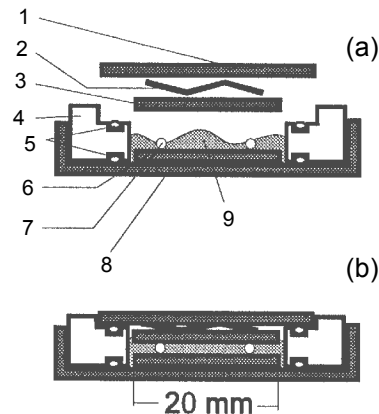


Abb. 3-17: Meßzelle für niedrigviskose Substanzen (wannenartige Bauweise) [106]
(a) geöffnete Probenzelle,
(b) geschlossene Probenzelle:
1 Verschlussdeckel, 2 Feder,
3 obere Elektrode, 4 Teflonisolierung,
5 Dichtungsringe, 6 untere Elektrode,
7 Glasspacer, 8 tragende Wanne,
9 viskoses Probenmaterial

Ein großer Nachteil dieser Probenzelle besteht darin, daß bei dem Einsatz von Klebstoffen die Probenzelle nach der Untersuchung aufgrund der miteinander verklebten Elektroden unbrauchbar geworden ist. Darin liegt auch der Grund, daß im Bereich der Klebstoffforschung meist auf Eigenkonstruktionen zurückgegriffen werden muß, die nach erfolgter Untersuchung entsorgt werden.

Da die Präparation der bisher vorgestellten Probenkonstruktionen zeitaufwendig ist, erklärt es sich von selbst, daß solche Konstruktionen nicht für eine Prozeßkontrolle geeignet sind. Hieraus entstand die Entwicklung des sogenannten dielektrischen Mikrosensors (s. Abb. 3-18).

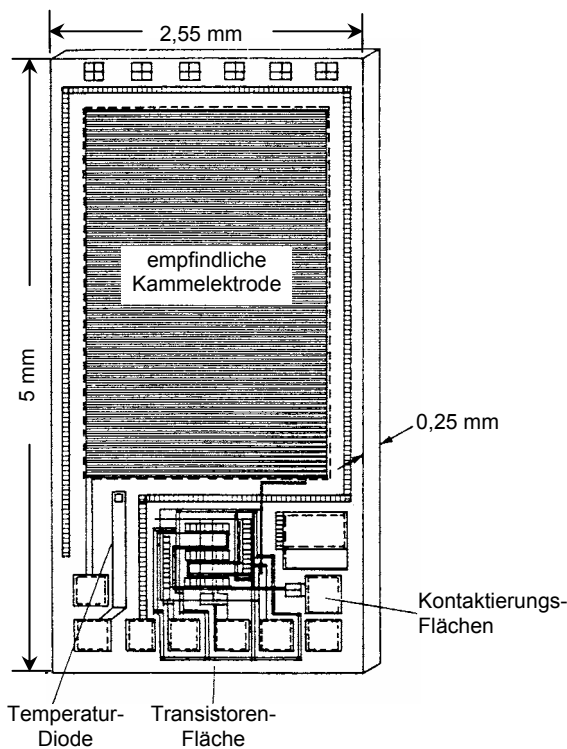


Abb. 3-18: Draufsicht auf einen Mikrosensor [34]

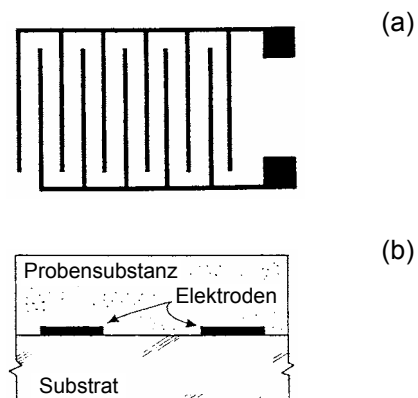


Abb. 3-19: (a) Draufsicht auf eine Kammelektrode
(b) Querschnitt bedeckt mit der zu untersuchenden Substanz [34]

Dieser Sensor kombiniert eine Kammelektrode (Abb. 3-19) und Feldeffekt-Transistoren in einer Art Mikrochip und ermöglicht es beispielsweise, die Vernetzungsreaktion von Klebstoffen in-situ zu verfolgen. Senturia und Sheppard geben eine genaue Beschreibung des Funktionsprinzips des dielektrischen Mikrosensors [34,42]. Allerdings ist auch hier nicht die Möglichkeit gegeben, dünne Klebstofffilme dielektrisch zu untersuchen, weil das Meßprinzip des dielektrischen Mikrosensors auf der Auswertung des Streufeldes der Kammelektrode beruht. Es bedarf dickerer Klebstofffilme, um ein ausreichendes Meßsignal zu erhalten und um Meßfehler zu vermeiden.

Geeignete Probenaufbauten zur dielektrischen Untersuchung dünner Klebstofffilme ($< 1 \mu\text{m}$) sind derzeit noch äußerst selten. Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems werden im Aufdampfen von Metallelektroden auf die Klebstofffilme gesucht. Dies setzt allerdings das Vorhandensein geschlossener, glatter Klebstofffilme voraus, da sonst die Gefahr von elektrischen Kurzschlüssen sehr hoch ist. Reaktive, flüssige Klebstofffilme können mit solchen aufgedampften Elektroden nicht untersucht werden. Abb. 3-20 zeigt eine Präparationstechnik, die von F. Kremer angewendet wurde, um dünne Polymerschichten ($\sim 30 \text{ nm}$) zu charakterisieren.²²⁾ Dabei wird ein frisch gespaltenes Glimmerplättchen (atomar glatt) mit Aluminium bedampft und auf das die Polymerschicht tragende Glassubstrat (SiO_2 bedampft mit Aluminium) aufgelegt.

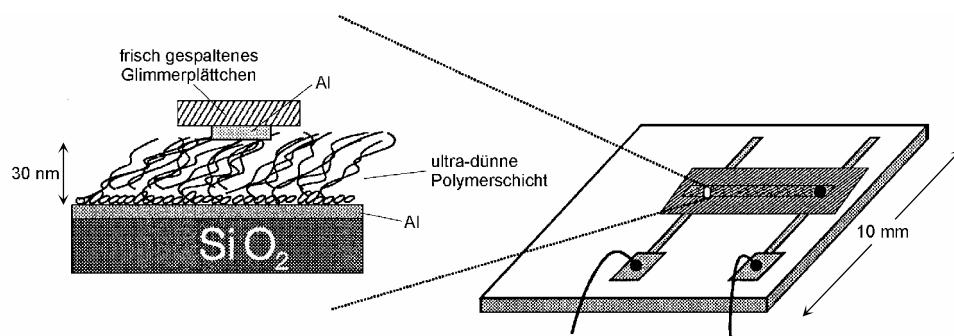


Abb. 3-20: Mögliche Präparationstechnik zur Untersuchung dünner Polymerschichten [107]

²²⁾ Es handelt sich bei den verwendeten Polymeren um einkomponentige nichtreaktive Polymere, wie z. B. PMMA, die präparativ wesentlich einfacher zu handhaben sind als die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reaktivklebstoffe.

4 Untersuchung der molekularen Dynamik für ein Epoxid- und ein Polyurethan-Klebstoffsystem

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus der Klasse der Reaktionsklebstoffe jeweils ein Vertreter aus den technisch relevanten Gruppen der vernetzenden Epoxide und Polyurethane ausgewählt (s. Abschnitt 4.1). Vernetzende Epoxid- bzw. Polyurethansysteme bestehen im Ausgangszustand mindestens aus einer Mischung von einem bi- oder multifunktionellen Harz (Epoxid bzw. Polyol) und einem bi- oder multifunktionellen Härter (Amin bzw. Isocyanat). Die große Vielfalt chemisch modifizierter Harz- und Härterkomponenten sowie deren Kombinationsmöglichkeiten und die gewählten Reaktionsbedingungen verleihen den Epoxid- und Polyurethansystemen ihre vielfältigen Eigenschaften. Dies hat dazu geführt, daß vernetzende Epoxid- und Polyurethansysteme heute zu den wichtigsten Struktur- und Konstruktionsklebstoffen zählen und auch in der Beschichtungstechnik nicht mehr wegzudenken sind.

Während des Vernetzungsprozesses²³⁾ von Harz und Härter (meist niedermolekulare bis monomere Substanzen) entsteht aus dem flüssigen Ausgangsgemisch das feste Klebstoffnetzwerk, wodurch der Klebstoff seine Eigenfestigkeit (Kohäsion) aufbaut. Der Vernetzungsprozeß beruht auf der chemischen Vernetzungsreaktion²⁴⁾. Hierbei reagieren zunächst die funktionellen Gruppen von Harz und Härter und verbinden sich über chemische Verknüpfungspunkte in einer Polyadditionsreaktion. Die Reaktion setzt sich an den gebildeten Molekülen fort und führt durch den Einbau monomerer Edukte und bereits gebildeter Produkte zur Entstehung von Oligomeren. Die Struktur der Oligomere kann dabei, je nach Funktionalität der Monomere, linear oder verzweigt sein. Der Aufbau von Oligomeren vollzieht sich an mehreren Stellen im System gleichermaßen. Durch das Weiterwachsen von Oligomeren und den Zusammenschluß der Oligomere (Quervernetzung) an Netzwerkknoten kommt es nach und nach zum Aufbau der inneren Klebstoffstruktur, d. h. des Klebstoffnetzwerks (s. Abb. 4-1).

Zwischen den Molekülen des vernetzenden Klebstoffsystems wirken neben den kovalenten Kräften auch nebervalente Wechselwirkungskräfte (physikalische Wechselwirkungen). Diese werden mit fortschreitender Reaktion stärker, da die Dichte des Reaktionsgemisches ansteigt und somit der Wechselwirkungsabstand abnimmt.

²³⁾ In der Klebtechnik auch als Aushärtung bezeichnet.

²⁴⁾ Die Vernetzungsreaktion besteht in der Regel aus mehreren Reaktionsschritten. Die im Detail von der Zusammensetzung des verwendeten Klebstoffsystems abhängen (s. Abschnitt 4.1).

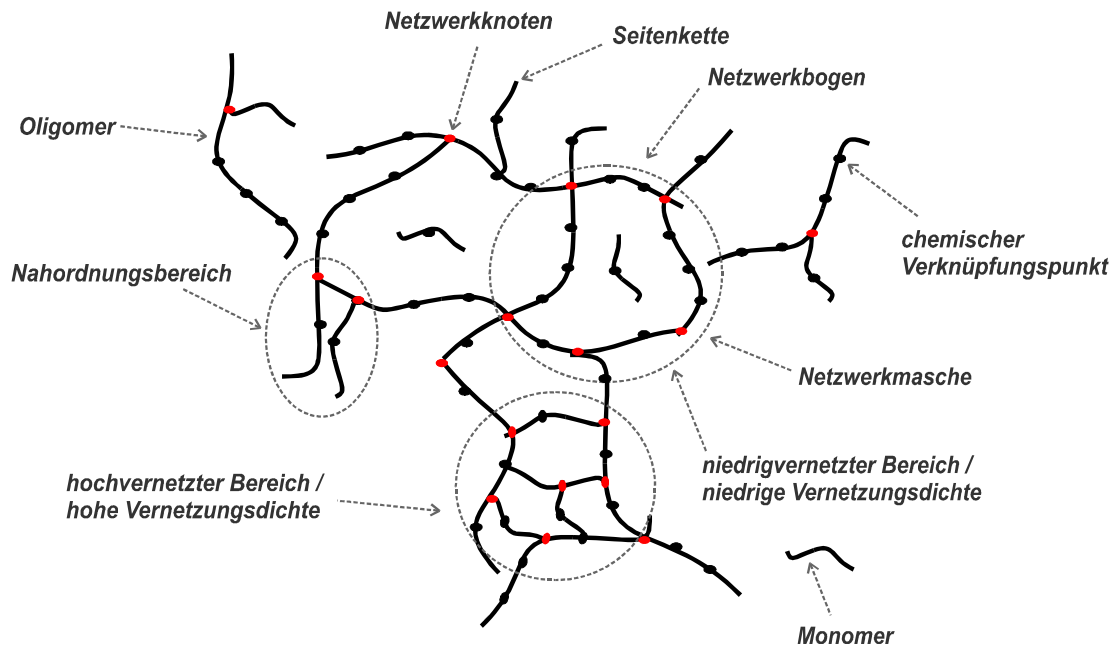


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Struktur eines Klebstoffnetzwerkes [108]: **Monomer** = Harz- und Härtermoleküle = Grundbausteine für das Klebstoffnetzwerk. **Oligomer** = Molekül, das aus der Reaktion mit Monomeren entsteht und aus mehreren Monomereinheiten besteht. **Chemischer Verknüpfungspunkt** = Monomere verbinden sich über chemische Bindungen mit anderen Monomeren, Oligomeren oder Netzwerkbereichen. **Netzwerkknoten** = Verzweigungspunkt im Klebstoffnetzwerk über den eine Netzwerkmasche entstehen kann. **Netzwerkbogen** = Molekülabschnitt, der über einen Netzwerkknoten mit dem Netzwerk verbunden ist. **Netzwerkmasche** = ringförmiger Zusammenschluß von Netzwerkbögen. **Seitenkette** = Molekülverzweigung am Oligomer oder Klebstoffnetzwerk. **Nahordnungsbereich** = Bereich im Klebstoffsystem, in dem Moleküle so angeordnet sind, daß sie einen geringen Wechselwirkungsabstand besitzen. **Niedrigvernetzter Bereich / niedrige Vernetzungsdichte** (= Bereich, in dem die Anzahldichte der Netzwerkknoten und der chemischen Verknüpfungspunkte gering ist. **Hochvernetzter Bereich / hohe Vernetzungsdichte** = Bereich, in dem die Anzahldichte der Netzwerkknoten und chemischen Verknüpfungspunkte hoch ist. Bemerkung: Die Größenverhältnisse der einzelnen Elemente zueinander sind nicht maßstabsgetreu wiedergegeben, insbesondere die des niedrigvernetzten und hochvernetzten Bereiches.

Makroskopisch äußert sich der Vernetzungsprozeß in einem Durchlaufen von chemischen Strukturstufen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften des Reaktionsgemisches und des entstehenden Klebstoffnetzwerkes werden dabei wesentlich durch die **molekulare Beweglichkeit (molekulare Dynamik)** geprägt, die sowohl die kooperative Beweglichkeit als auch die lokale Beweglichkeit der Makromoleküle umfaßt. Damit gibt die Untersuchung der molekularen Dynamik reaktiver Klebstoffe die Möglichkeit, ihren Vernetzungsprozeß abzubilden und die entstehende sowie die ausgebildete Netzwerkstruktur zu studieren (s. Abschnitt 4.3). Darüber hinaus können auch Auswirkungen, die die Klebstoffstruktur und damit die molekulare Dynamik im Klebstoffsystem beeinflussen, untersucht werden. Hierzu zählt neben der Aufklärung der Wirkung einer Nachvernetzung (s. Abschnitt 4.3.3 und 4.3.4), die in der Technik meist zur Steigerung der Festigkeit in Klebungen eingesetzt wird, auch die Frage nach dem Einfluß von Substratmaterial und Klebstoffdicke auf die sich ausbildende Netzwerkstruktur (s. Abschnitt 4.4).

4.1 Die reaktiven Klebstoffsysteme

Für die Untersuchungen werden zwei bei Raumtemperatur vernetzende Reaktionsklebstoffe verwendet: Das zweikomponentige **Epoxidsystem** besteht aus dem Diglycidylether des Bisphenol-A (Epoxidharz) und dem Vernetzer Diethylentriamin (s. Abschnitt 4.1.1). Das **Polyurethansystem** setzt sich ebenfalls aus einem Harz-Härter-Gemisch zusammen. Bei dem Härter des Polyurethans handelt es sich um ein modifiziertes Diisocyanat (modifiziertes 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat). Das Harz besteht aus einem Gemisch eines di- und trifunktionellen Polypropylenetherpolyols (s. Abschnitt 4.1.2).

Die Auswahl der Klebstoffsysteme aus der Gruppe der Polyurethane und der Epoxide erfolgte nicht nur wegen ihrer hohen technischen Relevanz, sondern weil das ausgewählte Polyurethan und Epoxid auch das Verhalten eines elastomeren und eines duromeren Klebstoffs repräsentieren.

Im Unterschied zu den technisch eingesetzten Klebstoffen fehlen in diesen Systemen Additive oder Füllstoffe. Dies vereinfacht die eingesetzten Systeme in der Weise, daß in unseren Untersuchungen die eigentliche Strukturbildung des Klebstoffs nicht durch sekundäre Reaktionen und Prozesse verschleiert oder modifiziert wird und damit die Deutung der molekularen Dynamik des Klebstoffs erleichtert wird.

4.1.1 Das Epoxidsystem

Das eingesetzte Epoxidsystem besteht aus dem bifunktionellen Epoxidharz: dem Diglycidylether des Bisphenol-A (DGEBA) und dem aminischen Vernetzer: dem Diethylentriamin (DETA).

DGEBA (Strukturformel s. Abb. 4-2), das zu den am häufigsten technisch eingesetzten Epoxidharzen zählt [109], wird über die direkte Synthese von Epichlorhydrin mit Bisphenol-A in Anwesenheit von NaOH hergestellt [16]. Das von uns verwendete Produkt wird von der Firma DOW Epoxy Resins unter der Bezeichnung DER 332 vertrieben und liegt in nahezu monomerer Form vor. Der nahezu monomere Zustand drückt sich in einer mittleren Molmasse $M = 340$ g/mol und einem Epoxidäquivalentgewicht von 172 – 176 aus. Bei 25 °C liegt DER 332 als eine niedrig viskose, unterkühlte Schmelze vor (Viskosität = 4000 – 6000 mPa bei 25 °C) [110,111]. Nach hinreichend langer Lagerungszeit bei Raumtemperatur kann es zur Kristallisation kommen [111,112]. Der Schmelzbereich der Kristallite erstreckt sich auf einen Temperaturbereich von 30 °C – 50 °C, so daß das DGEBA bei Temperaturen > 50 °C wieder aufgeschmolzen werden kann [111,113]. Nach Abkühlung auf RT bleibt das DGEBA metastabil amorph – bis erneut die Kristallisation einsetzt.

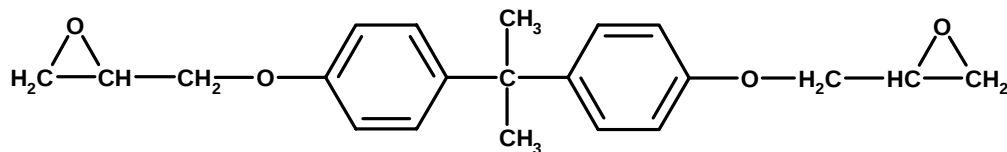


Abb. 4-2: Chemische Strukturformel von DGEBA

DETA (Strukturformel s. Abb. 4-3) gehört zur Gruppe der aliphatischen, aminischen Vernetzer und zeichnet sich durch seine drei funktionellen Gruppen (mit insgesamt fünf reaktiven H-Atomen) aus [114,115]. Das verwendete DETA wird von der Firma Fluka Feinchemikalien GmbH geliefert und ist bei Raumtemperatur flüssig (Molmasse = 103 g/mol, Dichte = 0,995 g/cm³, Schmelzpunkt = -35 °C, Siedetemperatur = 199 – 209 °C) [116]. Im Unterschied zu cycloaliphatischen oder aromatischen Polyaminen zeichnen sich aliphatische Amine wie DETA bereits bei Raumtemperatur durch gute Reaktivität mit den Oxiranringen des Epoxidharzes aus und stellen damit die wichtigsten Vernetzer für raumtemperaturvernetzende Epoxidsysteme dar.

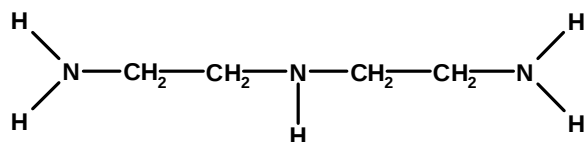


Abb. 4-3: Chemische Strukturformel von DETA

Die Vernetzungsreaktion des Epoxidsystems erfolgt grundsätzlich über die Polyaddition von Harz und Härter, d. h. über die chemische Reaktion der Oxiranringe des Epoxidharzes mit den funktionellen Amingruppen des Härters. Aufgrund der drei funktionellen Gruppen des DETA (zwei außenständige primäre Amine und ein sekundäres Amin) und der damit hohen Anzahl an reaktiven H-Atomen (insgesamt fünf) führt die Vernetzungsreaktion des Epoxidsystems aus DGEBA und DETA bereits bei Raumtemperatur zu einem hochvernetzten Polymer mit duromeren Eigenschaften. Der Aufbau des Epoxidnetzwerks bei Raumtemperatur kann dabei auf die folgenden grundlegenden Reaktionsschritte zurückgeführt werden [109,114,115,117,118]:

- a) Zunächst reagieren die Oxiranringe des DGEBA bevorzugt mit den primären Amingruppen des DETA, da diese bezüglich der Oxiranringe eine größere Reaktivität besitzen als die sekundären Amine²⁵⁾. Dabei wird der Epoxidring unter

²⁵⁾ D. h. allerdings nicht, daß die sekundären Amine erst dann mit dem Oxiranring reagieren, wenn alle primären Amine verbraucht sind. Die primären und sekundären Amine reagieren vielmehr „zeitgleich“ mit dem Oxiranring. Jedoch ist die Geschwindigkeitskonstante der beiden Reaktionen unterschiedlich, so daß zu Beginn der Reaktion mehr primäre Amine umgesetzt werden.

Bildung einer Hydroxylgruppe geöffnet, wobei sich das für die Hydroxylgruppe erforderliche Wasserstoffatom vom primären Amin an die Epoxidgruppe umlagert (Abb. 4-4). Aus dem primären Amin entsteht ein sekundäres Amin. Dieser Reaktionsschritt trägt somit primär zur Kettenverlängerung im entstehenden Netzwerk bei.

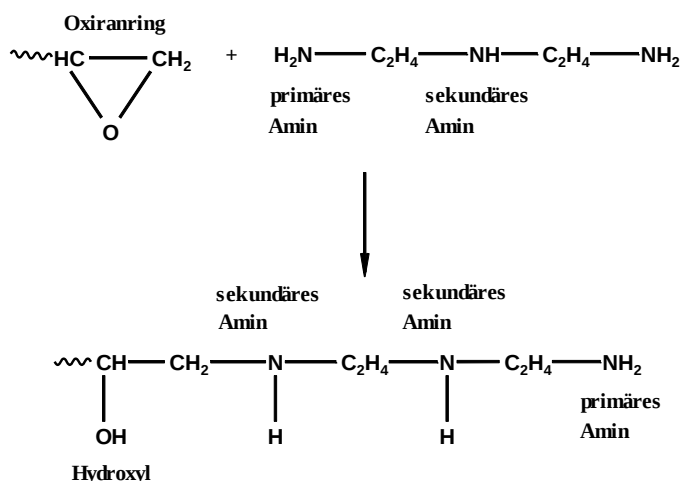


Abb. 4-4: Reaktion des Oxiranrings des DGEBA mit der primären Amingruppe des DETA unter Zusammenschluß beider Moleküle und Bildung einer sekundären Amingruppe und einer Hydroxylgruppe. Dieser Reaktionsschritt führt primär zur Kettenverlängerung.

- b) Mit fortschreitender Reaktion werden die primären Amine zusehends verbraucht und gleichzeitig die Konzentration sekundärer Amine gemäß Reaktionsschritt a) erhöht. Damit können nunmehr die sekundären Amine vermehrt an der Reaktion teilnehmen, da sie die nächst niedrigere Reaktivität besitzen. Der Epoxidring wird dabei ebenfalls unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe geöffnet (Abb. 4-5). Im Gegenzug lagert sich das Wasserstoffatom um, und es entsteht eine weitere OH-Gruppe. Das sekundäre Amin wandelt sich hierbei zu einem tertiären Amin um und steht für die Weiterreaktion nicht mehr zur Verfügung. Durch die Anbindung von Epoxidgruppen an die sekundären Amine entsteht eine erste Art von Netzwerk-knoten. Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen allgemein katalysiert die Reaktion der primären und sekundären Amine mit dem Oxiranring. Je saurer die anwesenden Hydroxylgruppen sind, desto intensiver ist dieser Effekt.²⁶⁾ Die Reaktion der

²⁶⁾ Allgemein gilt für die Katalyse durch OH-Gruppen bei genauer Betrachtung des Reaktionsmechanismus folgendes [118]: Das H-Atom der Hydroxylgruppe an HO-R wird nach Anlagerung an den Oxiranring auf den Glycidsauerstoff übertragen und hinterläßt dabei ein ⁻OR. Dabei wird durch den H-Übertrag der Oxiranring geöffnet und an dieser Stelle eine Hydroxylgruppe gebildet. Gleichzeitig wird das H-Atom eines zusätzlich an den Oxiranring angelagerten primären oder sekundären Amins an das ⁻OR übertragen. Die katalytische Wirkung von HO-R auf die Vernetzungsreaktion steigt, je leichter das H-Atom auf den Glycidsauerstoff des Oxiranrings übertragen werden kann, d. h. je saurer das HO-R ist.

primären und sekundären Aminen mit dem Oxiranring ist demzufolge autokatalytisch, da sie gerade unter der Bildung von Hydroxylgruppen abläuft.

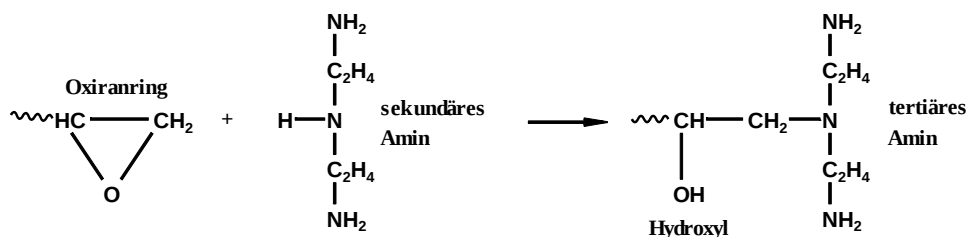


Abb. 4-5 Reaktion des Oxiranrings des DGEBA mit der sekundären Amingruppe des DETA unter Zusammenschluß beider Moleküle und Bildung einer tertiären Amingruppe und einer Hydroxylgruppe. Durch diese Reaktion entsteht eine erste Art von Netzwerkknoten.

- c) Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, daß die Hydroxylgruppen mit dem Oxiranring reagieren. Dabei entsteht dann eine Ethergruppe. Der Oxiranring wird unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe geöffnet, wobei sich das für die Hydroxylgruppe erforderliche Wasserstoffatom von der bereits vorhandenen Hydroxylgruppe an die Epoxidgruppe umlagert (Abb. 4-6). Über die sich nunmehr ausbildende freie Valenz erfolgt die Verbindung der beiden Moleküle. Aus der ursprünglichen Hydroxylgruppe wird eine Ethergruppe. Eine zweite Art von Netzwerkknoten hat sich gebildet. Die Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe und dem Oxiranring läuft jedoch nach unserer Kenntnis der Literatur und nach unserer eigenen experimentellen Erfahrung nicht bei Raumtemperatur ab, sondern erst bei erhöhten Temperaturen und mit geringerer Geschwindigkeit als die Reaktion mit primären oder sekundären Aminen.

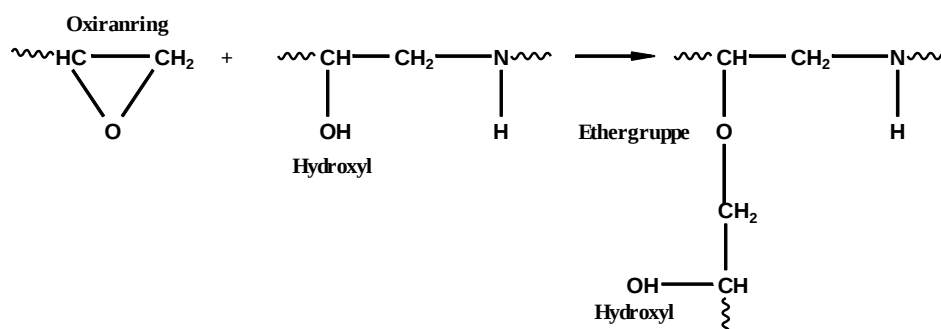


Abb. 4-6 Reaktion des Oxiranrings des DGEBA mit einer benachbarten Hydroxylgruppe unter der Bildung einer Ethergruppe und einer Hydroxylgruppe. Durch diese Reaktion entsteht eine zweite Art von Netzwerkknoten.

Damit im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen die Reproduzierbarkeit der Klebstoffherstellung gewährleistet ist, erfolgt die Präparation nach einer von uns ausgearbeiteten Herstellungsvorschrift. Das gewählte Mischungsverhältnis von DGEBA zu DETA beträgt 100 : 14 Masseteile und wurde im Rahmen eines früheren Forschungsprojekts [119] derart optimiert, daß für Aluminium-Klebungen mit dem gewählten Epoxidsystem sich die höchsten Zugscherfestigkeiten ergaben und zudem

das Bruchbild ein grenzflächennahes kohäsives Versagen aufwies. Aus einfachen stöchiometrischen Berechnungen unter Beachtung der oben beschriebenen möglichen Reaktionsmechanismen geht folgendes hervor [119]: Das vorgegebene Mischungsverhältnis DGEBA : DETA = 100 : 14 Masseteile ist unterstöchiometrisch in Bezug auf die Reaktion von Epoxidgruppen mit den H-Atomen der primären Amingruppen. Das stöchiometrische Verhältnis müßte für diesen Fall DGEBA : DETA = 100 : 30,29 Masseteile betragen. Für den Umsatz der Epoxidgruppen mit sämtlichen H-Atomen aller primären und sekundären Amine ergibt sich als stöchiometrisches Verhältnis DGEBA : DETA = 100 : 12,12 Masseteile. Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß für das vorgegebene Mischungsverhältnis DGEBA : DETA = 100 : 14 bereits vor vollständiger Umsetzung der primären und der sekundären Amingruppen alle Oxiranringe des Epoxids verbraucht werden würden. Mit dem verwendeten Mischungsverhältnis liegt demzufolge ein Überschuß an DETA vor, mit dem der vollständige Umsatz aller Epoxidgruppen theoretisch möglich ist.²⁷⁾

Vorschrift zur Herstellung des Epoxid-Klebstoffs aus DGEBA und DETA:

Zwei Gramm DGEBA werden in einem Laborgläschen auf einer regelbaren Heizplatte mit Magnetrührer auf eine Proben temperatur von 55 °C erwärmt, bis sich eine niedrigviskose, klare Schmelze einstellt. Um eine gleichmäßige Temperatur des DGEBA zu erreichen, wird die Einwaage mindestens fünf Minuten mit einem sternförmigen Magnetrührer ständig durchmischt. Dies stellt sicher, daß die bei Raumtemperatur gebildeten Kristallite aufgeschmolzen sind und eine homogene niedrigviskose Schmelze vorliegt. Dem schmelzflüssigen DGEBA wird dann unter ständigem Rühren bei 55 °C die Menge DETA von 0,28 g (entsprechend des Mischungsverhältnisses DGEBA : DETA = 100 : 14 Masseteile) zupipettiert. Die Komponenten werden für exakt fünf Minuten. (ab dem Zeitpunkt der Zugabe des DETA gerechnet) bei 55 °C vermischt, was eine bestmögliche Homogenisierung der Harz-Härter-Mischung garantiert und die Reproduzierbarkeit des Ausgangszustandes sicherstellt. Nach dem fünfminütigen Mischen wird das Laborgläschen von der Heizplatte des Magnetrührers genommen und im Wasserbad für 30 Sekunden unter fortlaufendem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion zu reduzieren. Das Durchmischen des Ansatzes während des Abkühlens gewährleistet eine gleichmäßige Abführung der Reaktionswärme. Danach kann die Untersuchung des jeweils frisch präparierten EP-Klebstoffs an geeigneten Proben geometrien (s. Abschnitt 4.2) erfolgen. Die Probenpräparation vollzieht sich dabei meist innerhalb von fünf Minuten, damit der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur so vollständig wie möglich charakterisiert werden kann.

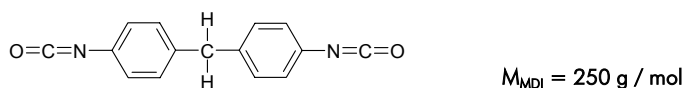
²⁷⁾ Die Reaktion des Oxiranrings mit den OH-Gruppen braucht nicht berücksichtigt zu werden, da diese bei Raumtemperatur nicht abläuft (s. oben).

4.1.2 Das Polyurethansystem

Das Polyurethansystem setzt sich aus einem modifizierten 4,4'-Methyldiphenyl-diisocyanat (modifiziertes 4,4'-MDI) und aus einem Gemisch zweier multifunktionaler Polypropylenetherpolyole zusammen. In Anlehnung an die Bezeichnung reaktiver Klebstoffsysteme stellt das modifizierte 4,4'-MDI den Härter und das Polyol-Gemisch das Harz dar.

Der **Härter**, der unter der Firmenbezeichnung **Desmodur CD (modifiziertes 4,4'-MDI)** von der Bayer AG vertrieben wird, zählt zu den wichtigsten technisch eingesetzten Härterkomponenten von Polyurethansystemen. Desmodur CD ist ein Isocyanatgemisch aus 88,9 mol-% 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (4,4'-MDI) und 11,1 mol-% Triisocyanat (s. Abb. 4-7).

4,4'-MDI (Diphenylmethan 4,4'-diisocyanat):



Triisocyanat (Uretonimin aus Carbodiimid und 4,4'-MDI gebildet):

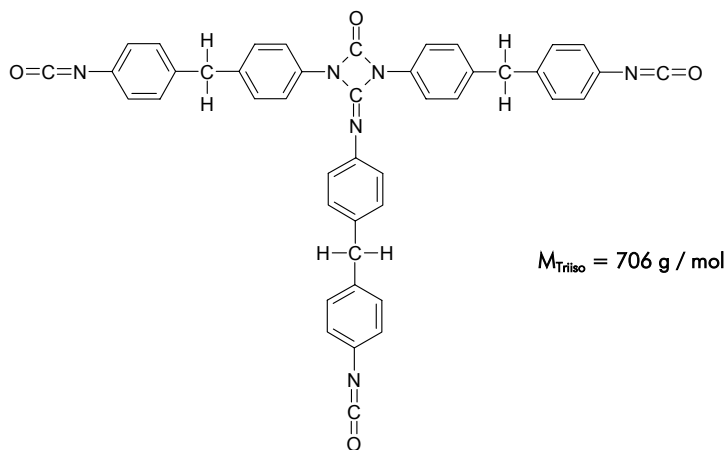


Abb. 4-7: Chemische Strukturformeln der Moleküle Diphenylmethan 4,4'-diisocyanat und Triisocyanat, die in der **Härterkomponente Desmodur CD** des Polyurethansystems enthalten sind.

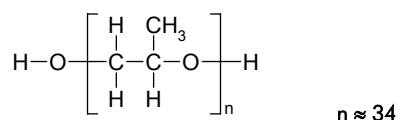
Reines 4,4'-MDI ist bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff. Zur Vermeidung der Kristallisation wird daher ein gewisser Anteil des 4,4'-MDI katalytisch mit sich selbst umgesetzt, wodurch eine instabile Carbodiimid-Verbindung²⁸⁾ entsteht, die ihrerseits mit überschüssigem MDI vollständig zu einer Uretonimin-Verbindung – dem Triisocyanat – cycloadiert (s. Anhang 7.3). Die Modifikation des reinen 4,4'-MDI mit dem Triisocyanat führt dazu, daß Desmodur CD bei Raumtemperatur eine

²⁸⁾ Die Modifizierung des reinen 4,4'-MDI über die instabile CarboDiimid-Verbindung ist verantwortlich für das Kürzel CD in Desmodur CD.

niedrigviskose gelbliche Flüssigkeit ist. Die Viskosität η beträgt bei 25 °C: $\eta = 35 \pm 15 \text{ mPa s}$, die Dichte ρ liegt bei: $\rho(25^\circ\text{C}) = 1,22 \text{ g/cm}^3$, die mittlere molare Masse bei: $M = 300,52 \text{ g/mol}$ und die Funktionalität f_{NCO} bezüglich der vorhandenen Isocyanatgruppen beträgt: $f_{\text{NCO}} = 2,11$ [120].

Das **Harz** des Polyurethansystems stellt eine Mischung aus einem **di- und trifunktionellen Polypropylenetherpolyol** dar (s. Abb. 4-8). Beide werden von der Bayer AG hergestellt und unter der Bezeichnung Desmophen 2060BD (lineares Polypropylenetherdiol) bzw. Desmophen 1380BT (trifunktionelles Polypropylenetherpolyol) vertrieben. Das **Diol**²⁹⁾ (**Desmophen 2060BD**) besitzt eine mittlere Molmasse von 2000 g/mol und ist eine bei Raumtemperatur niedrigviskose Flüssigkeit (Viskosität bei 25 °C = $310 \pm 25 \text{ mPa s}$) mit einer Dichte von $0,998 \text{ g/cm}^3$. Die Funktionalität f_{OH} bezüglich der Hydroxylgruppe beträgt $f_{\text{OH}} = 2$ und die zugehörige Hydroxylzahl liegt bei $56 \pm 2 \text{ mg(KOH)/g}$. Der Wassergehalt ist $< 0,05 \text{ Gew.-%}$ [121]. Das **Triol**²⁹⁾ (**Desmophen 1380BT**) besitzt eine mittlere Molmasse von 444 g/mol und ist wie das Diol eine niedrigviskose, klare Flüssigkeit mit einer Dichte von $1,03 \text{ g/cm}^3$ und einer Viskosität bei 25 °C von $600 \pm 50 \text{ mPa s}$. Es zeichnet sich durch eine Funktionalität $f_{\text{OH}} = 3$, einer zugehörigen Hydroxylzahl von $385 \pm 15 \text{ mg(KOH)/g}$ und einem Wassergehalt $< 0,1 \text{ Gew.-%}$ aus [122].

Diol: difunktionelles Polypropylenetherpolyol



Triol: trifunktionelles Polypropylenetherpolyol

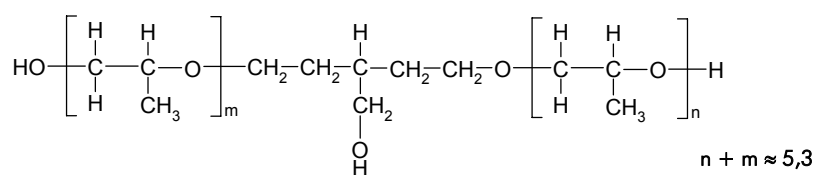


Abb. 4-8: Chemische Strukturformeln des di- und trifunktionellen Polypropylenetherpolyols, die in der **Harzmischung** des Polyurethansystems enthalten sind.

Die **Mischung aus Triol und Diol** ist für unser Polyurethansystem so eingestellt worden, daß nach der Vernetzung mit obigem Härter (Desmodur CD) ein elastomeres Polymer erhalten wird, dessen Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb Raumtemperatur liegt und das andererseits eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit in geschlossenen

²⁹⁾ Diol bzw. Triol werden als Kurzbezeichnungen für die hier eingesetzten Harzkomponenten Desmophen 2060BD bzw. Desmophen 1380BT verwendet und sind auf die vorliegende Anzahl an funktionellen OH-Gruppen in den Komponenten zurückzuführen.

PU-Metall-Klebung ermöglicht [123]. Hieraus resultiert ein Mischungsverhältnis von 80 mol-% Triol und 20 mol-% Diol bezüglich der funktionellen OH-Gruppen der Harzkomponenten.

Die Polymerisation (Härtung) des verwendeten Polyurethanklebstoffs beruht allgemein auf der Polyaddition zwischen den primären und sekundären Alkoholen des Harzes und den Isocyanatgruppen des Härter unter Bildung einer Urethangruppe (s. Abb. 4-9) ³⁰⁾.

Die Reaktion der Isocyanatgruppen des 4,4'-MDI mit dem primären und sekundären Alkohol des Diols führt im verwendeten PU-System zum Aufbau linearer Polymerketten (s. Abb. 4-9), während die Reaktion mit den Alkoholen des Triols zur Verzweigung der entstehenden Polymerketten führt (s. Abb. 4-10). Ebenfalls resultieren durch den Einbau des Triisocyanats in die Polymerketten weitere Verzweigungspunkte im Polymer (s. Abb. 4-11). Das Weiterwachsen der Makromoleküle und der Zusammenschluß mit bereits verzweigten Makromolekülen führen unter der Ausbildung von Netzwerkknoten ³¹⁾ damit zum Aufbau eines dreidimensionalen Polymernetzwerkes. Das verhältnismäßig langkettige Diol des Harzes sowie der geringe Gehalt an Triisocyanat im Härter des Polyurethans führen im Unterschied zum Epoxidsystem, welches sich durch vergleichsweise kurzkettige Harz- und Härtermoleküle hoher Funktionalität auszeichnet, zu einem deutlich weitmaschigeren Polymernetzwerk und verleihen damit dem Polyurethansystem seine elastomeren Eigenschaften.

³⁰⁾ Ganz allgemein beruht die Reaktion von Polyurethanen auf der Additionsreaktion der Isocyanat (NCO)-gruppe mit multifunktionellen, nucleophilen Reaktionspartnern, für die einerseits OH-gruppenhaltige und andererseits NH-gruppenhaltige Verbindungen in Betracht kommen. Zu den OH-gruppenhaltigen Verbindungen gehören Substanzen, die primäre und sekundäre Alkohole, wie in unserem Fall, sowie Phenole enthalten und unter Bildung einer Urethan-Gruppe polymerisieren. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Reaktion der NCO-Gruppe mit Wasser unter der Bildung einer Harnstoffgruppe, welche insbesondere bei der Polymerisation von PU-Schäumen genutzt wird, da neben der Entstehung von Harnstoff insitu CO₂ produziert wird und damit zum Aufschäumen des Systems genutzt werden kann. Bei den NH-gruppenhaltigen Verbindungen spielen die Substanzen mit primären und sekundären Aminen die entscheidende Rolle. Sie können unter Bildung einer Harnstoffgruppe mit der NCO-Gruppe reagieren und damit das Polymer aufbauen. Allgemein reagieren die Amine wegen ihrer größeren Nucleophilie energischer als die Alkohole und Phenole [124,125].

³¹⁾ Verzweigungspunkte in Makromolekülen werden durch den Zusammenschluß mehrerer verzweigter Moleküle zum Netzwerkknoten.

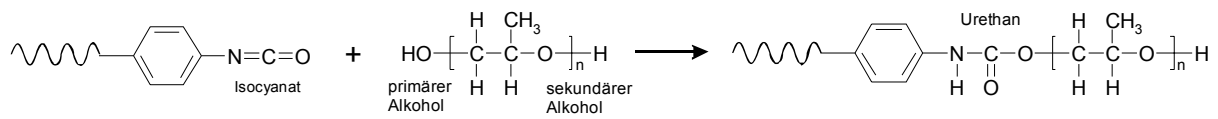


Abb. 4-9: Reaktion der Isocyanatgruppe des 4,4'-MDI mit der primären Alkoholgruppe des Diols unter der Bildung einer Urethangruppe, dieser Reaktionsschritt führt primär zur Kettenverlängerung; analog verläuft die Reaktion mit der sekundären Alkoholgruppe des Diols

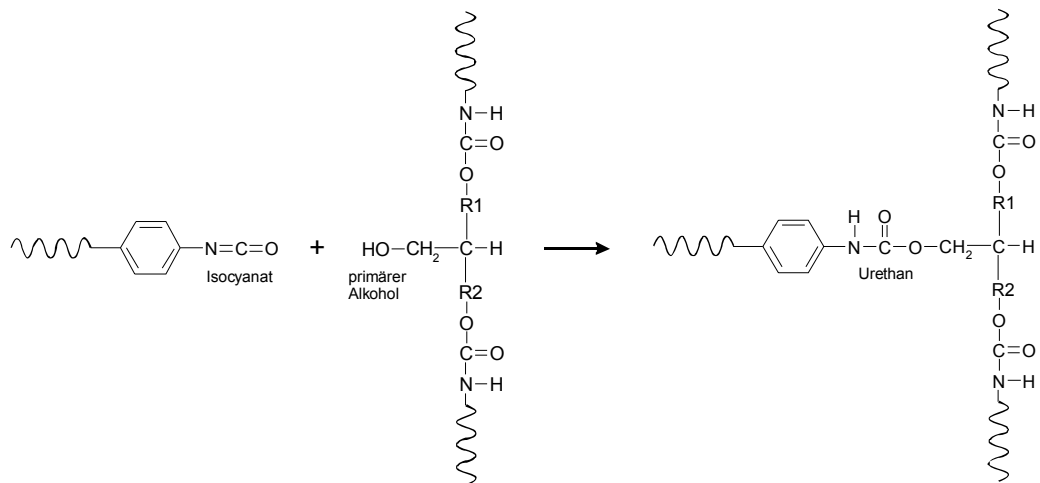


Abb. 4-10: Reaktion der Isocyanatgruppe des 4,4'-MDI mit der primären Alkoholgruppe des bereits in eine Polymerkette eingebauten Triols unter der Bildung einer Urethangruppe. Durch diese Reaktion entsteht eine erste Art von Netzwerkknoten.

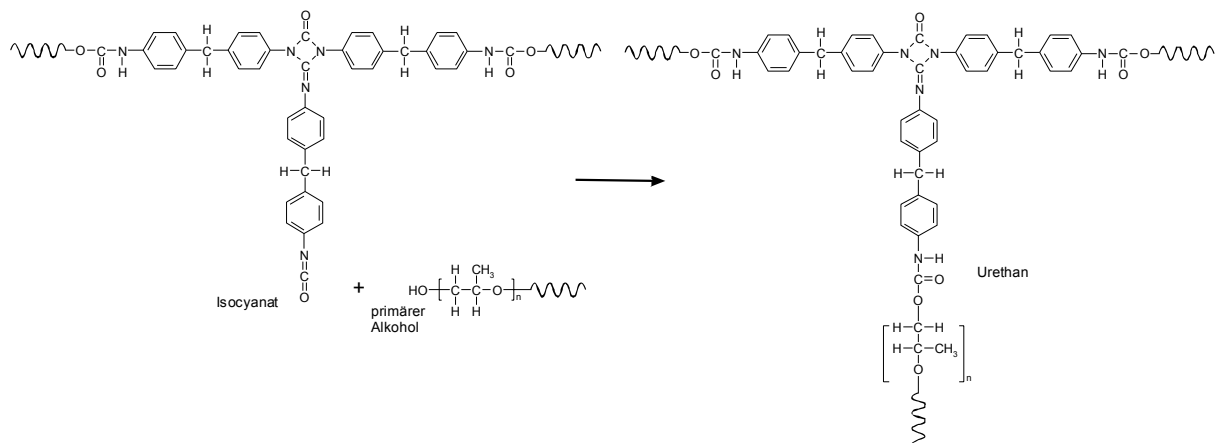


Abb. 4-11: Reaktion der Isocyanatgruppe des Triisocyanats mit der primären Alkoholgruppe des Diols unter der Bildung einer Urethangruppe. Durch diese Reaktion entsteht eine zweite Art von Netzwerkknoten.

Für die angestrebten Untersuchungen wird der Polyurethanklebstoff nach einer von uns erprobten Vorschrift präpariert, um die Reproduzierbarkeit des Ausgangsreaktionsgemisches für die einzelnen Untersuchungsvorhaben sicherzustellen. Das Mischungsverhältnis von Harz und Härter wurde bezüglich der funktionellen Gruppen stöchiometrisch eingestellt, d. h. $\text{NCO}_{\text{Härter}} : \text{OH}_{\text{Harz}} = 1:1$ (mit $\text{OH}_{\text{Triol}} : \text{OH}_{\text{Diol}} = 80 : 20$).

Vorschrift zur Herstellung des Polyurethan-Klebstoffs:

Zwei Gramm der Polyolabmischung³²⁾ werden in ein Laborgläschen bei Raumtemperatur ($T = 25^\circ\text{C}$) vorgelegt und auf einen Magnetrührer gestellt. Unter ständigem Rühren bei $f_{\text{Rührer}} \approx 2 \text{ Hz}$ wird dem Harz entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis ($\text{NCO}_{\text{Härter}} : \text{OH}_{\text{Harz}} = 1:1$) 0,895 g des Härters zugegeben. Harz und Härter werden dann für 15 Minuten bei Raumtemperatur miteinander gemischt, bevor der Klebstoff in die entsprechende Probengeometrie appliziert werden kann. Die Präparation des Klebstoffs sowie die nachfolgenden Untersuchungen müssen unter Schutzatmosphäre erfolgen, um die Gefahr des Zutritts von Feuchte bzw. Wasser zu unterbinden. Wasser, beispielsweise aus der feuchten Laboratmosphäre, würde mit dem Isocyanat des Härters unter Bildung von symmetrischem Harnstoff und CO_2 reagieren und würde damit unweigerlich den eigentlichen Vernetzungsprozeß zwischen Harz und Härter negativ beeinträchtigen. Damit würde nicht nur das eingestellte Mischungsverhältnis verfälscht werden, sondern es besteht auch die Gefahr einer Blasenbildung im Klebstoff aufgrund der insitu ablaufenden CO_2 -Produktion beim Umsatz mit Wasser. Damit wäre eine Interpretation des Vernetzungsprozesses sowie der Deutung der erzeugten Netzwerkzustände aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse unmöglich.

³²⁾ Für die angestrebten Untersuchungen wurde vorab eine ausreichende Menge der Polyolmischung aus 80 mol-% Triol und 20 mol-% Diol angesetzt und diente als Vorrat für die Klebstoffpräparation.

4.2 Probengeometrie

Zur Untersuchung der molekularen Dynamik der reaktiven Klebstoffsysteme bedarf es einer angepaßten Probengeometrie, die es erlaubt, einerseits die Vernetzungsreaktion der im Ausgangszustand flüssigen Reaktionsklebstoffe zu verfolgen und andererseits das erzeugte Klebstoffnetzwerk in seinen thermischen Eigenschaften zu charakterisieren. Ebenfalls muß die Probenkonstruktion derart gestaltet sein, daß die Klebstoffdicke variiert werden kann und gleichzeitig sich der Einfluß verschiedener Substratmaterialien auf die Netzerkennung der Klebstoffe untersuchen läßt. Wir setzen daher sowohl für die Untersuchungen am Bulk (s. Abschnitt 4.3) als auch zur Untersuchung des Substrateinflusses an Proben abnehmender Klebstoffdicke (s. Abschnitt 4.4) eigens konstruierte „**Kondensator-Sandwichproben**“ ein (s. Abb. 4-12) [126].

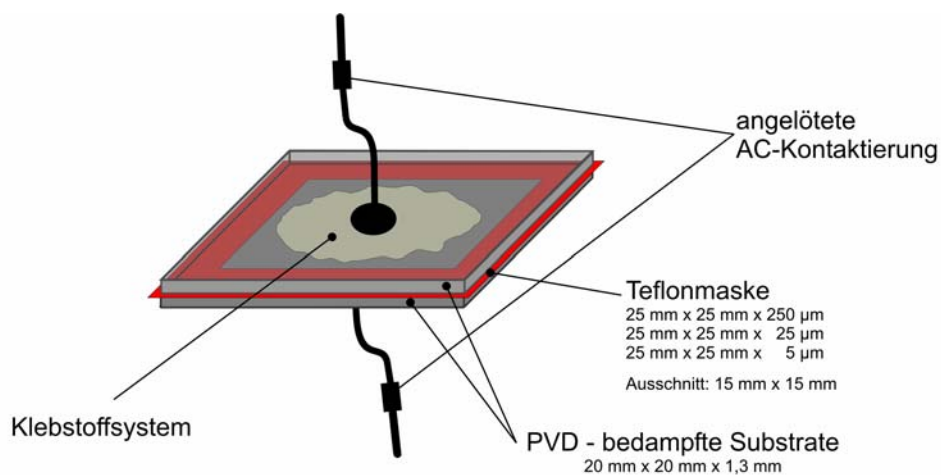


Abb. 4-12: Kondensator-Sandwichprobe zur Untersuchung der molekularen Dynamik der reaktiven Klebstoffsysteme in Bulk und dünnen Schichten

Die Kondensator-Sandwichproben werden aus zwei PVD-bedampften Metallsubstraten, die gleichzeitig als Elektroden dienen, mit Hilfe des flüssigen Klebstoffs sandwichartig gefügt. Hierzu wird auf ein Substrat eine definierte Menge des jeweils frisch präparierten Klebstoffs (s. Präparationsvorschriften in Abschnitt 4.1) aufgebracht und anschließend mit dem zweiten Substrat abgedeckt. Das **Einstellen der Klebfilmdicke** erfolgt über das Einlegen einer Teflonmaske definierter Dicke³³⁾ (250 µm, 25 µm und 5 µm). Um eine gleichmäßige Klebstoffverteilung zwischen den Substraten zu erhalten, wird das Decks substrat bei den 250 µm und 25 µm dicken Filmen mit einem

³³⁾ Weil das zu untersuchende Klebstoffsystem zu Beginn der Reaktion eine sehr niedrige Viskosität aufweist, muß ein Spacer verwendet werden, der die Fixierung der Schichtdicke festlegt und einen Kurzschluß durch Ansaugen der Deckelektrode infolge von Kapillarkräften vermeidet. Teflon zeigt keine dielektrischen Verluste im untersuchten Frequenzbereich und ist daher als Spacermaterial unbedenklich einsetzbar.

50 g-Gewicht beschwert, bei den 5 μm -Filmen genügt das Eigengewicht des Decksubstrats. Die **Dosierung der Klebstoffmenge** erfolgt derart, daß bei gegebener Klebfilmstärke ein Spreiten des Klebstoffkleckses nur in der Mitte der Probe stattfinden kann und somit ein Vermengen mit dem Teflonspace unterbleibt (30 μl für die 250 μm Klebstofffilme, 3 μl für die 25 μm Filme und 0,6 μl für die 5 μm -Filme). Zur **Konstruktion der Sandwichproben**, insbesondere der 5 μm dünnen Schichten, bedarf es geeigneter, d. h. ausreichend glatter und ebener sowie gut leitfähiger Metallelektroden. Hierzu werden handelsübliche Computerfestplatten verwendet, die sich durch eine sehr geringe Rauigkeit bei hoher Ebenheit und Steifigkeit auszeichnen.³⁴⁾ Da die Geometrie der dielektrischen Meßzelle gewisse Forderungen an die Abmessungen der Elektroden stellt, müssen die Festplatten in quadratische Stücke gesägt werden. Die entstehenden Schnittkanten werden dann sorgfältig entgratet und poliert. Trotz aller Sorgfalt führen diese Vorgänge zu einem unvermeidbaren Aufrauen und Zerklüften der Kantenbereiche und im schlimmsten Falle zu einem gewissen Verzug gegenüber den zuvor glatten, ebenen Festplatten. Hieraus resultiert die Gefahr, daß die Substrate vereinzelt, metallische Spitzen besitzen können, die bei der Präparation der Kondensatorprobe zum Kurzschluß führen. Es hat sich gezeigt, daß die Präparation 5 μm dünner Klebdicken eine untere Grenze für die Präparation der Kondensator-Sandwichproben darstellt, da selbst bei dieser Schichtdicke der Ausschuß von Proben mit vorhandenem Kurzschluß sehr hoch ist. Der alternative Ansatz, metallische Aufdampfschichten als Elektroden zu verwenden und damit in der Schichtdicke unter 5 μm zu gelangen, scheitert an der Forderung, die Vernetzungsreaktion der Klebstoffe zu beobachten, denn zu Beginn der Reaktion besitzen die Klebstoffe eine niedrige Viskosität, was eine Bedampfung einer definierten Elektrode erschwert. Zudem würde der Vorgang der Bedampfung so viel Zeit in Anspruch nehmen, daß ein wesentlicher Teil der Reaktion bereits abgeschlossen wäre. Hinzu kommt, daß die Metallatome in den Klebstofffilm eindiffundieren können und dadurch die Vernetzungsreaktion in unerwünschter Weise beeinflussen könnten. Zur **Untersuchung des Substrateinflusses** auf die Ausbildung des Klebstoffnetzwerks werden die Elektroden mit verschiedenen Metallen bedampft (Al, Cu, Au). Aluminium bzw. Kupfer wurden aufgrund ihrer hohen Relevanz als Substratmaterial in technischen Klebverbindungen, wie beispielsweise im Flugzeug- und Automobilbau sowie der Elektrotechnik, gewählt. Da Aluminium und Kupfer durch eine native Oxidschicht bedeckt sind, wurde zur Untersuchung des Klebstoffverhaltens gegenüber der „oxidfreien“ Oberfläche Gold in die Untersuchungen aufgenommen.

³⁴⁾ Topographie und Rauigkeit der Oberflächen wurden mit Weißlichtinterferometrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Anhang 7.4 zusammengestellt. Das Grundmaterial der Festplatten besteht aus einer Aluminiumlegierung die eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zur Übertragung des elektrischen Feldes aufweist.

Mit dem Einbau der Probe in die dielektrische Meßzelle (s. Abb. 4-13) kann diese unter Schutzgas temperiert werden (s. Abschnitt 3.3.4: Quatro-Cryosystem) und die dielektrische Funktion gemäß Abschnitt 3.3.3 bestimmt werden.

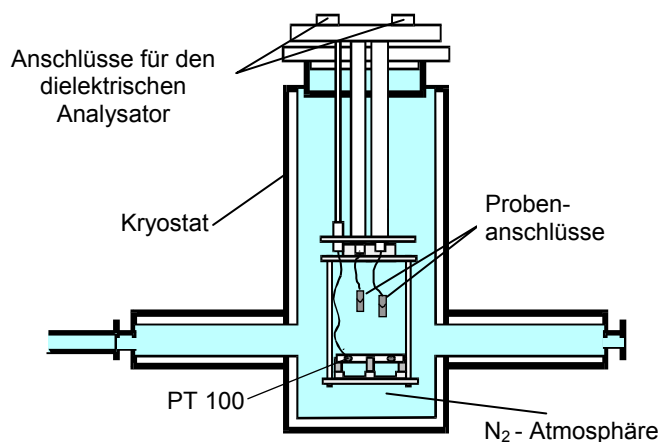


Abb. 4-13: Dielektrische Meßzelle zur Temperierung der Kondensator-Sandwichprobe unter Schutzgas; zur Untersuchung der molekularen Dynamik reaktiver Klebstoffsysteme im Bulk und in dünnen Schichten [103].

4.3 Molekulare Dynamik der Klebstoffsysteme im Bulk

Die Untersuchung der molekularen Dynamik im Bulk umfaßt für beide Klebstoffsysteme sowohl die Vernetzungsreaktion der Klebstoffsysteme bei Raumtemperatur als auch die Charakterisierung der ausgebildeten Netzwerkzustände. Auf diesem Wege läßt sich einerseits die Dynamik der Reaktivsysteme während der chemischen Reaktion zeitlich verfolgen und damit die strukturellen Änderungen in den polymerisierenden Klebstoffen abbilden. Andererseits erlaubt die temperaturabhängige Charakterisierung, die Dynamik in den ausgebildeten Netzwerken zu analysieren. Darüber hinaus werden die Auswirkungen einer Nachvernetzung der Klebstoffsysteme auf die molekulare Dynamik untersucht sowie die Unterschiede der nachvernetzten gegenüber den RT-vernetzten Netzwerkzuständen herausgearbeitet.

4.3.1 Ausbildung der molekularen Dynamik während der Vernetzung

Die Ausbildung der molekularen Dynamik des Epoxid- bzw. Polyurethan-Systems wird bei Raumtemperatur (23 °C) über einen Zeitraum von 48 h bzw. 72 h dielektrisch studiert. Die Untersuchung erfolgt jeweils an frisch präparierten Kondensator-Sandwich-Proben (s. Abschnitt 4.2) mit einer Klebstoffdicke von 250 μm . Die verwendeten Substrate sind mit Gold bedampft. Die Vernetzungsreaktion kann dielektrisch derart abgebildet werden, daß über einen Zeitraum von 48 h bzw. 72 h unter isothermen Bedingungen (23 °C) alle 300 s ein Frequenzscan von 10^0 Hz bis $3 \cdot 10^6$ Hz

durchgeführt wird. Jeder Frequenzscan repräsentiert zu dem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion³⁵⁾ dann die momentane Struktur und Dynamik im Klebstoff.³⁶⁾ Zu Beginn der Reaktion befinden sich die Klebstoffsysteme in einem niedrigviskosen flüssigen Zustand, der durch eine hohe molekulare Beweglichkeit der Ausgangskomponenten Harz und Härter gekennzeichnet ist. Mit fortschreitender Reaktion zwischen Harz und Härter kommt es im System zur Ausbildung makromolekularer Einheiten (Oligomere), die im weiteren Verlauf der Reaktion durch den Einbau der monomeren Ausgangskomponenten sowie bereits gebildeter Oligomere weiterwachsen. Die Struktur der Makromoleküle kann dabei, je nach Funktionalität der Monomere, linear oder verzweigt sein. Durch das Weiterwachsen und den Zusammenschluß der Oligomere kommt es nach und nach zum Aufbau des polymeren Netzwerkes. Die molekulare Beweglichkeit des Reaktionsgemisches und des sich aufbauenden Netzwerkes ist dabei von der momentan vorliegenden chemischen Struktur abhängig. Mit fortschreitender Reaktion und steigender Vernetzungsdichte sinken sowohl die kooperative als auch die lokale Beweglichkeit in den Systemen. Verantwortlich dafür sind die zunehmende sterische Behinderung sowie die zunehmenden inter- und intramolekular wirkenden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen aufgrund des Kettenwachstums und aufgrund der Bildung von Verzweigungen und Quervernetzungen. Nachfolgend sollen diese Zusammenhänge für das duromere Epoxidsystem und das elastomere Polyurethansystem dielektrisch erfaßt und erörtert werden.

4.3.1.1 RT-Vernetzung des Epoxidsystems

Die Vernetzungsreaktion des Epoxidsystems³⁷⁾ im Bulk wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 48 h dielektrisch beobachtet. Abb. 4-14 zeigt das dielektrische Verhalten des Epoxids über den Zeitbereich, in dem signifikante zeitliche Veränderungen zu beobachten sind. Die Beiträge, die das dielektrische Verhalten in $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ und $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ während der Vernetzungsreaktion bestimmen, sind dabei zeitlich von unterschiedlich starker Dominanz.

³⁵⁾ Die Zeit, die zur Präparation der Probe und zur Einstellung der isothermen Meßbedingungen benötigt wird, bevor die erste Datenaufnahme erfolgt, wird sekundengenau gestoppt und bei der Auswertung für die wahre Vernetzungszeit berücksichtigt, d. h. zum jeweiligen Meßzeitpunkt hinzuaddiert.

³⁶⁾ Die Aufnahme der einzelnen Frequenzpunkte (38) innerhalb eines Frequenzscans beansprucht eine gewisse Zeit (140 s) in der die Vernetzungsreaktion weiterläuft. Da die Zeit zur Aufnahme der Frequenzpunkte in einem Scan im Vergleich zur ablaufenden Reaktionsgeschwindigkeit und damit den strukturellen Veränderungen des Klebstoffs klein ist, kann der zeitliche Versatz zwischen der Aufnahme der einzelnen Frequenzpunkte als vernachlässigbar klein angesehen werden. Demnach bildet ein Frequenzscan den momentanen Strukturzustand zu einem Zeitpunkt ab.

³⁷⁾ Das Epoxidsystem wird im folgenden als Epoxid bezeichnet.

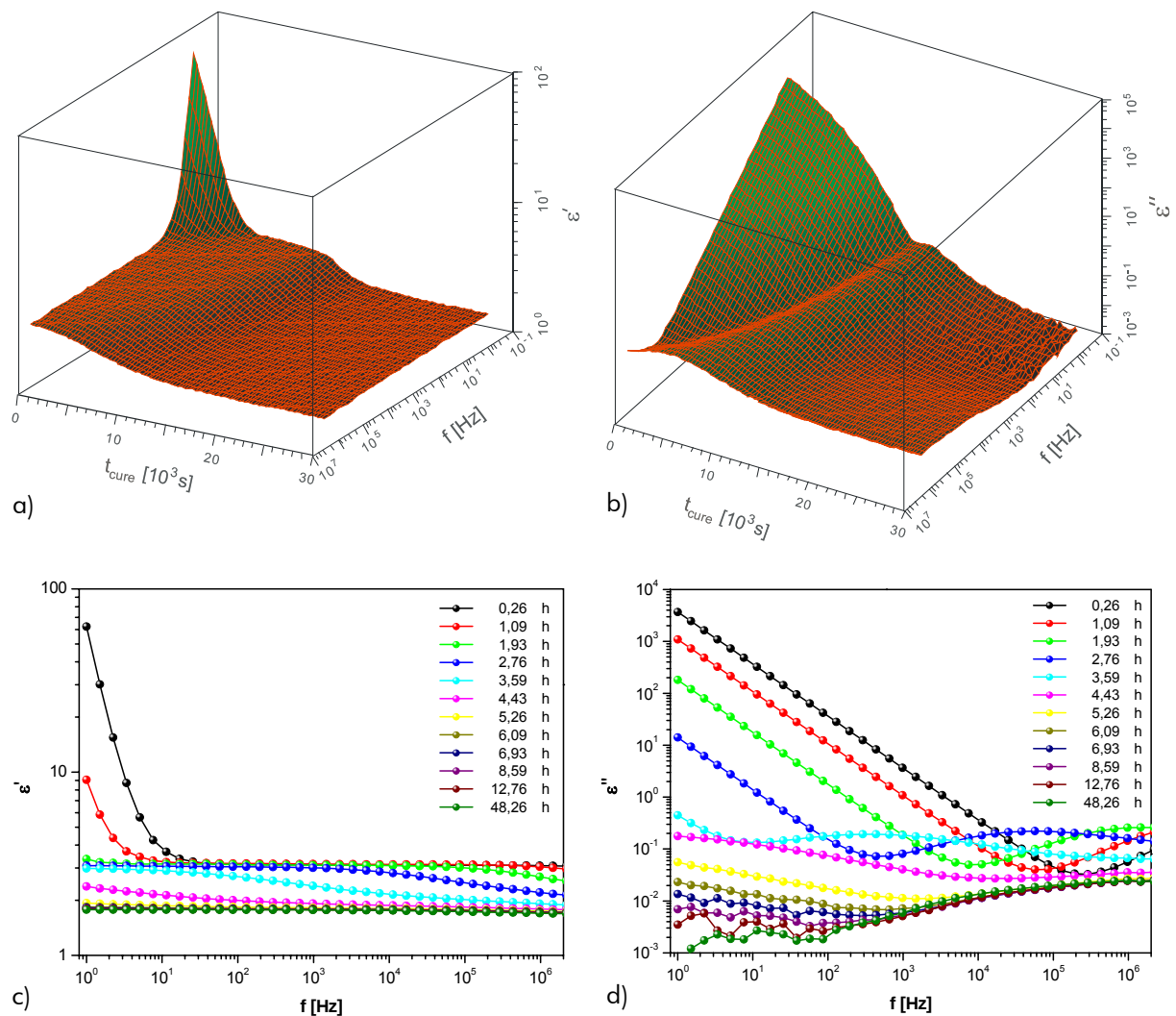


Abb. 4-14: Dielektrisches Verhalten des Epoxidsystems (DGEBA + DETA) während der Vernetzungsreaktion bei RT, Epoxiddicke: 250 μm:
 a) + b) geben das Verhalten von $\epsilon'(f, t_{\text{cure}})$ bzw. $\epsilon''(f, t_{\text{cure}})$ in der 3D-Perspektive,
 c) + d) ausgewählte isochrone $\epsilon'(f)$ - bzw. $\epsilon''(f)$ -Frequenzspektren in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit t_{cure} wieder.

Zu Beginn der Vernetzungsreaktion prägen Elektrodenpolarisation und DC-Leitfähigkeit das dielektrische Verhalten. Die Elektrodenpolarisation führt zu dem signifikanten Ansteigen (ϵ' -Wert $\gg 3$) von $\epsilon'(f)$ im niederfrequenten Bereich ($f < 1$ Hz). Sie klingt im Verlaufe der Reaktion allerdings relativ schnell ab, während die DC-Leitfähigkeit die Elektrodenpolarisation in $\epsilon''(f)$ zeitlich überlagert und den weitgehend linearen Anstieg von $\log \epsilon''$ vs. $\log f$ mit abnehmender Frequenz verursacht. Die DC-Leitfähigkeit dominiert $\epsilon''(f)$ zu Beginn der Vernetzungsreaktion fast vollständig, nimmt aber mit zunehmender Reaktionszeit kontinuierlich ab. Für mittlere Reaktionszeiten bestimmt die α -Relaxation das dielektrische Verhalten über den gesamten Frequenzbereich. Sie äußert sich in Form eines ausgeprägten Relaxationspeaks in $\epsilon''(f)$, begleitet von einem stufenförmigen Verlauf in $\epsilon'(f)$. Typisch für die α -Relaxation ist die

Verlagerung des Relaxationspeaks mit ansteigender Vernetzungszeit zu niedrigen Frequenzen. Nach deutlich fortgeschrittener Vernetzungszeit zeigt sich bei mittleren bis hohen Frequenzen noch ein schulterartiger Anstieg von $\varepsilon''(f)$, der – nach den Ergebnissen der Charakterisierung des RT-vernetzten Epoxids (s. Abschnitt 4.3.2.1) – zur niederfrequenten Flanke des Nebenrelaxationsgebietes gehört.

Da die dielektrischen Beiträge unmittelbar an die molekulare Dynamik im System gebunden sind, ermöglicht die quantitative Auswertung der Beiträge die dynamischen Veränderungen der Struktur im Laufe der Vernetzungsreaktion abzubilden. Die Auswertung konzentriert sich auf das zeitabhängige Verhalten der DC-Leitfähigkeit sowie auf das Verhalten der mittleren Relaxationszeiten von α - und Nebenrelaxation während der Vernetzungsreaktion des Epoxids.³⁸⁾ Über das zeitabhängige Verhalten der DC-Leitfähigkeit kann somit der Einfluß der Vernetzungsreaktion auf das Bewegungsvermögen der ionischen/elektronischen Ladungsträger im Epoxid verfolgt werden, während der zeitliche Verlauf der mittleren Relaxationszeiten von α - und Nebenrelaxation den Einfluß auf das Bewegungsvermögen kooperativer und lokaler Dipolbewegungen abbildet. Das Bewegungsvermögen (Dynamik) ist an die momentane Struktur des Systems gekoppelt, die von der chemischen Reaktion zwischen Harz und Härter bestimmt wird. Damit geben DC-Leitfähigkeit und die mittleren Relaxationszeiten der Relaxationsgebiete zu jedem Zeitpunkt der Reaktion ein Abbild von der momentan herrschenden Dynamik der Struktur und erlauben es, die Vernetzungsreaktion zu beschreiben.

Die DC-Leitfähigkeit sowie die mittleren Relaxationszeiten werden aus den isochronen 2D-Frequenzspektren $\varepsilon''(f)|_{t_{\text{cure}} = \text{const}}$ (s. Abb. 4-14d) für jeden Vernetzungszeitpunkt t_{cure} ermittelt. Hierzu werden die 2D-Frequenzspektren entsprechend der auftretenden

³⁸⁾ Ansätze, aus dem reaktionszeitabhängigen Verhalten der Elektrodenpolarisation die Vernetzungsreaktion zu beschreiben, scheitern derzeit noch an dem Defizit geeigneter Beschreibungsmodelle. Zudem ist die Elektrodenpolarisation nur für kurze Zeiten am unteren Randbereich des Spektrums zu detektieren, was selbst bei vorhandenen Beschreibungsmodellen keine gesicherte Quantifizierung erlauben würde. Daß sich die Auswertung der Relaxationsgebiete auf die mittlere Relaxationszeit beschränkt, beruht darauf, daß sie über Fitprozeduren passender Modellfunktionen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können und als Maß für die Beweglichkeit der Dipolorientierungsvorgänge den Zugang zur Moleküldynamik bilden. Die Fits liefern dabei natürlich auch die zugehörigen Werte, die die Form und die Relaxationsstärke der Relaxationsgebiete charakterisieren. Allerdings kann aus dem reaktionszeitabhängigen Verhalten der Formparameter nicht auf die Moleküldynamik geschlossen werden. Ähnlich verhält es sich mit der Relaxationsstärke. Grundsätzlich wäre hier die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe geeigneter Modellgleichungen aus der Relaxationsstärke auf die Konzentration der Dipole zu schließen und damit im Verlauf der Vernetzungsreaktion durch mögliche Konzentrationsänderungen den chemischen Reaktionsverlauf zu studieren. Derartige Modellgleichungen sind aber derart stark vereinfacht, daß sie für reaktive Polymersysteme derzeit noch keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern.

dielektrischen Beiträge durch zusammengesetzte Modellfunktionen angefügt.³⁹⁾ Die HN-Funktion wird genutzt um die jeweiligen Relaxationsgebiete von α - und Nebenrelaxation anzunähern. Der Leitfähigkeitsanteil wird über den funktionalen Zusammenhang $\sigma_{DC} = \varepsilon''\varepsilon_0\omega$ angepaßt. (Details zur Spektrenauswertung s. Anhang 7.5)

Der zeitabhängige Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der Relaxationszeiten $\tau_\alpha(t_{cure})$ und $\tau_\beta(t_{cure})$ von α - und Nebenrelaxation während der Reaktion des Epoxids im Bulk sind in Abb. 4-15 a über einen Zeitraum von 48 h dargestellt. Abb. 4-15 b zeigt den Zeitbereich der Reaktion vergrößert, in dem die wesentlichen zeitlichen und damit reaktionsabhängigen Veränderungen der DC-Leitfähigkeit und der α -Relaxationszeit stattfinden.

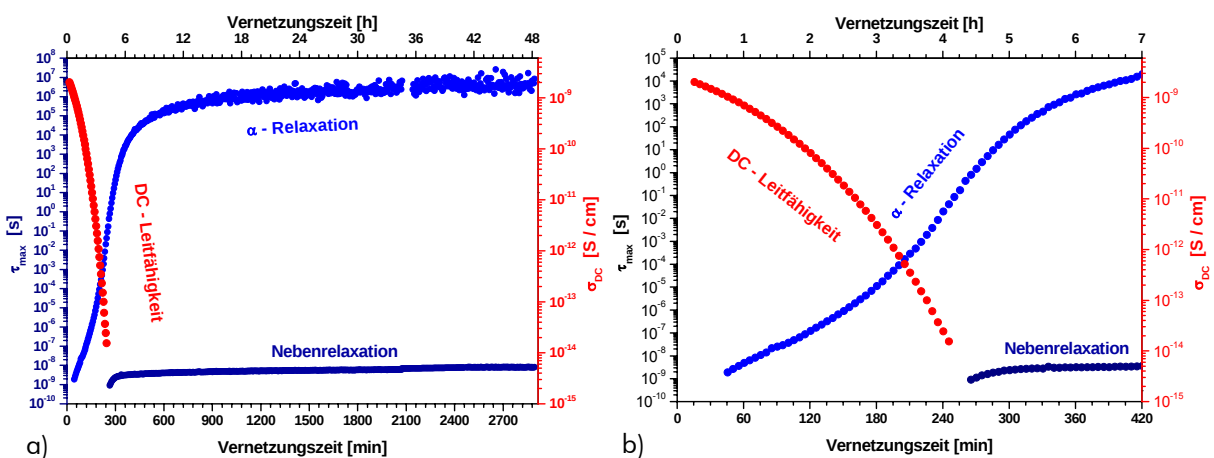


Abb. 4-15: Reaktionszeitabhängiger Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der Relaxationszeiten $\tau_\alpha(t_{cure})$ und $\tau_\beta(t_{cure})$ von α - und Nebenrelaxation im vernetzenden Epoxidsystem (Bulk): a) über einen Zeitraum von 48 h und b) im Zeitbereich, in dem die wesentlichen reaktionsabhängigen Veränderungen ablaufen (Erklärung siehe Text).

Im Laufe der Vernetzungsreaktion nimmt die DC-Leitfähigkeit von einem anfänglichen Wert $\sigma_{DC}(15 \text{ min}) \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ kontinuierlich ab bis nach etwa 250 min ein Wert von $\sigma_{DC}(250 \text{ min}) \approx 10^{-14} \text{ S/cm}$ erreicht wird. Für $t_{cure} > 250 \text{ min}$ ($> 4,2 \text{ h}$) ist der Beitrag der DC-Leitfähigkeit (linearer Anstieg von $\varepsilon''(\omega)$ mit niedrigen Frequenzen, vgl. Abb. 4-14d) im dielektrischen Spektrum ($10^0 \text{ Hz} - 2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$) nicht mehr nachweisbar, so daß im weiteren Verlauf der Vernetzungsreaktion ein weiteres Absinken der DC-Leitfähigkeit bzw. ein mögliches Einpendeln auf einen konstanten Endwert nicht mehr beobachtet werden kann. Simultan zur Abnahme der DC-Leitfähigkeit steigt die α -

³⁹⁾ Die Frequenzbereiche ($< 1 \text{ Hz}$), die zu Beginn der Reaktion mit Elektrodenpolarisation behaftet sind, werden von der Auswertung ausgeschlossen, um sicher zu stellen, daß die Auswertung der DC-Leitfähigkeit nicht durch Überlagerung mit der Elektrodenpolarisation in diesem Frequenzbereich verfälscht wird.

Relaxationszeit von einem Wert $\tau_\alpha(46 \text{ min}) \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ beginnend ⁴⁰⁾ stetig an, ehe sie sich auf ein zeitlich annähernd konstantes Niveau $\tau_\alpha(t > 8 \text{ h}) \approx 4 \cdot 10^{+6} \text{ s}$ einpendelt (s. Abb. 4-15). Der Anstieg der Relaxationszeit erstreckt sich dabei über mehr als 10 Größenordnungen, was charakteristisch für einen α -Relaxationsprozeß ist, d. h. für Dipolorientierungsvorgänge, die unmittelbar an die kooperativen Bewegungen im vernetzenden System gebunden sind. Mit dem Erreichen konstanter α -Relaxationszeiten ist die Relaxationszeit des Nebenrelaxationsgebietes soweit angestiegen, daß sie dielektrisch detektiert werden kann. Seine Relaxationszeiten steigen mit fortschreitender Reaktionszeit nur unmerklich an.

Erklären läßt sich das Verhalten während der RT-Vernetzung wie folgt:

Zu Beginn der Reaktion befindet sich das Klebstoff-System in einem niedrigviskosen flüssigen Zustand, der durch eine hohe molekulare Beweglichkeit der Ausgangskomponenten DGEBA und DETA gekennzeichnet ist. Dies erlaubt eine hohe Mobilität der freien Ladungsträger im System und drückt sich durch die hohe DC-Leitfähigkeit zu Anfang der Reaktion aus. Mit fortschreitender Reaktion zwischen Harz und Härter kommt es im System zur Ausbildung makromolekularer Einheiten (Oligomere), die im weiteren Verlauf der Reaktion durch den Einbau der monomeren Ausgangskomponenten sowie bereits gebildeter Oligomere weiterwachsen. Damit steigt die Viskosität im System und verringert zunehmend die Beweglichkeit der Ladungsträger, die DC-Leitfähigkeit beginnt zu fallen. Durch das Weiterwachsen und den Zusammenschluß der Oligomere kommt es nach und nach zum Aufbau des polymeren Netzwerkes. Infolge dessen sinkt die molekulare Beweglichkeit weiter ab und auch die DC-Leitfähigkeit nimmt weiter ab. Nach ca. 50 min hat die Vernetzungsreaktion zwischen DGEBA und DETA bereits zu einem Netzwerk geführt, dessen Struktur ein kooperatives Bewegungsvermögen aufweist und dessen Dynamik sich in der noch niedrigen α -Relaxationszeit von $\sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ ausdrückt. Mit fortschreitender Reaktion sinkt die Wahrscheinlichkeit kooperativer Bewegungen in dem System, das System beginnt zu verglasen, die kooperativen Bewegungen frieren ein, die α -Relaxationszeit steigt allmählich an und die DC-Leitfähigkeit sinkt weiter. Verantwortlich dafür sind die zunehmende sterische Behinderung sowie die zunehmenden inter- und intramolekular wirkenden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen aufgrund des Kettenwachstums und insbesondere der Bildung von Verzweigungen und Quervernetzungen. Die fortschreitende Verglasung, durch die chemische Reaktion getrieben, schränkt die Wahrscheinlichkeit kooperativer Bewegungen weiter ein, womit einerseits die Relaxationszeit drastisch ansteigt, bis schließlich mit Ende der Verglasung ein für den

⁴⁰⁾ Für Vernetzungszeiten $t_{\text{cure}} < 46 \text{ min}$ liegt der α -Prozeß außerhalb des Meßfensters (s. Abb. 4-14d), so daß die zugehörige Relaxationszeit t_α nicht ermittelt werden kann.

Glaszustand des Systems – bei gewählter Vernetzungstemperatur – charakteristischer konstanter Endwert erreicht ist. Andererseits wird durch das Einfrieren der kooperativen Bewegungen auch das Bewegungsvermögen der freien Ladungsträger nun massiv eingeschränkt und die DC-Leitfähigkeit sinkt mit der Verglasung des Systems auf einen Mindestleitwert ab.⁴¹⁾

Damit läßt sich anhand der τ_α -Relaxationszeit bzw. des σ_{DC} -Verlaufs der Verlauf der Verglasung im vernetzenden Epoxid abbilden. Allgemein besteht die Auffassung, daß das Ansteigen der α -Relaxationszeit auf Werte größer 10^2 s den Zeitpunkt der dynamischen Verglasung signalisiert [127]. Damit ist die dynamische Verglasung im vernetzenden Epoxid nach ca. 300 min erfolgt. Der Beginn der Verglasung kann mit dem Ansteigen der α -Relaxationszeit bei ~ 50 min korreliert werden, das Ende der Verglasung wird durch das Erreichen des annähernd konstanten Endwertes auf ~ 8 h festgesetzt. Aus dem Verlauf der DC-Leitfähigkeit läßt sich nur schwerlich der Beginn der Verglasung ablesen, weil die Mobilität der Ladungsträger einerseits von den Viskositätsänderungen zu Beginn der Reaktion andererseits von dem kooperativen Bewegungsvermögen des entstehenden Netzwerks abhängt. Der Übergang zwischen den zeitlich jeweils dominierenden Mechanismen (Viskositätseinfluß zu Beginn der Reaktion und Einschränkung kooperativer Beweglichkeit mit fortschreitender Reaktion) ist aber fließend. Das Ende der Verglasung läßt sich am Absinken auf einen konstanten Mindestleitwert ermitteln, scheitert im Falle des Epoxids allerdings daran, daß die DC-Leitfähigkeit nach 250 min bereits auf einen derart niedrigen Wert abgesunken ist, daß der Beitrag der DC-Leitfähigkeit im dielektrischen Spektrum nicht mehr nachweisbar ist und damit das Einbiegen auf einen konstanten Endwert nicht mehr detektiert werden kann.

Im Verlauf der Vernetzungsreaktion werden aber nicht nur das Bewegungsvermögen der freien Ladungsträger und die kooperative Beweglichkeit eingeschränkt, auch das lokale Bewegungsvermögen, welches sich in Nebenrelaxationen zeigt, sinkt. Mit der Verglasung des Epoxidsystems ist das lokale Bewegungsvermögen soweit eingeschränkt worden, daß die Relaxationszeiten lokaler Dipolorientierungsbewegungen soweit angestiegen sind, daß ein zugehöriges Nebenrelaxationsgebiet am hochfrequenten Rand des dielektrischen Spektrums nach 265 min nachgewiesen werden kann (s. Abb. 4-15b). Das leichte Ansteigen der Relaxationszeit der Nebenrelaxation

⁴¹⁾ Es kann angenommen werden, daß die DC-Leitfähigkeit mit fortlaufender Reaktion noch etwas weiter abfällt und sich dann auf ein konstantes Niveau einpendeln würde, in ähnlicher Weise, wie dies für die α -Relaxationszeit beobachtet werden kann. (Derartiges Verhalten zeigt sich beispielsweise im Polyurethan-System; s. u.). Allerdings kann das Absinken auf einen konstanten Wert für das Epoxidsystem dielektrisch nicht detektiert werden, weil die DC-Leitfähigkeit nach 250 min bereits auf einen derart niedrigen Wert abgesunken ist, daß der Beitrag der DC-Leitfähigkeit im dielektrischen Spektrum nicht mehr nachweisbar ist.

sowie der α -Relaxation nach der Verglasung des Epoxidsystems kann durch einen sehr langsamen diffusionskontrollierten Reaktionsfortgang erklärt werden.⁴²⁾ Durch diesen wenn auch sehr langsamen Reaktionsfortschritt kann es im Glaszustand des EP-Systems zu weiteren Quervernetzungen oder Verästelungen im Netzwerk kommen, die das Vermögen zu lokalen Segmentbewegungen behindern sowie die Wahrscheinlichkeit kooperativer Bewegungen noch weiter verringern und damit sowohl die Nebenrelaxationszeit als auch die α -Relaxationszeit noch leicht ansteigen lassen. (IR-spektroskopische Untersuchungen an dem EP-System [128] bestätigen den Sachverhalt, daß trotz der Verglasung die Vernetzungsreaktion im Glas diffusionskontrolliert weiterläuft – allerdings sehr stark verlangsamt – und erst nach 48 h RT-Vernetzung zum Erliegen kommt. Der spektroskopische Epoxidumsatz beträgt danach $(71 \pm 1) \%$.)

4.3.1.2 RT-Vernetzung des Polyurethan-Systems

Die Vernetzungsreaktion des Polyurethan(PU)-Systems⁴³⁾ im Bulk wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 72 h dielektrisch beobachtet (s. Abb. 4-16).

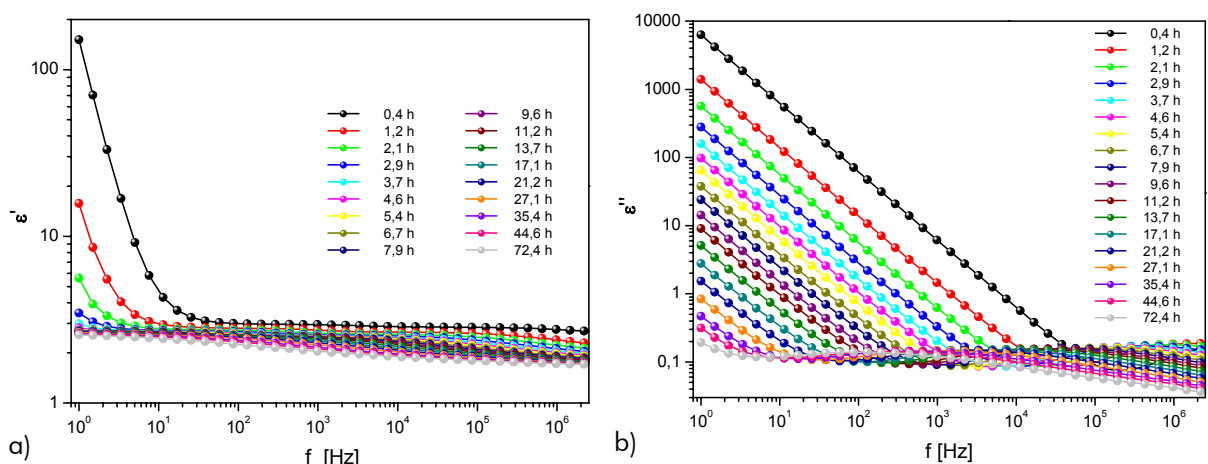


Abb. 4-16: Dielektrisches Verhalten des Polyurethansystems während der Vernetzungsreaktion bei RT: a) + b) geben das Verhalten ausgewählter isochroner $\epsilon'(f)$ - bzw. $\epsilon''(f)$ -Frequenzspektren in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit t_{cure} wieder. PU-Dicke: 250 μm .

⁴²⁾ Mit der Verglasung des Epoxids geht die Vernetzungsreaktion vom chemischkontrollierten in den diffusionskontrollierten Ablauf über. Im glasartigen Zustand kann die Vernetzungsreaktion dann grundsätzlich diffusionskontrolliert weiterlaufen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzungsreaktion wird nun durch das Diffusionsvermögen der reaktiven Spezies zueinander dominiert. Da das Diffusionsvermögen im glasartigen Epoxidsystem auch für Monomere und Oligomere gering ist, läuft die Vernetzungsreaktion mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit weiter als vor der Verglasung. Die weitere Ausbildung des Netzwerkes schränkt die molekulare Beweglichkeit zusätzlich ein, bis das Zusammentreffen der reaktiven Spezies nahezu vollständig verhindert ist. Die Vernetzungsreaktion kommt schließlich auf einer endlichen Zeitskala zum Erliegen, wenn nicht bereits schon vorher alle reaktiven Gruppen verbraucht wurden. Anhand des schleichenden Anstiegs der Relaxationszeiten im Glaszustand des Epoxids kann ein derartiger Reaktionsfortschritt festgestellt werden.

⁴³⁾ Das Polyurethansystem wird im folgenden als Polyurethan bezeichnet.

Zu Beginn der Reaktion wird der Ausgangszustand des PU-Systems sowohl durch das Vorhandensein der Elektrodenpolarisation bei niedrigen Frequenzen (starker Anstieg von $\varepsilon'(f)$ für $f < 5 \cdot 10^1$ Hz und für Vernetzungszeiten $t < 3$ h) als auch durch eine ausgeprägte DC-Leitfähigkeit über den annähernd gesamten Frequenzbereich bestimmt (lineares Absinken von $\log(\varepsilon'')$ mit zunehmender Frequenz). Die DC-Leitfähigkeit ist im niederen Frequenzbereich von $\varepsilon''(f)$ dem Beitrag der Elektrodenpolarisation überlagert. Des weiteren deutet sich am oberen Rand des Frequenzbereichs ($f > 10^5$ Hz) die Schulter des α -Relaxationsgebietes an. Innerhalb der ersten drei Stunden der Reaktion nimmt der Beitrag der Elektrodenpolarisation stark ab und das dielektrische Verhalten wird im Frequenzbereich von 10^0 Hz – 10^7 Hz nur noch durch die DC-Leitfähigkeit und das Relaxationsverhalten des α -Relaxators geprägt. Die Vernetzungsreaktion des Polyurethans führt für die beobachteten 72 h dann einerseits zu einer kontinuierlichen Abnahme der DC-Leitfähigkeit (allmähliches Absinken des linearen Anteils in $\log(\varepsilon'')$) und andererseits zur Verschiebung des α -Relaxationspeaks zu niedrigen Frequenzen. Die während der Vernetzungsreaktion ablaufenden strukturellen Veränderungen lassen sich damit über den zeitlichen Verlauf der DC-Leitfähigkeit und die zeitliche Entwicklung der α -Relaxationszeit erfassen und ermöglichen es, die dynamischen Veränderungen der Struktur im Laufe der Reaktion wiederzugeben.

Die DC-Leitfähigkeit sowie die mittlere α -Relaxationszeit werden aus den isochronen 2D-Frequenzspektren $\varepsilon''(f)|_{t_{\text{cure}} = \text{const}}$ für jeden Vernetzungszeitpunkt t_{cure} ermittelt, in Analogie zur Spektrenauswertung bei der RT-Vernetzung des Epoxids.⁴⁴⁾ (Details zur Spektrenauswertung s. Anhang 7.5)

Abb. 4-17 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(t_{\text{cure}})$ und der Relaxationszeit $\tau_{\alpha}(t_{\text{cure}})$ während der Raumtemperaturvernetzung des Polyurethansystems über einen Zeitraum von 72 h. Im Laufe der Reaktion des Polyurethans fällt die DC-Leitfähigkeit von einem anfänglichen Wert $\sigma_{\text{DC}}(25 \text{ min}) \approx 3,5 \cdot 10^{-9}$ S/cm kontinuierlich auf einen Wert von $\sigma_{\text{DC}} \approx 8,3 \cdot 10^{-14}$ S/cm nach 72 h ab. Im Gegenzug steigt die Relaxationszeit während der Reaktion von $\tau_{\alpha}(25 \text{ min}) \approx 3,2 \cdot 10^{-8}$ s auf $\tau_{\alpha}(72 \text{ h}) \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ s stetig an. Der Anstieg der Relaxationszeit bzw. das Absinken der DC-Leitfähigkeit vollziehen sich jeweils über ~ 5 Größenordnungen in annähernd spiegelbildlicher Weise. Innerhalb der ersten 1,5 Tage sind die Veränderungen am stärksten. Danach streben DC-Leitfähigkeit und Relaxationszeit einem konstanten Endwert entgegen, der aber selbst nach 72 h Reaktionszeit nicht erreicht wird. Die α -Relaxationszeit übersteigt dabei nicht

⁴⁴⁾ Die Frequenzbereiche (< 1 Hz), die zu Beginn der Reaktion mit Elektrodenpolarisation behaftet sind, werden von der Auswertung ausgeschlossen, um sicher zu stellen, daß die Auswertung der DC-Leitfähigkeit nicht durch Überlagerung mit der Elektrodenpolarisation in diesem Frequenzbereich verfälscht wird.

den Wert von 10^2 s, womit das Polyurethan während der RT-Vernetzung, im Unterschied zum Epoxid, nicht verglast.

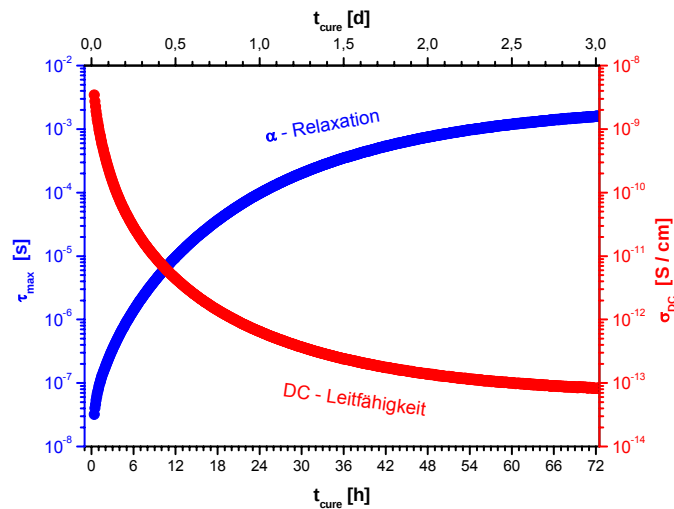


Abb. 4-17: Reaktionszeitabhängiger Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der α -Relaxationszeit $\tau_{\alpha}(t_{cure})$ im vernetzenden Polyurethansystem über einen Zeitraum von 72 h (Erklärung siehe Text).

Die chemische Reaktion im Polyurethan führt gemäß obiger Reaktionsmechanismen zu einem allmählichen Aufbau der Netzwerkstruktur. Mit dem Wachstum sowie dem Zusammenschluß linearer und verzweigter Oligomere sinkt sowohl das Bewegungsvermögen der freien Ladungsträger als auch das kooperative Bewegungsvermögen der Dipole, die DC-Leitfähigkeit sinkt und die α -Relaxationszeit steigt an. Fortschreiten des Wachstum und Quervernetzung schränken die Dynamik im PU-System weiter ein, die Beweglichkeit molekularer Einheiten sinkt weiter und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Verbrauch der reaktiven Gruppen und abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit kommt die Vernetzungsreaktion im PU-System nach endlicher Zeit zum Erliegen, ohne daß das System verglast ist. Dementsprechend streben DC-Leitfähigkeit und α -Relaxationszeit nach 72 h einem konstanten Endwert zu.

4.3.1.3 Resumé

Das dielektrisch gewonnene Relaxationszeitverhalten sowie der Verlauf der DC-Leitfähigkeit erlauben es, die dynamischen Veränderungen während der Vernetzungsreaktion des Epoxid- und Polyurethan-Systems zu verfolgen. Ausgehend von niedermolekularen Systemen annähernd gleicher Dynamik führt die Vernetzungsreaktion zum Aufbau polymerer Netzwerke unterschiedlicher molekularer Dynamik. Der strukturelle Aufbau wird in den reaktiven Klebstoffsystemen bei gleicher Vernetzungstemperatur maßgeblich durch die Struktur, die Funktionalität und die Chemie von Harz und Härter vorbestimmt. Im Falle des Epoxids führt die Vernetzungsreaktion bei RT zum Einfrieren des kooperativen Bewegungsvermögens der molekularen Struktur,

was sich einerseits in einem drastischen Absinken der DC-Leitfähigkeit auf Werte $< 10^{-14}$ S/cm und andererseits in einem charakteristischen Ansteigen der α -Relaxationszeit auf einen konstanten Endwert von $\sim 10^6$ s bemerkbar macht. Damit ist das Epoxid während der Vernetzungsreaktion dynamisch verglast, und das lokale Bewegungsvermögen bestimmt die verbleibende Dynamik des verglasten Epoxids bei Raumtemperatur. Im Unterschied dazu führt die Vernetzungsreaktion des Polyurethans bei RT zu einem nicht verglasten, viskoelastischen Polymernetzwerk mit bei RT vorhandener kooperativer Dynamik. Damit hat die Vernetzungsreaktion des Epoxids zu einem duromeren und die des Polyurethans zu einem elastomeren Netzwerk geführt.

4.3.2 Charakterisierung der molekularen Dynamik der RT-vernetzten Klebstoffsysteme

Die Charakterisierung der RT-vernetzten Klebstoffsysteme im Bulk schließt sich unmittelbar an die Untersuchung der Vernetzungsreaktion an. Sie erfolgt an den gleichen Proben, die bereits die Vernetzung bei Raumtemperatur durchlaufen haben. Dabei bieten sich dielektrisch zwei Möglichkeiten, die molekulare Dynamik der RT-vernetzten Klebstoffsysteme zu untersuchen. Einerseits kann durch die Aufnahme dielektrischer Spektren bei verschiedenen Probentemperaturen (isotherme Frequenzscans) die Dynamik des Netzwerks für die jeweilige Temperatur erfaßt werden, vorausgesetzt, daß sich die Struktur der Proben bei der jeweiligen Temperatur nicht chemisch ändert. Andererseits besteht die Möglichkeit, die Dynamik des Netzwerks für eine feste Frequenz bei kontinuierlich sich ändernder Temperatur (Temperaturscans bei fester Frequenz) abzubilden⁴⁵⁾. Letztere bietet die Möglichkeit, den dynamischen Glasübergang dielektrisch zu erfassen (Details siehe Auswertung der dielektrischen Spektren weiter unten).

4.3.2.1 Charakterisierung des RT-vernetzten Epoxids im Bulk

Im Falle des Epoxids werden beide Möglichkeiten zur Untersuchung der molekularen Dynamik der RT-vernetzten Proben genutzt.

Nach den Ergebnissen der RT-Vernetzung ist das Epoxid nach 48 h bei 23 °C chemisch eingefroren und befindet sich im Glaszustand ($T_g > 23$ °C). Die kooperativen Bewegungen der Molekülstruktur sind eingefroren, und die Dynamik wird durch die verbliebenen lokalen Beweglichkeiten im Netzwerk geprägt.

⁴⁵⁾ Dabei muß die Zeit zur Aufnahme der ausgewählten Frequenz klein gegenüber den durch die Temperaturerhöhung bewirkten dynamischen Veränderungen sein, andernfalls kommt es zu einer Verschmierung der dielektrischen Ereignisse. Als minimale Frequenz hierfür gilt 1 Hz.

Durch stufenweise Variation der Probentemperatur ($T < 23\text{ °C}$) kann die verbliebene lokale Beweglichkeit im Glaszustand untersucht werden, ohne die Struktur im Glas chemisch zu verändern. Hierzu werden die Proben auf -90 °C abgekühlt und stufenweise in Schritten von 5 K von -90 °C auf 25 °C erwärmt. Bei jeder Temperatur wird die Probe zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts 10 Minuten gehalten; dann erfolgt die Aufnahme des dielektrischen Spektrums von 10^{-2} Hz bis 10^{+6} Hz . Jedes Spektrum spiegelt die lokale Beweglichkeit des Netzwerks im Glas bei entsprechender Temperatur wider und kann damit zur **Beurteilung des temperaturabhängigen dynamischen Bewegungsvermögens im Glas** herangezogen werden.

Die folgenden 3D-Darstellungen (s. Abb. 4-18) präsentieren das dielektrische Verhalten des RT-vernetzten Epoxids im Glaszustand.

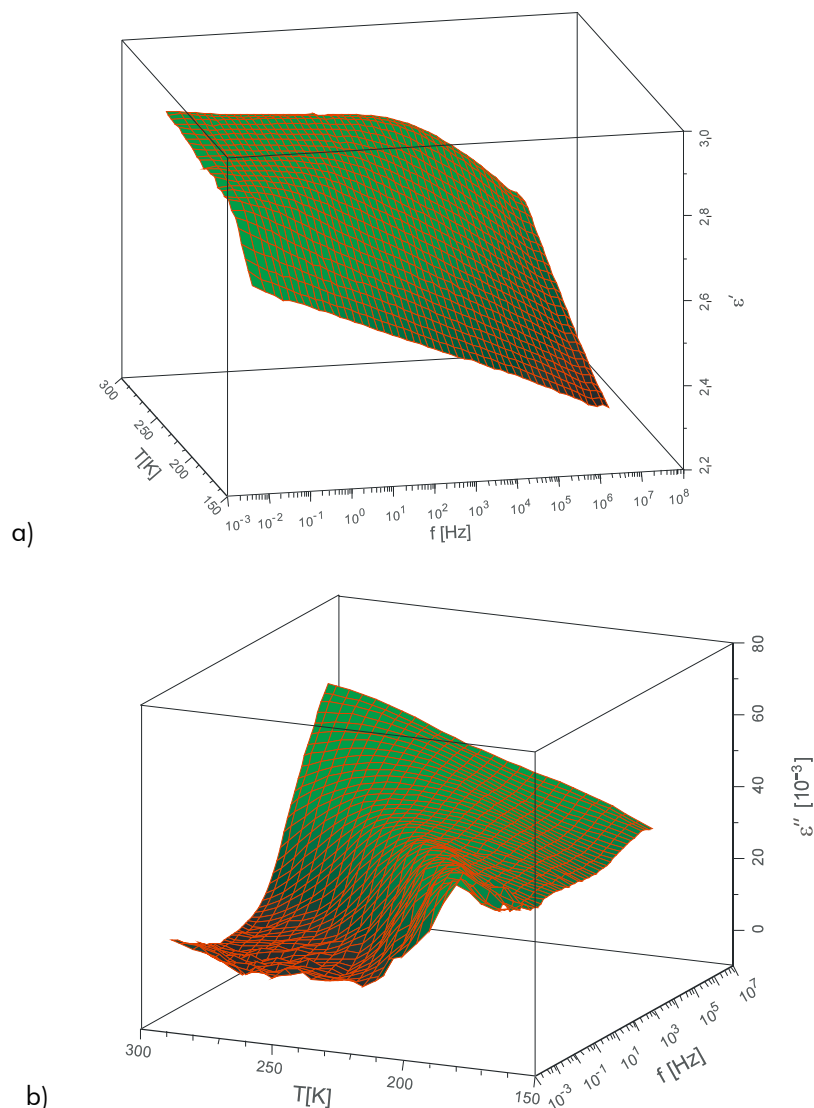


Abb. 4-18: Dielektrisches Verhalten a) $\epsilon'(f,T)$ und b) $\epsilon''(f,T)$ des RT-vernetzten Epoxids (Bulk) im Temperaturbereich von -90 °C bis $+25\text{ °C}$; charakterisiert das Epoxid im verglasten Zustand

Das dielektrische Verhalten wird im wesentlichen durch zwei Nebenrelaxationsgebiete geprägt, die sich stark überlagern; Abb. 4-19 verdeutlicht dies am Beispiel der Auswertung des isothermen 2D-Verlustspektrums $\varepsilon''(f)|_{T=\text{const}}$ für -70 °C und -30 °C .

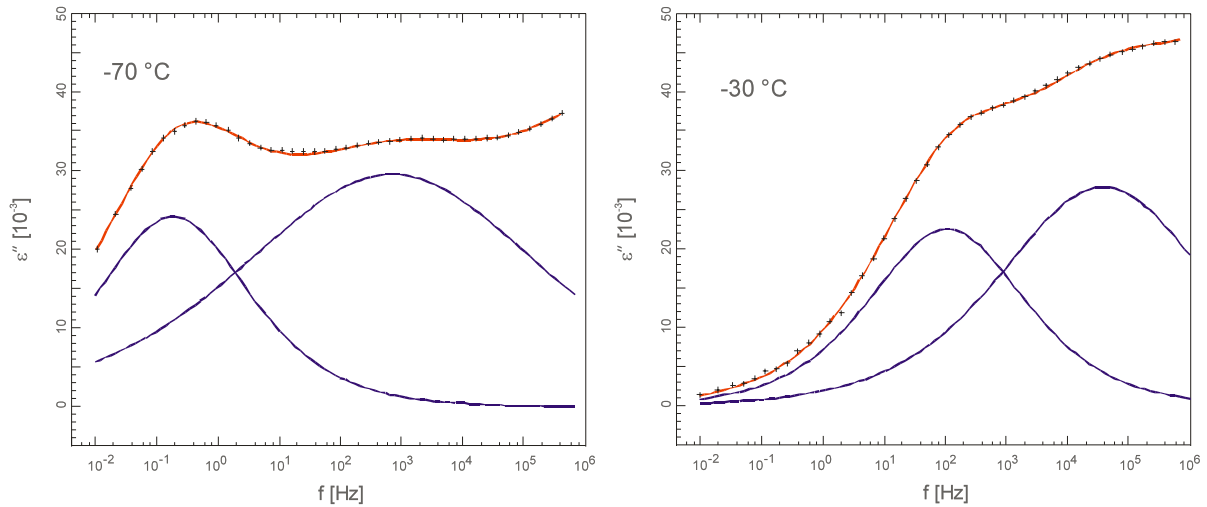


Abb. 4-19: Dielektrisches Verlustspektrum $\varepsilon''(f)|_{T=\text{const}}$ im RT-vernetzten Epoxid (Bulk) für -70 °C und -30 °C – angenähert durch zwei Havriliak Negami (HN)-Peaks

Infolge der Temperatursenkung wird das lokale Bewegungsvermögen im Glas eingeschränkt, was zu der systematischen Verschiebung der Nebenrelaxationsbeiträge zu niedrigen Frequenzen im dielektrischen Spektrum führt (s. Abb. 4-18). Die Verschiebung der Nebenrelaxationsgebiete (Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung) ist charakteristisch für die untersuchte Glasstruktur. Die an die Verschiebung der Nebenrelaxationsgebiete geknüpften Aktivierungsenergien liefern ein Maß für die Dynamik lokaler Segmentbewegungen im System (vgl. Abschnitt 3.2). Gewonnen werden kann die Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung der Nebenrelaxationen $\tau_{\text{max}}(1/T)$ durch die Auswertung der Lage der Relaxationsmaxima $f_{\text{max}} = 1/2\pi\tau_{\text{max}}$ der jeweiligen isothermen 2D-Frequenzspektren $\varepsilon''(f)|_{T=\text{const}}$ für konstante Temperaturen ($T = [-90\text{ °C} \dots +25\text{ °C}]$, $\Delta T = 5\text{ K}$). Hierzu werden die beiden Nebenrelaxationsgebiete (β und γ) im dielektrischen Spektrum für jede Temperatur über jeweils einen HN-Peak⁴⁶⁾ angenähert und bezüglich ihrer Relaxationszeit $\tau_{\text{max}}^{\beta}(T)$ und $\tau_{\text{max}}^{\gamma}(T)$ ausgewertet (s. Anhang 7.5).

⁴⁶⁾ HN (Havriliak Negami)-Peaks erlauben es, die Relaxationsgebiete in dielektrischen Spektren bestmöglich anzunähern und über die HN-Funktion τ_{max} zu bestimmen (vgl. Abschnitt 3.2).

Abb. 4-20 gibt das Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebungsverhalten der Nebenrelaxationen des RT-vernetzten Epoxids im Glaszustand wieder.

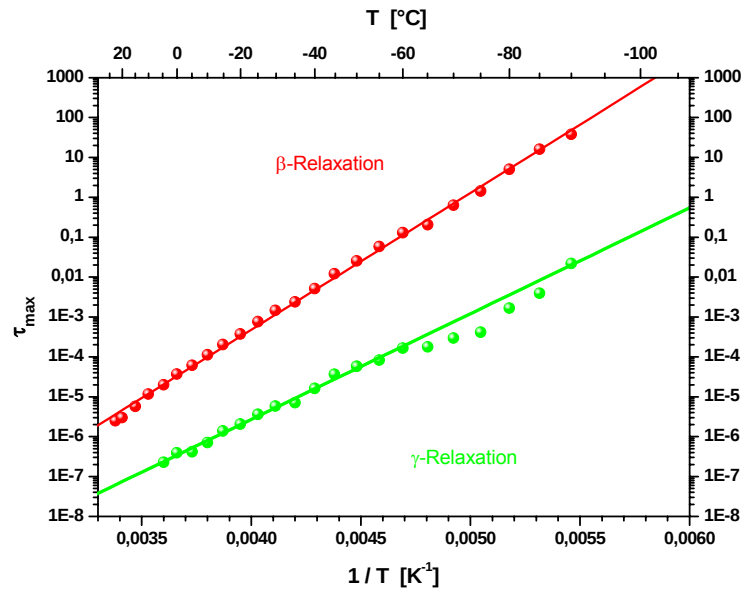


Abb. 4-20: Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung der Nebenrelaxationen im RT-vernetzten Epoxid (Bulk), angenähert durch Arrhenius-Geraden (Erklärung siehe Text)

Es zeigt sich ein für Nebenrelaxationen typisches Verhalten. In der $\log(\tau)$ vs. $1/T$ Auftragung (Arrhenius-Plot) steigen die Relaxationszeiten $\tau_{\max}^{\beta}$ und $\tau_{\max}^{\gamma}$ linear mit sinkender Temperatur an, wobei der Verlauf durch Arrhenius-Geraden der Form:

$$\ln \tau_{\max}^{\beta, \gamma}(T) = \ln \tau_0^{\beta, \gamma} + \frac{E_a^{\beta, \gamma}}{R \cdot T} \quad (4.1)$$

angenähert werden kann. Die Auswertung der Geraden bezüglich ihrer Steigung liefert damit die scheinbare Aktivierungsenergie E_a der Nebenrelaxationsgebiete β und γ . Die scheinbare Aktivierungsenergie kann als Kenngröße für die zur Bewegungsanregung der jeweiligen Nebenrelaxation aufzuwendende Energie aufgefaßt werden. Ein höherer Wert von E_a weist auf die schwerer anzuregenden lokalen Dipolbewegungen und damit auf die erschwerten lokalen Molekülsegmentbewegungen hin.

Demnach ist die molekulare Dynamik des RT-vernetzten EP-Bulks im Glaszustand durch zwei Nebenrelaxationsgebiete geprägt, die bei RT durch die Relaxationszeiten $\tau_{\max}^{\beta} \approx 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ und $\tau_{\max}^{\gamma} \approx 6,1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ gegeben sind und die Dynamik lokal vorhandener Segmentbewegungen im EP-Bulk abbilden. Durch Temperaturniedrigung wird die lokale Beweglichkeit im System eingeschränkt, und die Nebenrelaxationszeiten steigen entsprechend an.

Beschreiben läßt sich diese Temperaturabhängigkeit formal durch die Arrhenius-Gleichung (4.1) mit den zugehörigen Parametern für β - und γ -Relaxation (s. Tab. 4-1):

Relaxationsgebiet	β -Relaxation	γ -Relaxation
Scheinbare Aktivierungsenergie E_a [kJ/mol]	64 ± 1	48 ± 4
Fitparameter τ_0 [s]	$2,6 \cdot 10^{-17} \pm 1,9 \cdot 10^{-17}$	$3,2 \cdot 10^{-16} \pm 2,3 \cdot 10^{-16}$

Tab. 4-1: Parameter zur Beschreibung des Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebungsverhaltens von β - und γ -Relaxation im RT-vernetzten EP-Bulk, gemäß Gl. (4.1)

Womit die Aktivierungsenergien im RT-vernetzten Bulk Werte⁴⁷⁾ von $E_a^\beta = (64 \pm 1)$ kJ/mol und $E_a^\gamma = (48 \pm 4)$ kJ/mol annehmen und damit die lokale Dynamik charakterisieren.

Die **Bestimmung des dynamischen Glasübergangs** erfolgt durch einen Temperaturscan. Hierzu wird die Probe aus dem Glaszustand (Starttemperatur: -20°C) mit einer Heizrate von $+8\text{ K/min}$ auf $+120^\circ\text{C}$ (Nachvernetzungstemperatur) erwärmt und dabei das dielektrische Verhalten für eine feste Frequenz kontinuierlich aufgezeichnet. Beim Überfahren des Glasübergangs vom verglasten in den viskoelastischen Zustand „tauen“ die kooperativen Bewegungen im Polymer auf und damit das Vermögen kooperativer Dipolorientierungsvorgänge. Dieser Gewinn an Dipolbeweglichkeit äußert sich in einem charakteristischen stufenartigen Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$, aus dem der dynamische Glasübergang im System bestimmt werden kann (s. Abb. 4-21).

Im RT-vernetzten Epoxid liegt die dynamische Glasübergangstemperatur⁴⁸⁾ für 1 Hz damit bei $(62 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ und der Glasübergangsbereich erstreckt sich über ein Temperaturintervall von $\sim 46^\circ\text{C}$ bis $\sim 67^\circ\text{C}$. Mit steigender Frequenz verschiebt sich der dynamische Glasübergang erwartungsgemäß zu höheren Temperaturen⁴⁹⁾ (s. Abb. 4-22).

⁴⁷⁾ Mittelwert und Standardabweichung über sechs Proben, wobei jede Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

⁴⁸⁾ Die Ermittlung der dynamischen Glasübergangstemperatur erfolgt bei der jeweiligen Frequenz aus dem Wendepunkt des stufenförmigen Anstiegs in $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$.

⁴⁹⁾ Die Verschiebung des Glasübergangs mit steigender Meßfrequenz zu höheren Temperaturen wird dadurch erklärt, daß die Dipole zur Orientierung im angelegten Wechselfeld bei höherer Meßfrequenz ein höheres Maß an Beweglichkeit benötigen und dies ein höheres Maß an thermischer Energie bedingt. Damit ist für die Abtastung des Glasübergangs mit höheren Frequenzen das System scheinbar noch eingefroren und es bedarf höherer Temperaturen um diese aufzutauen als bei vergleichsweise niedrigeren Frequenzen.

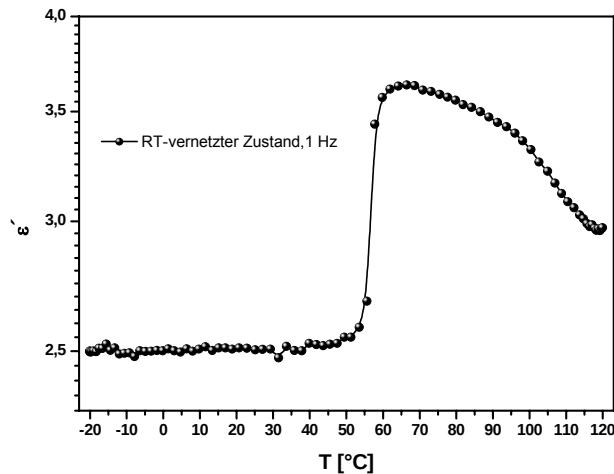


Abb. 4-21: Aufheizscan des RT-vernetzten Epoxids im Bulk – Stufenartiges Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\epsilon'(T)|_{f=1\text{ Hz}}$ spiegelt das „Auftauen“ des kooperativen Bewegungsvermögens am Glasübergang wider.

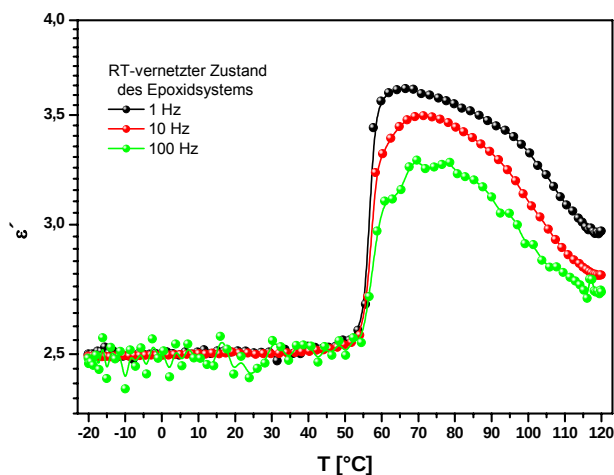


Abb. 4-22: Verschiebung des dynamischen Glasübergangs in Abhängigkeit von der abtastenden Meßfrequenz

Der Abfall von $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ nach Überfahren des Glasübergangs ($T > 65\text{ °C}$) ist auf die wieder einsetzende Vernetzungsreaktion im EP-System zurückzuführen. Durch das Überfahren des Glasübergangs ist die Beweglichkeit im System kurzzeitig wieder so hoch, daß die Vernetzungsreaktion, die bei RT chemisch eingefroren war, beschleunigt ablaufen kann. Der spektroskopische Epoxidumsatz beträgt nach der RT-Vernetzung nur $(71 \pm 1)\%$. Die fortschreitende Vernetzungsreaktion schränkt dabei die Beweglichkeit im Epoxid stärker ein als sie durch die Temperaturerhöhung rückgewonnen werden kann. Damit nimmt $\epsilon'(T)$ trotz weiterer Temperaturerhöhung ab.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Vernetzungsreaktion im EP-Bulk zu einem bei Raumtemperatur verglasten System führt, dessen dynamischer Glasübergang für 1 Hz bei $\sim 62\text{ °C}$ liegt. Dementsprechend ist das kooperative Bewegungsvermögen im RT-vernetzten Epoxid „eingefroren“ und lediglich die lokale Dynamik bleibt erhalten.

Diese zeichnet sich im EP-Bulk durch zwei Nebenrelaxationsgebiete (β und γ) aus, deren Relaxationszeiten bei RT bei $\tau_{\max}^{\beta} \approx 3,5 \cdot 10^{-6}$ s und $\tau_{\max}^{\gamma} \approx 6,1 \cdot 10^{-8}$ s liegen. Die Temperaturabhängigkeit der lokalen Bewegungen im RT-vernetzten System wird durch die zugehörigen Aktivierungsenergien $E_{\alpha}^{\beta} = 64 \pm 1$ kJ/mol und $E_{\alpha}^{\gamma} = 48 \pm 4$ kJ/mol gegeben.

4.3.2.2 Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans im Bulk

Die Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans beschränkt sich auf die dielektrische Bestimmung der Glasübergangstemperatur durch kontinuierliche Temperaturscans. Hierzu werden die 72 h RT-vernetzten Proben aus dem verglasten Zustand (Starttemperatur: -40 °C) mit einer Heizrate von $+8$ K/min auf $+90$ °C (Nachvernetzungstemperatur) aufgeheizt und kontinuierlich das dielektrische Verhalten für eine feste Frequenz aufgezeichnet. Abb. 4-23 gibt das charakteristische stufenartige Anstiegen der dielektrischen Permittivität $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ beim Überfahren des dynamischen Glasübergangs im RT-vernetzten Polyurethan wieder. Damit liegt im RT-vernetzten Polyurethan die dynamische Glasübergangstemperatur⁵⁰⁾ für 1 Hz bei $7,5 \pm 2$ °C⁵¹⁾ und der Glasübergangsbereich erstreckt sich auf ein Temperaturintervall von -20 °C bis $+28$ °C. Mit steigender Frequenz verschiebt sich der dynamische Glasübergang ebenfalls zu höheren Temperaturen (s. Abb. 4-23).

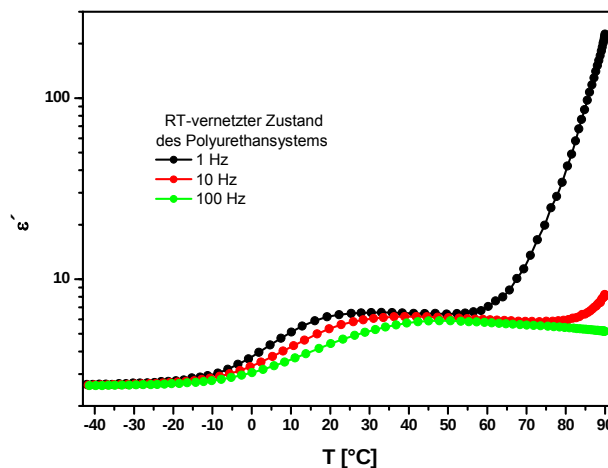


Abb. 4-23: Aufheizscan des RT-vernetzten Polyurethans im Bulk – Stufenartiges Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ spiegelt das „Auftauen“ des kooperativen Bewegungsvermögens am Glasübergang wider und zeigt die Frequenzabhängigkeit des dynamischen Glasübergangs.

⁵⁰⁾ Die Ermittlung der dynamischen Glasübergangstemperatur erfolgt bei der jeweiligen Frequenz aus dem Wendepunkt des stufenförmigen Anstiegs in $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ analog zum Epoxidsystem.

⁵¹⁾ Mittelwert und Standardabweichung über drei Proben, wobei die Proben aus drei voneinander unabhängigen Klebstoffansätzen stammen.

Nach dem Überfahren des Glasübergangs sinkt auch im Polyurethan $\varepsilon'(T)|_{f = \text{const}}$ mit steigender Temperatur leicht ab, was auch im Polyurethan für eine Nachvernetzung spricht, allerdings deutlich schwächer als im Epoxid. Ein vergleichbar starker Abfall von $\varepsilon'(T)$ wie beim Epoxid ist auch nicht zu erwarten, da der Umsatz im Polyurethan nach der RT-Vernetzung bereits annähernd vollständig war (98 % ir-spektroskopisch umgesetzte Urethangruppen [128]). Das massive Ansteigen von $\varepsilon'(T)$ bei hohen Temperaturen für 1 Hz und 10 Hz ist auf den Einfluß von Elektrodenpolarisationsvorgängen zurückzuführen, die in diesem Zusammenhang aber nicht weiter diskutiert werden.

Eine Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans durch isotherme Frequenzscans – in Analogie zum Epoxid – wurde nicht angestrebt. Der Grund hierfür ist einerseits die Gegebenheit, daß die Vernetzungsreaktion des Polyurethans bei Raumtemperatur selbst nach 72 h noch nicht zu einem vollständig abreagierten System führt, damit die chemische Reaktion, wenn auch langsam, immer noch voranschreitet und kein chemisch stabiles System nach 72 h vorliegt. Zum Erreichen eines chemisch stabilen Systems bedarf es im Falle des Polyurethans einer Nachvernetzung, die der Raumtemperatur-Vernetzung nachgeschaltet werden muß. Danach stellt sich ein nachvernetztes System ein, bei dessen Charakterisierung im Gegensatz zum RT-vernetzten System nicht die Gefahr besteht, daß das System sich über die Dauer der Charakterisierungsmessung chemisch verändert. Andererseits zeigt gerade die Untersuchung des nachvernetzten Polyurethans (s. Abschnitt 4.3.4.2), daß das dielektrische Verhalten des Polyurethans im Unterschied zum Epoxidsystem im Glaszustand nicht durch das Auftreten von ausgeprägten Nebenrelaxationsgebieten bestimmt wird⁵²⁾, anhand derer die lokale Dynamik weder im nachvernetzten noch im RT-vernetzten Polyurethan untersucht werden könnte. Das bedeutet, daß die lokale Dynamik im Polyurethan noch so hoch ist, daß selbst die Senkung der Temperatur auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht ausreicht, die charakteristischen Relaxationszeiten lokaler Dipolbewegungen im Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 10^{+7} Hz abzubilden.

⁵²⁾ Die Untersuchungen beschränken sich dabei auf den Temperaturbereich $> -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einen Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis $3 \cdot 10^{+6}\text{ Hz}$.

4.3.3 Molekulare Dynamik während der Nachvernetzung im Bulk

Die Vernetzungsreaktion des EP-Bulks bei Raumtemperatur führt dazu (vgl. Abschnitt 4.3.1.1), daß das EP-System während der Reaktion chemisch verglast und dadurch die Reaktion bei einem spektroskopischen Oxiran-Umsatz von $(71 \pm 1) \%$ zum Erliegen kommt. Als Konsequenz bleiben zahlreiche unreaktierte Einheiten (Monomere, Oligomere oder freie Kettenenden) im Epoxidnetzwerk zurück. Die Nachvernetzung verfolgt demnach das Ziel, einen vollständigen Oxiran-Umsatz zu erreichen und damit ein vollständig vernetztes Epoxidsystem zu erhalten. Im Polyurethan führt die Vernetzungsreaktion bei RT zwar nicht zur Verglasung des Systems, es hat sich allerdings gezeigt, daß die Reaktion nach endlicher Zeit nicht zum Erliegen kommt (vgl. Abschnitt 4.3.1.2). Über die Nachvernetzung soll damit die Vernetzungsreaktion im Polyurethan beschleunigt werden, so daß sich ein vollständiger Isocyanat-Umsatz einstellt und damit ein chemisch stabiles System entsteht.

Dementsprechend werden, im Anschluß an die Vernetzung der Klebstoffsysteme bei Raumtemperatur und deren Charakterisierung, die Proben einer Nachvernetzung bei erhöhten Temperaturen unterzogen. Hierzu werden die Proben mit einer Heizrate von $+ 8 \text{ K/min}$ auf die Nachvernetzungstemperatur gebracht. Der Aufheisschritt dient gleichzeitig zur Ermittlung des dynamischen Glasübergangs der RT-vernetzten Systeme (s. Abschnitt 4.3.2). Die Nachvernetzung im Epoxid erfolgt bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ über 1 Stunde. Beim Polyurethan erstreckt sie sich über 4 Stunden bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit Erreichen der Nachvernetzungstemperatur wird alle 300 s das dielektrische Verhalten über den Frequenzbereich von $10^0 \text{ Hz} - 2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ aufgenommen, um die dynamischen Veränderungen während der Nachvernetzung der Klebstoffsysteme zu beurteilen.

4.3.3.1 Nachvernetzung des Epoxids im Bulk

Während der Nachvernetzung (NV) des Epoxids lassen sich im dielektrischen Verhalten sowohl in $\varepsilon'(f, t_{\text{NV}})$ als auch in $\varepsilon''(f, t_{\text{NV}})$ nur marginale Veränderungen beobachten (s. Abb. 4-24). Aufgrund der Temperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Dynamik im Epoxid zwar soweit angestiegen, daß die hochfrequente Flanke der α -Relaxation für Frequenzen $< 4 \cdot 10^3 \text{ Hz}$ und die niederfrequente Flanke der Nebenrelaxation für Frequenzen $> 10^4 \text{ Hz}$ die dielektrischen Spektren prägen, allerdings zeigen sich keine signifikanten Verschiebungen der Beiträge, die auf eine Veränderung der molekularen Dynamik während der Nachvernetzung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ schließen lassen.

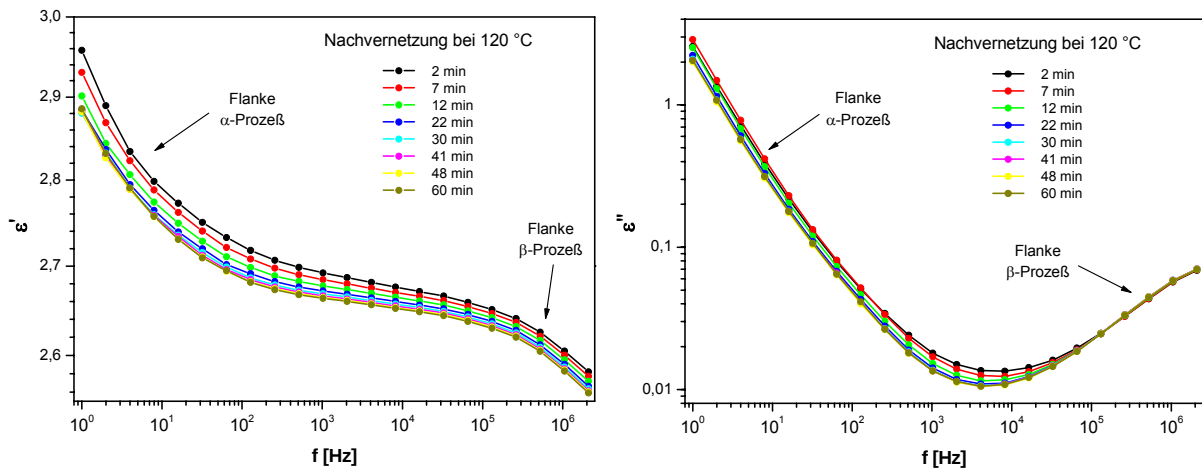


Abb. 4-24: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion während der Nachvernetzung des RT-vernetzten Epoxids (Bulk) bei 120 °C über einen Zeitraum von einer Stunde.

Hierfür spricht, daß insbesondere nach dem Überfahren des Glasübergangs des RT-vernetzten Epoxids ($T_g(1 \text{ Hz}) = (62 \pm 2,5) ^\circ\text{C}$) die Beweglichkeit im System hinreichend groß ist, so daß die chemische Reaktion weiter ablaufen kann. Allerdings schränkt die fortschreitende Reaktion die Beweglichkeit im System wieder ein, so daß der Gewinn an Beweglichkeit durch ansteigende Temperaturen durch die ablaufende Reaktion kompensiert wird und mit Erreichen einer konstanten Temperatur (Ende des Aufheizscans) die Reaktion zum Erliegen kommt. Dies belegen die Aufheizscans der RT-vernetzten EP-Proben (s. Abschnitt 4.3.2.1, Abb. 4-22). Das Absinken von $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ nach Überfahren des Glasübergangs des RT-vernetzten Epoxids ist nur durch eine einsetzende Weiterreaktion zu erklären, die im EP-System die Beweglichkeit sogar stärker einschränkt als sie durch die Temperaturerhöhung gesteigert wird. Mit Erreichen der 120 °C kommt die Reaktion zum Erliegen und $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ nimmt konstante Werte an (s. Abb. 4-22). Damit erklärt sich auch, daß während der Nachvernetzung bei 120 °C keine Veränderungen im dielektrischen Verhalten des Epoxids beobachtbar sind. Daß die Nachvernetzung sehr wohl zu dynamischen Veränderungen der Struktur geführt hat, zeigen die Ergebnisse der Charakterisierung des nachvernetzten Epoxids in Abschnitt 4.3.4.1.

4.3.3.2 Nachvernetzung des Polyurethans im Bulk

Das dielektrische Verhalten des Polyurethans wird während der Nachvernetzung im wesentlichen durch die DC-Leitfähigkeit und die α -Relaxation geprägt (s. Abb. 4-25b). Für Frequenzen $< 2 \cdot 10^1 \text{ Hz}$ deutet sich auch eine Elektrodenpolarisation an (s. Abb. 4-25a).

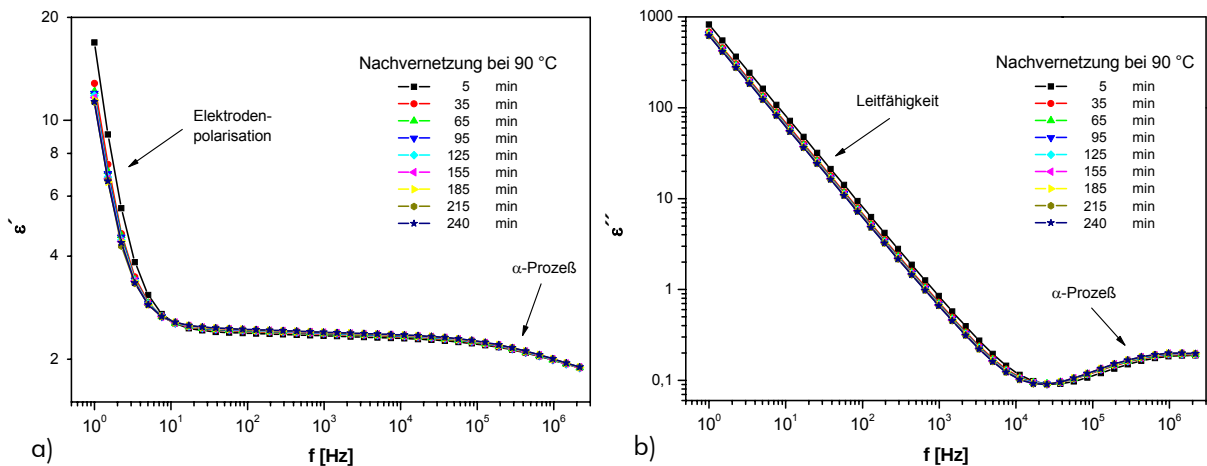


Abb. 4-25: a) Real- und b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion während der Nachvernetzung des RT-vernetzten Polyurethans (Bulk) bei 90 °C über einen Zeitraum von vier Stunden

Innerhalb der ersten Stunde der Nachvernetzung können noch leichte Veränderungen in den dielektrischen Spektren nachgewiesen werden. Dabei sinkt zu Beginn die DC-Leitfähigkeit leicht ab und die α -Relaxationszeit steigt an, ehe beide einem konstanten Endwert zuzustreben scheinen (s. Abb. 4-26). Ir-spektroskopische Untersuchungen [128] zeigen, daß die Isocyanatgruppen nach 4 h der Nachvernetzung im Polyurethan vollständig umgesetzt sind, womit auch dielektrisch keine signifikanten Veränderungen mehr zu erwarten sind.

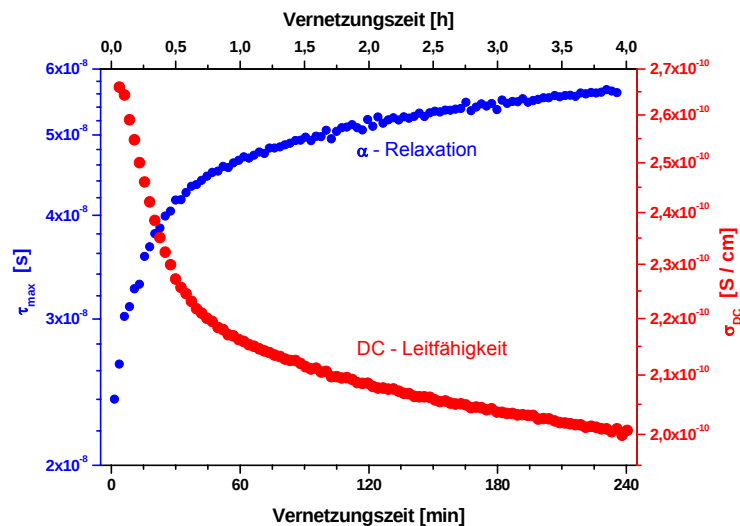


Abb. 4-26: Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der α -Relaxationszeit $\tau_{\alpha,max}(t_{cure})$ während der Nachvernetzung des Polyurethans im Bulk bei 90 °C über einen Zeitraum von 4 h

Im Unterschied zur RT-Vernetzung sind die zeitlichen Veränderungen im PU-Bulk gering und deuten damit nur geringe molekulardynamische Veränderungen während der Nachvernetzung an, deren Auswirkungen in Abschnitt 4.3.4.2 dargelegt werden.

4.3.4 Charakterisierung der molekularen Dynamik der nachvernetzten Klebstoffsysteme im Bulk

Die Charakterisierung der molekularen Dynamik der nachvernetzten Klebstoffe erfolgt in analoger Weise zur Charakterisierung der RT-vernetzten Proben. Dabei lassen sich die durch die Nachvernetzung bewirkten Veränderungen in der molekularen Dynamik über Veränderungen der dynamischen Glasübergangstemperatur sowie über das geänderte temperaturabhängige Verhalten lokaler und kooperativer Bewegungsvorgänge in den nachvernetzten Systemen erfassen.

4.3.4.1 Charakterisierung des nachvernetzten Epoxids im Bulk

Die Glasübergangstemperatur des nachvernetzten Epoxids wird analog zu Abschnitt 4.3.2.1 durch kontinuierliche Temperaturscans bestimmt. Hierzu wird die nachvernetzte Probe aus dem verglasten Zustand (Starttemperatur: -10 °C) mit einer Heizrate von $+8\text{ K/min}$ auf $+200\text{ °C}$ aufgeheizt und kontinuierlich das dielektrische Verhalten $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ für eine feste Frequenz aufgezeichnet. Abb. 4-27 gibt das charakteristische stufenartige Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ beim Überfahren des dynamischen Glasübergangs im nachvernetzten Epoxid wieder.

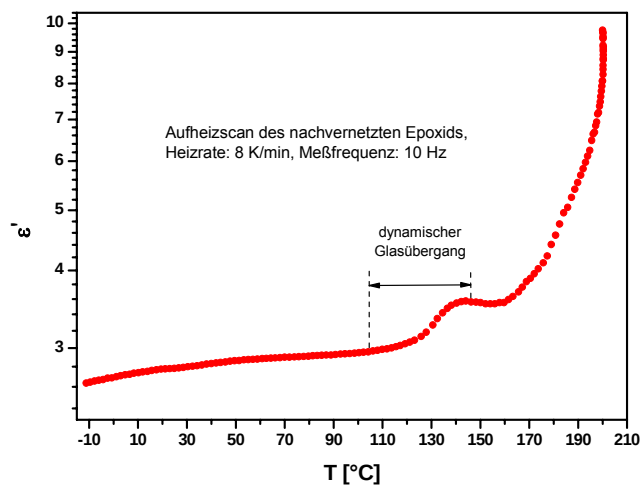


Abb. 4-27: Aufheizscan des nachvernetzten Epoxids im Bulk – Stufenartiges Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ im Temperaturbereich von 105 °C – 145 °C spiegelt das „Auftauern“ des kooperativen Bewegungsvermögens am Glasübergang wider und charakterisiert damit den dynamischen Glasübergang im nachvernetzten Epoxid bei 10 Hz .

Das nachvernetzte Epoxid weist damit eine dynamische Glasübergangstemperatur bei 10 Hz von $\text{ca. } 131,5 \pm 3\text{ °C}$ auf und der dynamische Glasübergangsbereich erstreckt sich über ein Temperaturintervall von 105 °C – 145 °C . Die Nachvernetzung des Epoxids hat somit zu einer massiven Einschränkung des kooperativen Bewegungsvermögens geführt, was sich in einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von $\text{ca. } 69\text{ °C}$ gegenüber dem RT-vernetzten Zustand äußert. Es ist davon auszugehen, daß nicht nur das kooperative Bewegungsvermögen durch die Nachvernetzung

beeinflusst wurde, sondern auch die lokale Beweglichkeit im verglasten Epoxid beeinträchtigt wird.

Die Auswirkungen der Nachvernetzung auf die verbleibende Dynamik im Glaszustand des nachvernetzten Epoxids wird durch isotherme Frequenzscans (von 10^{-2} Hz – 10^{+7} Hz im Temperaturbereich von -100 °C bis $+60$ °C in Schritten von 5 K) abgebildet. Es zeigt sich im dielektrischen Spektrum nur ein breites Nebenrelaxationsgebiet β' , das mit sinkender Temperatur zu niedrigen Frequenzen verschoben wird (s. Abb. 4-28).

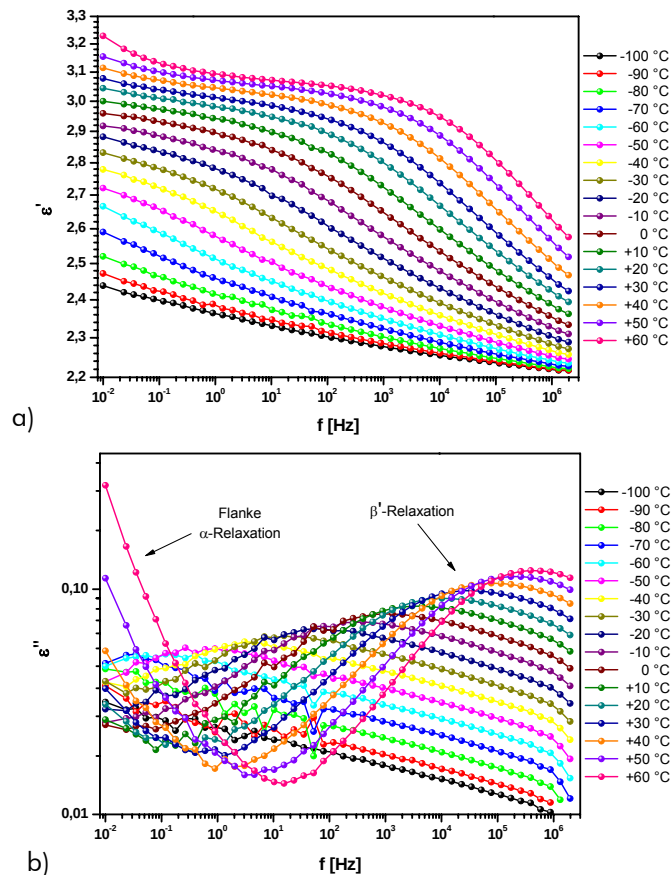


Abb. 4-28: Dielektrisches Verhalten $\varepsilon'(f)$ und $\varepsilon''(f)$ des nachvernetzten Epoxids (Bulk) im Temperaturbereich von -100 °C bis $+60$ °C; charakterisiert die temperaturabhängige Verschiebung des Nebenrelaxationsgebietes β' im nachvernetzten glasartigen Zustand.

Das hieraus gewonnene Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebungsverhalten $\tau_{\max}(T)$ des Nebenrelaxationsgebietes β' im nachvernetzten Epoxid gibt Abb. 4-29 wieder und kann über die zugehörige Arrhenius-Beziehung, wie folgt beschrieben werden:

$$\ln \tau_{\max}^{\beta'}(T) = \ln \tau_0^{\beta'} + \frac{E_a^{\beta'}}{R \cdot T} \quad (4.2)$$

mit $\tau_0^{\beta'} = (1,45 \cdot 10^{-18} \pm 0,5 \cdot 10^{-18})$ s und $E_a^{\beta'} = (72,5 \pm 1)$ kJ/mol.⁵³⁾

⁵³⁾ Mittelwert und Standardabweichung über drei Proben, wobei jede Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

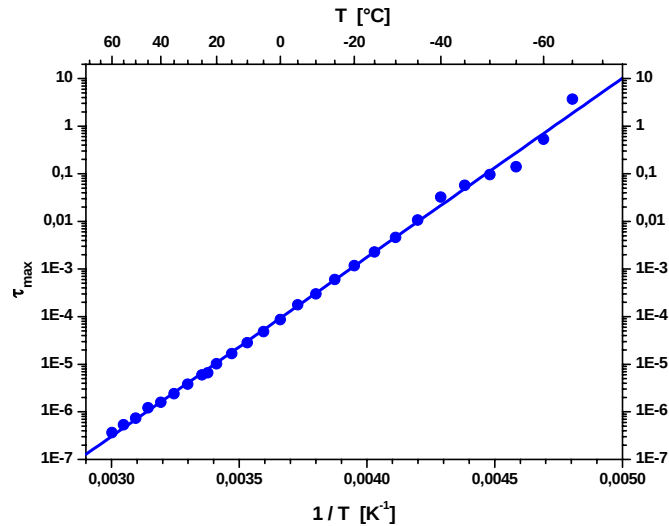


Abb. 4-29: Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebung der Nebenrelaxation im nachvernetzten Epoxid (Bulk), angenähert durch eine Arrhenius-Gerade (Erklärung siehe Text).

Im Unterschied zum nachvernetzten Epoxid ist die lokale Dynamik im RT-vernetzten System durch zwei Nebenrelaxationsgebiete (β und γ) geprägt, die unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten in ihrem Relaxationszeitverhalten aufweisen ($E_a^\beta = (64 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ und $E_a^\gamma = (48 \pm 4) \text{ kJ/mol}$). Nach der Nachvernetzung zeigt sich nur noch ein Relaxationsgebiet β' , das in seinem temperaturabhängigen Relaxationszeitverhalten dem β -Relaxationsgebiet im RT-vernetzten Zustand stark ähnelt, allerdings zu etwas höheren Relaxationszeiten verschoben ist. Es ist daher davon auszugehen, daß die Nachvernetzung dazu geführt hat, daß einerseits die hochfrequenten lokalen Bewegungsvorgänge im System durch die chemische Weiterreaktion blockiert werden und andererseits die niederfrequenten etwas gehemmt werden. Dies würde den Wegfall des höherfrequenten γ -Relaxationsgebietes und die leichte Verschiebung der β -Relaxationszeiten im nachvernetzten Epoxid erklären.

4.3.4.2 Charakterisierung des nachvernetzten Polyurethans im Bulk

Die Charakterisierung des nachvernetzten Polyurethans vollzieht sich in zwei Schritten. Einerseits werden die Auswirkungen der Nachvernetzung auf den dynamischen Glasübergang untersucht. Hierzu werden die Proben aus dem verglasten Zustand mit einer Heizrate von 8 K/min auf 120 °C aufgeheizt und das dielektrische Verhalten $\epsilon'(T)$ für eine feste Frequenz kontinuierlich aufgezeichnet. Andererseits wird über isotherme Frequenzscans ($10^{-2} \text{ Hz} - 10^{+7} \text{ Hz}$) das dynamische Verhalten in einem Temperaturbereich von -100 °C bis +90 °C in 5 K Schritten dielektrisch abgetastet.

Die Nachvernetzung des Polyurethans führt zum leichten Ansteigen der dynamischen Glasübergangstemperatur gegenüber dem RT-vernetzten Zustand von $T_{g,1\text{Hz}}(\text{RT}) = (7,5 \pm 2) \text{ °C}$ (s. Abb. 4-23) auf $T_{g,1\text{Hz}}(\text{NV}) = (13,5 \pm 2) \text{ °C}$ (s. Abb. 4-30).

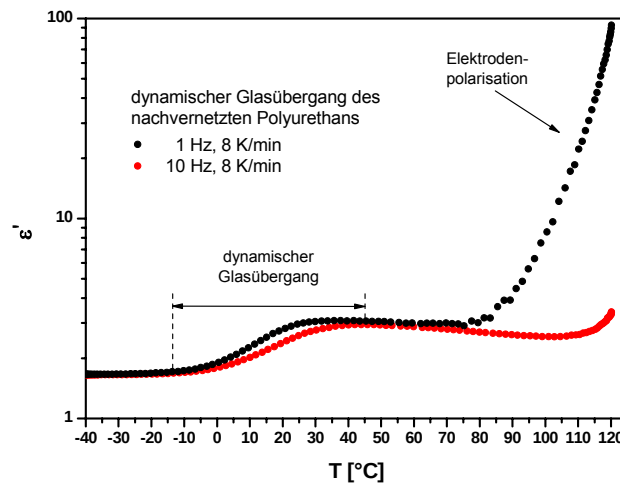


Abb. 4-30: Aufheizscan des nachvernetzten Polyurethans im Bulk – Stufenartiges Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ im Temperaturbereich von -13°C bis $+45^\circ\text{C}$ spiegelt das „Auftauen“ des kooperativen Bewegungsvermögens am Glasübergang wider und charakterisiert damit den dynamischen Glasübergang im nachvernetzten Polyurethan bei 1 Hz und bei 10 Hz.

Damit befindet sich das nachvernetzte Polyurethan bei Raumtemperatur weiterhin im viskoelastischen Zustand und die Dynamik wird vom kooperativen Bewegungsvermögen der Struktur geprägt. Dies spiegelt sich in den dielektrischen Spektren durch eine ausgeprägte DC-Leitfähigkeit sowie durch das Vorhandensein des α -Relaxationsgebietes wider (s. Abb. 4-31).

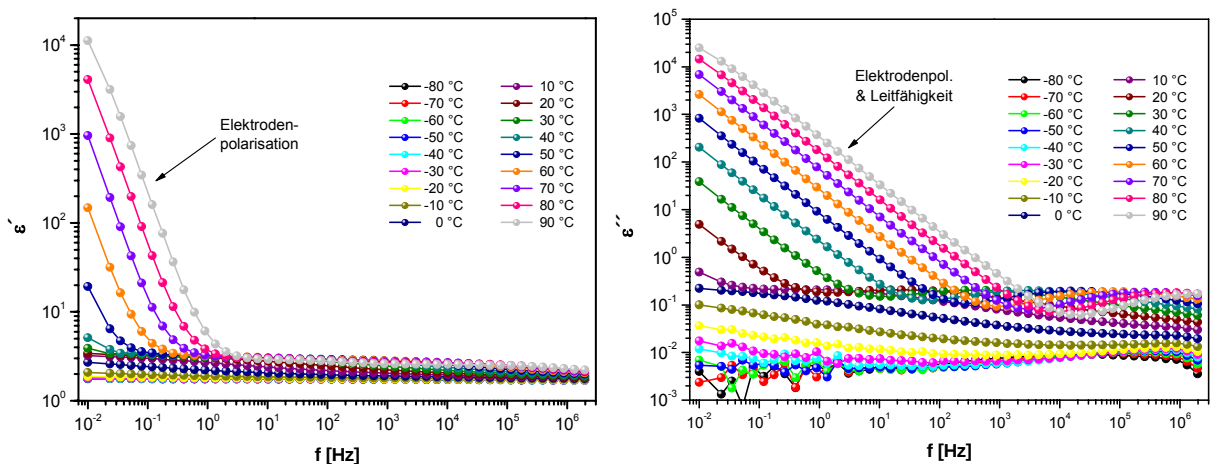


Abb. 4-31: Dielektrisches Verhalten $\varepsilon'(f)$ und $\varepsilon''(f)$ des nachvernetzten Polyurethans (Bulk) im Temperaturbereich von -80°C bis $+90^\circ\text{C}$; charakterisiert die temperaturabhängige Verschiebung des α -Relaxationsgebietes sowie die Zunahme der DC-Leitfähigkeit.

Ansteigende Temperaturen führen zu einer Erhöhung der kooperativen Dynamik im Polyurethan aufgrund der thermischen Aktivierung von Bewegungsprozessen. Dementsprechend steigt der Anteil der DC-Leitfähigkeit in den Spektren kontinuierlich an und das α -Relaxationsgebiet verschiebt sich zu höheren Frequenzen (die zugehörige Relaxationszeit sinkt). Im Gegensatz dazu sinkt das kooperative Bewegungsvermögen bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur ab und friert mit der Verglasung

des Polyurethans schließlich ein. Damit verbunden ist ein charakteristisches Ansteigen der α -Relaxationszeit und ein signifikantes Absinken der DC-Leitfähigkeit anhand derer das Einfrieren der kooperativen Beweglichkeit im Polyurethan verfolgt werden kann (s. Abb. 4-32).

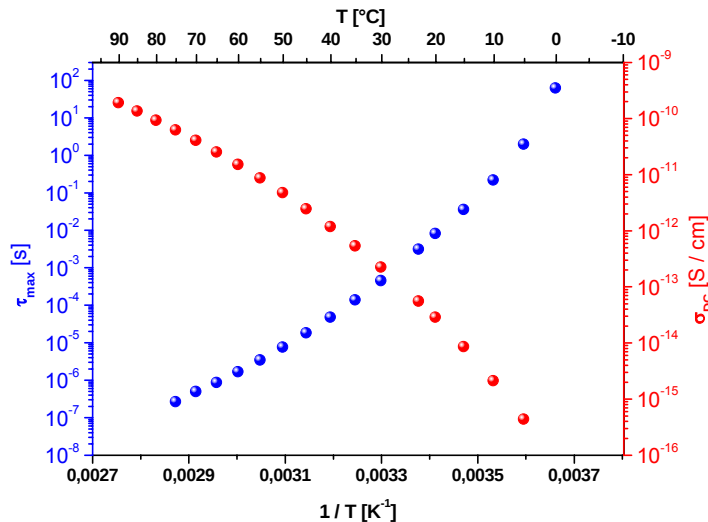


Abb. 4-32: Temperaturabhängiges Verhalten der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(T)$ und der Relaxationszeiten $\tau_{\alpha,max}(T)$ der α -Relaxation im nachvernetzten Polyurethan

Das temperaturabhängige Verhalten der DC-Leitfähigkeit und der α -Relaxationszeit beschreibt damit die molekulardynamischen Veränderungen des nachvernetzten Polyurethans im Zustandsbereich vor und während der Verglasung und bildet in ihrem Verlauf den Vorgang der dynamischen Verglasung im Polyurethan ab.

Der Glaszustand des nachvernetzten Polyurethans im Bulk weist im Unterschied zum nachvernetzten Epoxid im dielektrischen Verhalten keine Nebenrelaxationsgebiete auf, über die die lokale Beweglichkeit beurteilt werden könnte. Die Beweglichkeit lokaler Segmentbewegungen ist demnach im Polyurethan noch so hoch, daß die entsprechenden Nebenrelaxationen oberhalb 10^7 Hz liegen. Selbst eine Senkung der Temperatur auf -100 °C reicht nicht aus, das Bewegungsvermögen derart einzuschränken, daß sich Nebenrelaxationsgebiete im Frequenzbereich $< 10^7$ Hz nachweisen lassen.

4.4 Substrat- und Schichtdickeneinfluß auf die molekulare Dynamik

Während die Struktur und Dynamik von Klebstoffen im Bulk maßgeblich durch die Reaktionschemie der gewählten Systeme vorbestimmt wird und ihr Strukturaufbau mit dem Verständnis der zugrunde liegenden chemischen Reaktionsmechanismen im Bulk erklärt werden kann, reicht die Kenntnis der chemischen Reaktionsmechanismen nicht mehr aus, um das strukturbedingte Verhalten von vernetzenden Klebstoffen zu verstehen, wenn die Vorstellungen vom Bulkverhalten auf das Verhalten in Klebungen und in dünnen Klebstoffschichten (Beschichtungen) erweitert werden sollen. Hierbei wird sich zeigen, daß die Substrate einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung von Struktur und Dynamik in den dünnen Klebschichten ausüben. Also ist davon auszugehen, daß die Substratoberflächen den Vernetzungsprozeß in den Klebstoffsystemen beeinflussen und damit auf die Ausbildung der Netzwerkstruktur einwirken. Zwischen der Substratoberfläche und dem Klebstoff soll es daher nicht nur zur Entstehung einer Adhäsionswechselwirkungszone kommen, die maßgeblich zur Erklärung der veränderten Eigenschaften in ultradünnen Polymerfilmen (< 200 nm) gegenüber dem Bulk angeführt wird, sondern die Oberfläche soll auch die Ausbildung der Netzwerkstruktur in Bereichen des Klebstoffs beeinflussen, die über den unmittelbaren Bereich der Adhäsionswechselwirkungszone hinausreicht [129-135]. Der durch die Adhäsion beeinflusste Übergangsbereich (Interphase) vom Substrat ins Klebstoffinnere soll der Literatur zufolge Bereiche von wenigen Nanometern⁵⁴⁾ bis zu einigen Mikrometern umfassen können [118,130,134,136]. Die Ausbildung der Interphase in Kontakt mit der Substratoberfläche gilt als ein komplexes Zusammenspiel von Prozessen, die gleichzeitig ablaufen und einander beeinflussen können. Die Prozesse und Mechanismen, die zur Ausbildung und Ausdehnung der Interphase führen, sind allerdings ebenso wenig aufgeklärt wie die Abhängigkeiten der Entstehung vom jeweiligen Klebstoffsystem und vom Substratmaterial. Mit abnehmender Klebdicke werden Struktur und Dynamik der Interphase jedoch immer dominanter für das Eigenschaftsbild einer Klebung und prägen damit verstärkt das Verhalten in dünnen Schichten. Inwiefern die Moleküldynamik in Klebungen durch die Ausbildung der Interphase beeinflusst wird, wird für das vernetzende Epoxid- und Polyurethan-System in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt. Hierzu werden Klebungen unterschiedlicher Dicke in Kontakt mit verschiedenen Substratmaterialien analog zu den Untersuchungen im Bulk (Abschnitt 4.3) dielektrisch analysiert. Da die dielektrische Spektroskopie die Informationen integral über die Klebdicke abbildet, soll durch die

⁵⁴⁾ Diese Dicke entspricht dann der Dimension der unmittelbaren Adhäsionszone zwischen Substrat und Klebstoff.

schrittweise Verringerung der Schichtdicke in den Klebungen ($250\text{ }\mu\text{m}$ ($\triangleq$ Bulk), $25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) der Einfluß von Seiten der Interphase am Gesamtverhalten des Klebstoffs gegenüber dem Bulkverhalten erhöht werden. So bilden die dicken Schichten im wesentlichen das Bulkverhalten ab, während in den dünnen Schichten zusehends die Eigenschaften der Interphase studiert werden können. Über die zusätzliche Variation des Substratmaterials (Au, Al und Cu) soll dabei untersucht werden, in welcher Weise das Substrat die Netzwerkbildung in den Klebstoffen beeinflusst.

Analog zu den Untersuchungen am Bulk (Abschnitt 4.3) wird zunächst die Ausbildung der molekularen Dynamik während der Vernetzung der Klebstoffsysteme bei Raumtemperatur an jeweils frisch präparierten Kondensator-Sandwich-Proben⁵⁵⁾ abnehmender Klebstoffdicke und unterschiedlichem Substratmaterial dielektrisch studiert (s. Abschnitt 4.4.1). Im Anschluß erfolgt die Charakterisierung der ausgebildeten Netzwerkzustände sowohl der RT-vernetzten Proben (s. Abschnitt 4.4.2) als auch der nachvernetzten Proben (s. Abschnitt 4.4.3). Grundsätzlich wird bei den dielektrischen Messungen der dünnen Klebungen (Schichtdicke: $25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) in analoger Weise vorgegangen, wie es in Abschnitt 4.3 für die Bulk-Proben dargelegt wurde. Dieselben Meßbedingungen sowohl für die Bulk-Proben als auch für die dünnen Klebungen erlauben es über den direkten Vergleich der Resultate, die dickenabhängigen und substratspezifischen Unterschiede herauszuarbeiten. Dabei werden zunächst die dickenabhängigen Einflüsse am Beispiel der Klebungen Aluminium bedampfter Substrate vorgestellt und im Anschluß die Auswirkungen variierender Substratmaterialien jeweils für beide Klebstoffsysteme diskutiert.

4.4.1 Ausbildung der molekularen Dynamik während der Vernetzung in dünnen Klebungen

Für die Untersuchung der Vernetzungsreaktion in dünnen Epoxid- und Polyurethan-Klebungen wird in analoger Weise vorgegangen, wie es in Abschnitt 4.3.1 für die Bulk-Proben dargelegt wurde.

4.4.1.1 RT-Vernetzung des Epoxids in dünnen Klebungen

Die Vernetzung in den dünnen EP-Klebungen (Schichtdicke: $25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) wird analog zu den Bulk-Proben ($250\text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke) über 48 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet, wobei alle 300 s ein Frequenzscan von 10^0 Hz bis $3\cdot 10^6\text{ Hz}$ durchgeführt wird.

⁵⁵⁾ Die Herstellung der Kondensator-Sandwich-Proben erfolgt analog zur Beschreibung in Abschnitt 4.2 aus den jeweils frisch präparierten Klebstoffsystemen (Präparationsvorschriften s. Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2) und den mit Metallaufdampfschichten (Au, Al, Cu) versehenen Elektroden.

Wie im Bulk wird die **Vernetzung bei RT in der 25 μm -Klebung** maßgeblich durch das zeitabhängige Verhalten der DC-Leitfähigkeit und die zeitabhängige Verschiebung des α -Relaxationsgebietes geprägt. Die dielektrischen Spektren der 25 μm -Klebungen sind in Anhang 7.6.1 dem Bulk gegenübergestellt. Der qualitative Vergleich der Spektren läßt während der Vernetzung keine Unterschiede zwischen dem Bulk und den 25 μm -Klebungen erkennen, so daß die Diskussion anhand des zeitabhängigen Verlaufs von DC-Leitfähigkeit und α -Relaxationszeit geführt wird (s. Abb. 4-33).

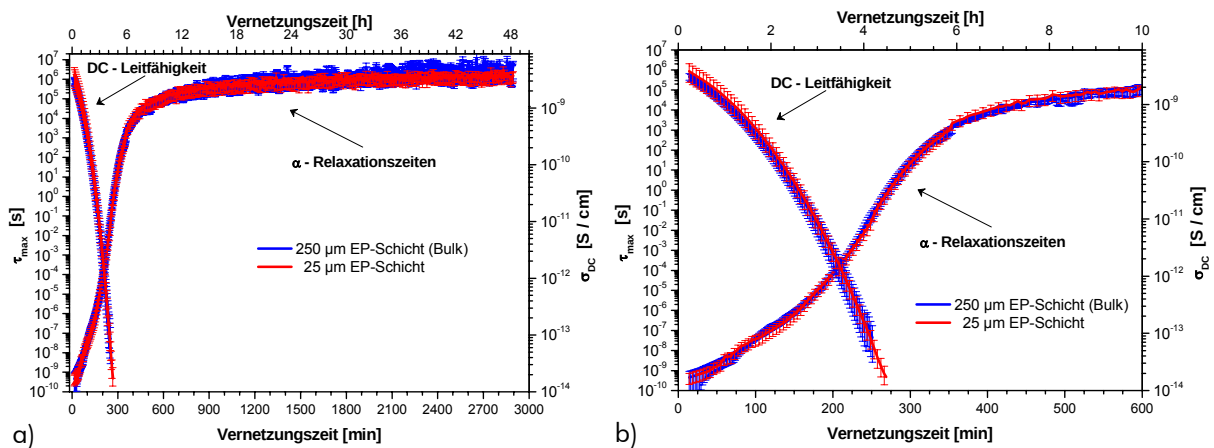


Abb. 4-33: Verlauf der DC-Leitfähigkeit und der α -Relaxationszeit während der Vernetzung des Epoxidsystems in 25 μm dicken Al-Klebungen im Vergleich zum Bulk (250 μm dicke Al-Klebungen): a) über den Zeitraum von 48 h, b) im Zeitbereich der chemischen Verglasung

Bulk und 25 μm -Klebung zeigen ein identisches Verhalten während der Vernetzungsreaktion, das sich durch das stetige Absinken der DC-Leitfähigkeit sowie durch das Ansteigen der Relaxationszeit bis hin zu einem konstanten Endwert äußert. Dabei erfolgen der Anstieg der α -Relaxationszeit und das Abknicken (bei ca. 350 bis 400 min) in einen für den Glaszustand charakteristischen konstanten Wert für den Bulk und die 25 μm -Klebung in gleicher Weise (s. Abb. 4-33). Damit läuft der Vorgang der Verglasung im selben Zeitintervall ab und die Relaxationszeit überstreicht dasselbe Größenintervall [10^{-9} s bis 10^6 s]. Der Abfall der DC-Leitfähigkeit vollzieht sich für Bulk und 25 μm -Klebung ebenfalls im selben Zeitintervall. Damit ist der Verlauf der Vernetzungsreaktion in den 25 μm -Klebungen dem Bulk gleichzusetzen und führt zur Ausbildung derselben Netzwerkstruktur.

Die Substrate beeinflussen den Verlauf der Vernetzungsreaktion in den 250 μm - und 25 μm -Klebungen, aber dieser Einfluß ist gering (s. Abb. 4-34 und Abb. 4-35). Während das Verhalten für Au- und Cu-Klebungen annähernd identisch ist, steigen die α -Relaxationszeiten während der Verglasung des EP-Systems in den Al-Klebungen etwas rascher an, erreichen jedoch mit Ende der Vernetzungsreaktion annähernd dieselben Werte wie in den Cu- und Au-Klebungen. Des weiteren sinkt die DC-Leitfähigkeit in den Al-Klebungen im Laufe der Reaktion etwas schneller ab. Dies ist

sowohl für die 250 μm -Klebung als auch für die 25 μm -Klebung der Fall (vgl. Abb. 4-34 und Abb. 4-35).

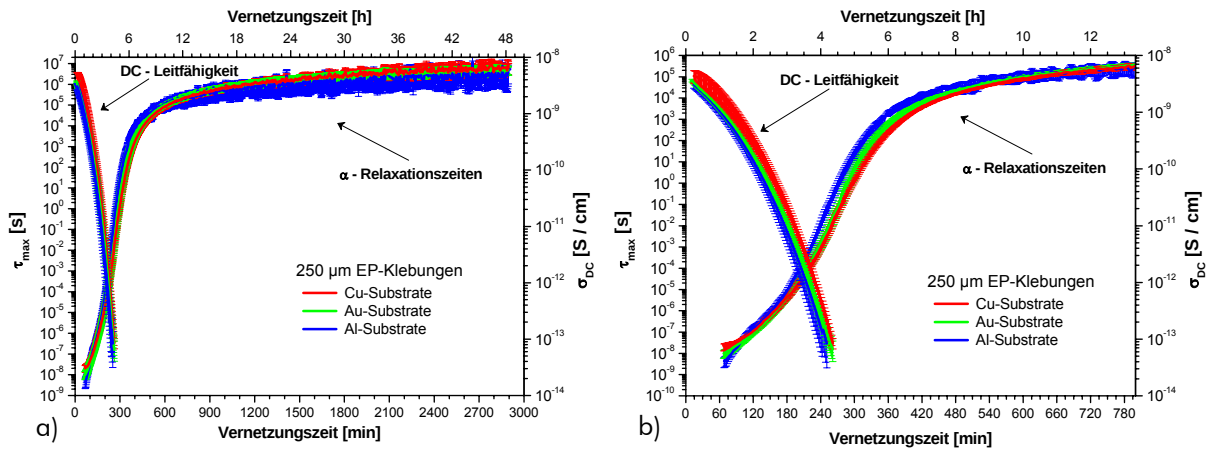


Abb. 4-34: Verlauf der DC-Leitfähigkeit und der α -Relaxationszeit während der Vernetzung des Epoxidsystems in 250 μm dicken EP-Klebung in Abhängigkeit vom Substratmaterial: a) über den Zeitraum von 48 h, b) im Zeitbereich der chemischen Verglasung

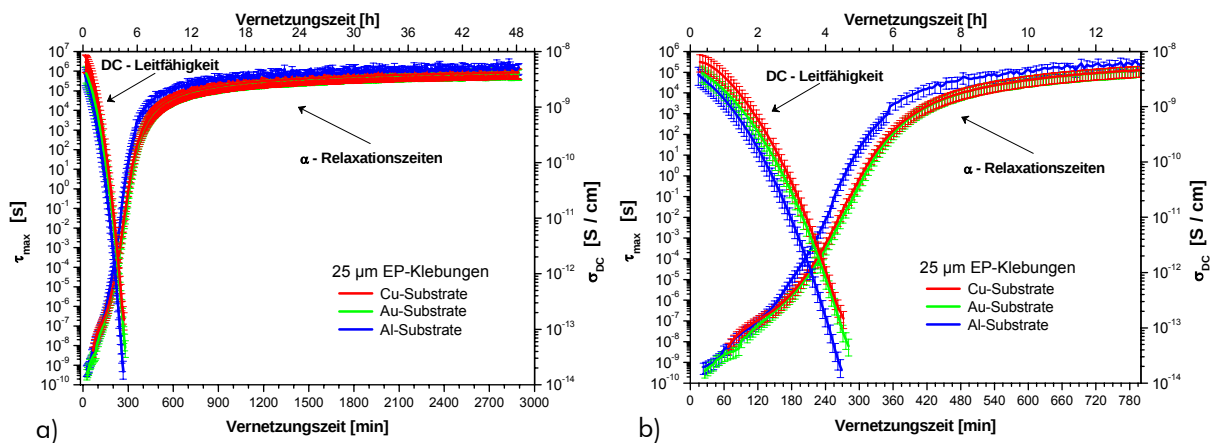


Abb. 4-35: Verlauf der DC-Leitfähigkeit und der α -Relaxationszeit während der Vernetzung des Epoxidsystems in 25 μm dicken EP-Klebung in Abhängigkeit vom Substratmaterial: a) über den Zeitraum von 48 h, b) im Zeitbereich der chemischen Verglasung

Im Unterschied zu den 25 μm -Klebung weisen die **5 μm -Klebung** während der Vernetzung bereits deutliche Unterschiede im dielektrischen Spektrum im Vergleich zum Bulk auf (vgl. Abb. 4-14 und Abb. 4-36). Zwar wird das dielektrische Verhalten in $\varepsilon''(f, t_{cure})$ zu Beginn der Reaktion analog zum Bulk durch das Vorhandensein der DC-Leitfähigkeit geprägt und in $\varepsilon'(f, t_{cure})$ macht sich auch das Vorliegen einer Elektrodenpolarisation (starker Anstieg von $\varepsilon'(f, t_{cure})$ für Frequenzen $< 2 \cdot 10^1$ Hz) bemerkbar (s. Abb. 4-36a), jedoch wird kein Relaxationsgebiet detektiert, das den Frequenzbereich während der Reaktion vollständig durchwandert. Stattdessen zeigt sich bereits zu Beginn der Reaktion ein Relaxationsgebiet bei $\sim 2 \cdot 10^4$ Hz, das seine Lage innerhalb der ersten Stunden nur leicht zu niedrigen Frequenzen ändert und dann annähernd zeitunabhängig im Spektrum verharret (s. Abb. 4-36b).

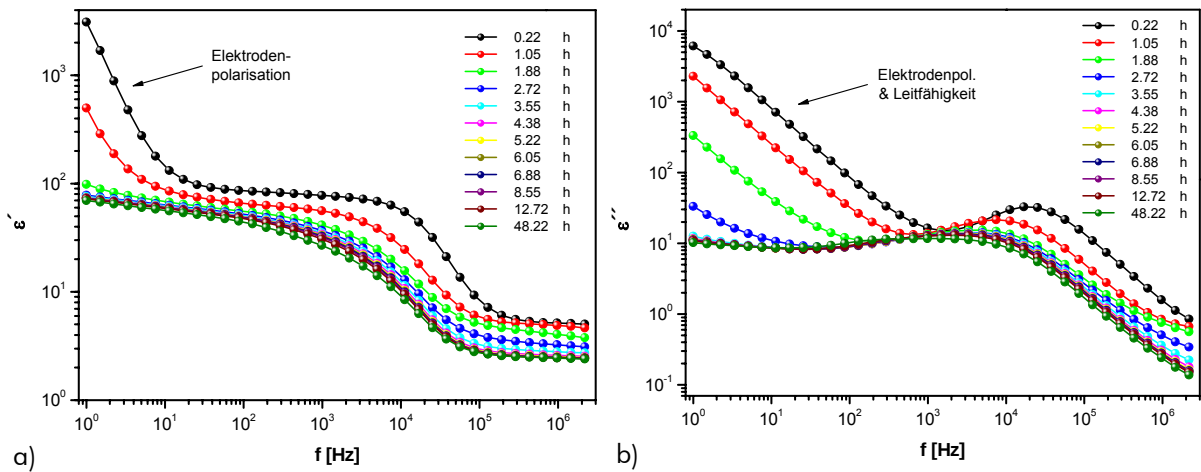


Abb. 4-36: Dielektrisches Verhalten des Epoxids in 5 µm Klebungen während der Vernetzungsreaktion bei RT: a) + b) ausgewählte isochrone $\varepsilon'(f)$ - bzw. $\varepsilon''(f)$ -Frequenzspektren in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit t_{cure} am Beispiel einer Al-EP-Klebung

Die Auswertung der reaktionsabhängigen Relaxationszeit $\tau_{\text{max}}(t_{\text{cure}})$ des Relaxationsgebietes und der Leitfähigkeit $\sigma(t_{\text{cure}})$ erfolgt in Anlehnung an die des Bulks (aus den isochronen Frequenzspektren $\varepsilon''(\omega)|_{t=\text{const}}$), d. h. der Leitfähigkeitsanteil wird linear und das Relaxationsgebiet durch einen HN-Peak angepaßt und bezüglich $\sigma_{\text{DC}}(t_{\text{cure}})$ und $\tau_{\text{max}}(t_{\text{cure}})$ analysiert.

Abb. 4-37 zeigt, daß in den 5 µm-Klebungen die Vernetzungsreaktion nur innerhalb der ersten drei Stunden zu dynamischen Veränderungen führt. Danach kommt die Reaktion scheinbar zum Erliegen und ein weitgehend zeitunabhängiger Zustand stellt sich ein. Zu Beginn der Reaktion ist die DC-Leitfähigkeit gegenüber dem Bulkwert (vgl. Abb. 4-15b) leicht erhöht ($\sigma_{\text{DC}}^{5\mu\text{m}}(15 \text{ min}) \approx 6 \cdot 10^{-9} > \sigma_{\text{DC}}^{\text{Bulk}}(15 \text{ min}) \approx 2 \cdot 10^{-9}$). Das Absinken der DC-Leitfähigkeit innerhalb der ersten drei Stunden erfolgt dann in ähnlicher Weise zum Bulk, allerdings bleibt die DC-Leitfähigkeit gegenüber dem Bulkwert weiterhin erhöht ($\sigma_{\text{DC}}^{5\mu\text{m}}(3 \text{ h}) \approx 1,5 \cdot 10^{-11} > \sigma_{\text{DC}}^{\text{Bulk}}(3 \text{ h}) \approx 3 \cdot 10^{-12}$). Mit fortschreitender Reaktionszeit ($t_{\text{cure}} > 3 \text{ h}$) sinkt die DC-Leitfähigkeit jedoch nicht mehr weiter ab, sondern verharrt auf einem konstant hohen Niveau. Auch das Ansteigen der Relaxationszeit vollzieht sich nur innerhalb der ersten drei Stunden der Reaktion, ehe sich ein konstanter Wert einstellt. Dabei ist die Relaxationszeit zu Beginn der Reaktion gegenüber der α -Relaxationszeit im Bulk stark erhöht ($\tau_{\text{max}}^{5\mu\text{m}}(45 \text{ min}) \approx 2 \cdot 10^{-5} \gg \tau_{\text{max}}^{\text{Bulk}}(45 \text{ min}) \approx 2 \cdot 10^{-9}$), wohingegen der Anstieg der Relaxationszeit innerhalb der ersten drei Stunden deutlich schwächer ausfällt als im Bulk.

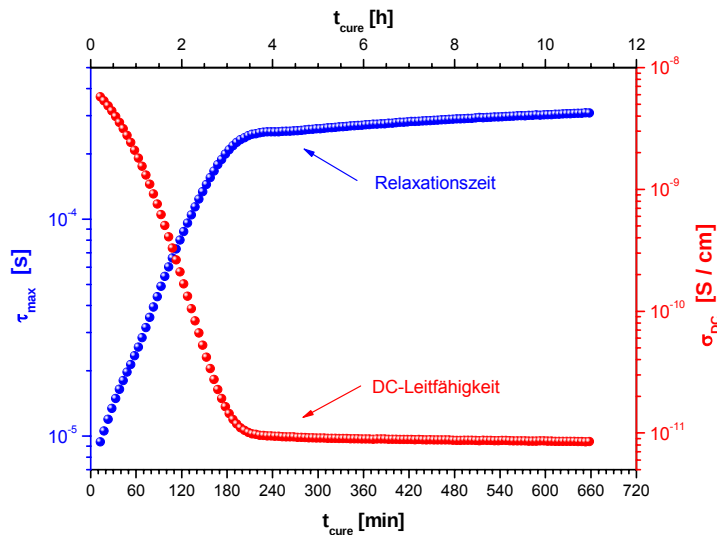


Abb. 4-37: Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der Relaxationszeit $\tau_{max}(t_{cure})$ während der RT-Vernetzung des Epoxidsystems in einer 5 μm dicken Al-EP-Klebung

Die Reaktion scheint damit in den 5 μm -Schichten in ihrem Reaktionsfortschritt nach 3 h gehemmt zu sein. Unter der Annahme, daß die DC-Leitfähigkeit, welche die Beweglichkeit ionischer Ladungsträger im System wiedergibt, maßgeblich durch die Verglasung eingeschränkt wird und die Verglasung im Bulk zu Werten $< 10^{-11} \text{ S/cm}$ geführt hat, muß davon ausgegangen werden, daß die Reaktion in den 5 μm -Schichten nicht zur Verglasung geführt hat. Dies erklärt allerdings noch nicht, warum das Verhalten der 5 μm -Schichten durch einen Relaxationsprozeß geprägt ist, dessen Relaxationszeit zu Beginn der Reaktion um vier Größenordnungen höher liegt als die α -Relaxationszeit im Bulk. Ob es sich bei diesem Relaxationsprozeß um die α -Relaxation handelt, kann aus dem Relaxationszeitverhalten während der Vernetzungsreaktion nicht abgeleitet werden. Allerdings beschreibt sein zeitabhängiges Verhalten, wie die DC-Leitfähigkeit, die dynamischen Veränderungen in den 5 μm -Schichten während der Vernetzungsreaktion.

Durch die verschiedenen Substrate (Al, Cu oder Au) wird der Verlauf der Vernetzungsreaktion in den 5 μm -Klebung nicht wesentlich beeinflusst (s. Abb. 4-38). Lediglich die substratspezifischen Abstufungen sind im Vergleich zu den dickeren Klebungen (250 μm und 25 μm) stärker ausgeprägt.

Während die DC-Leitfähigkeit in den 5 μm -Klebung zu Beginn der Reaktion für die verschiedenen Substrate annähernd gleiche Werte aufweist, führt die Reaktion zu Netzwerkzuständen des Epoxids, die für Al-Klebung die niedrigsten und für die Au-Klebung die höchsten DC-Leitfähigkeitswerte des Epoxids zeigen. Die Relaxationszeiten der 5 μm -Klebung zeigen bereits zu Beginn der Reaktion substratspezifische Unterschiede, wobei die Al-Klebung die niedrigsten und die Au-Klebung die höchsten Werte aufweisen. Durch die Reaktion nehmen die Relaxationszeiten in

ähnlicher Weise ab, so daß die substratspezifischen Abstufungen auch am Ende der Reaktion beibehalten werden.

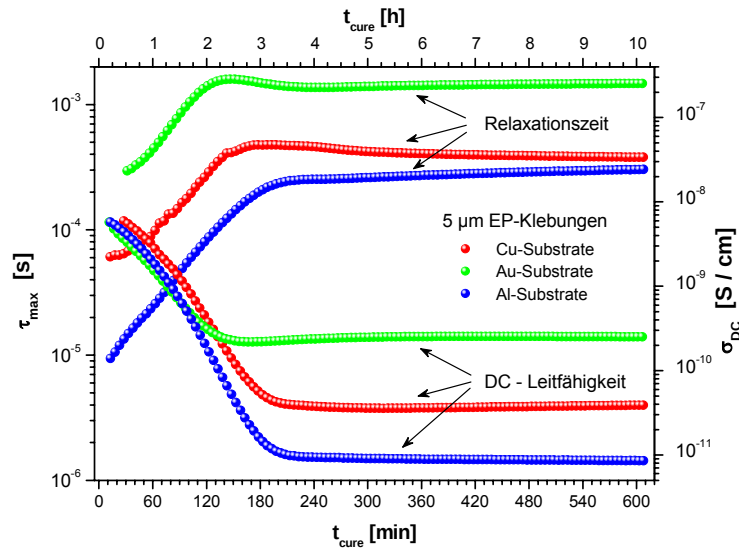


Abb. 4-38: Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der Relaxationszeit $\tau_{max}(t_{cure})$ während der Vernetzung des Epoxidsystems in 5 μm dicken EP-Klebungen in Abhängigkeit vom Substratmaterial

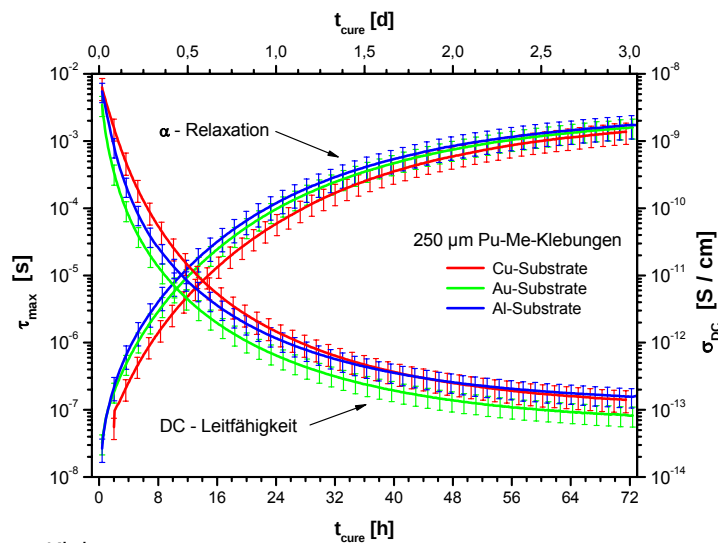
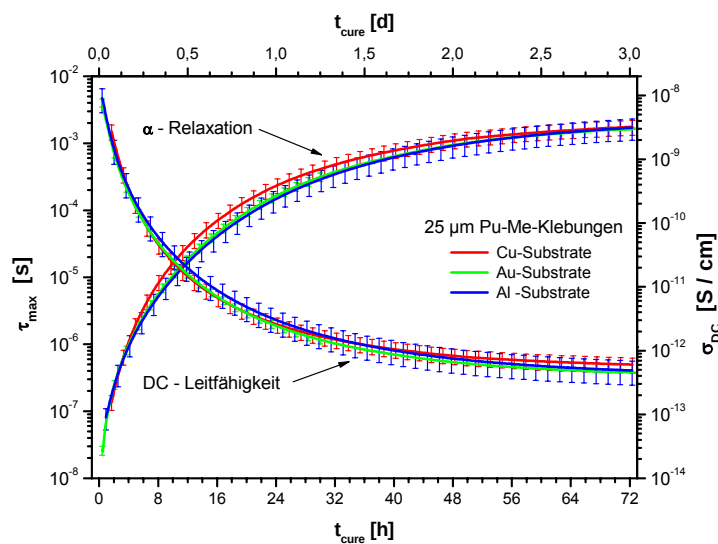
Die sich während der Vernetzungsreaktion andeutenden Veränderungen, insbesondere zwischen den 5 μm -Klebungen und den dickeren Klebungen, lassen sich allein aus den Ergebnissen der Vernetzung nicht erklären. Es wird jedoch erwartet, daß die Charakterisierung der durch die Vernetzungsreaktion eingestellten Zustände eine Interpretation der Veränderungen erlaubt.

4.4.1.2 RT-Vernetzung des Polyurethans in dünnen Klebungen

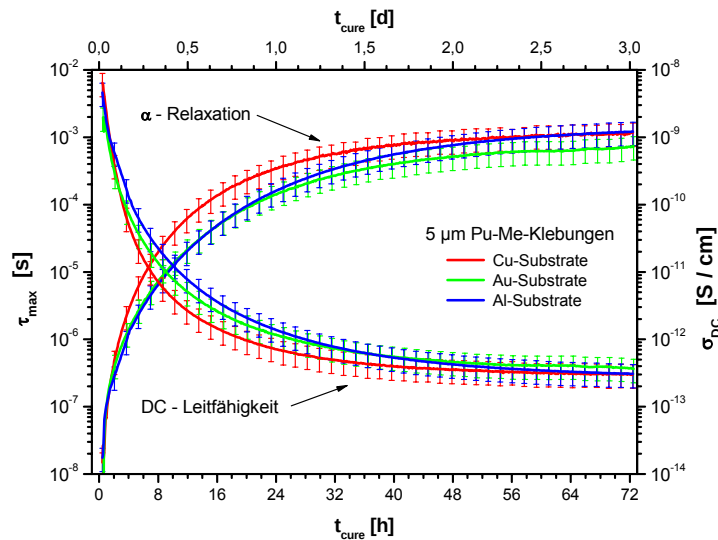
Die Vernetzung in den dünnen PU-Klebungen (Schichtdicke: 25 μm und 5 μm) wird analog zu den Bulk-Proben (250 μm Schichtdicke) über 72 h bei 23 °C dielektrisch beobachtet, wobei alle 300 s ein Frequenzscan von 10^0 Hz bis $3 \cdot 10^6$ Hz durchgeführt wird.

Der Vergleich der dielektrischen Spektren (in Anhang 7.6.2 zusammengestellt) zeigt, daß das dielektrische Verhalten der PU-Klebungen unabhängig von der Schichtdicke und dem Substratmaterial im wesentlichen durch das reaktionszeitabhängige Verhalten der DC-Leitfähigkeit und durch die Verschiebung des α -Relaxationsgebietes bestimmt wird. Aus dem qualitativen Vergleich der Spektren können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Daher wird im folgenden die weitere Diskussion anhand des Verlaufs von $\sigma(t_{cure})$ und $\tau(t_{cure})$ geführt, die analog zum Bulk (s. Abschnitt 4.3.1.2) aus den isochronen Frequenzspektren $\varepsilon''(\omega)|_{t_{cure} = \text{const}}$ ermittelt wurden.

Abb. 4-39 zeigt den reaktionszeitabhängigen Verlauf⁵⁶⁾ von $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und $\tau_{max}(t_{cure})$ für die PU-Klebungen abnehmender Schichtdicke und variierendem Substratmaterial. Der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion wird dabei sowohl für die 250 μm - als auch für die 25 μm -Klebungen (s. Abb. 4-39a-b) nur unwesentlich durch die Substrate beeinflusst. Die Unterschiede insbesondere bei den 250 μm -Schichten bewegen sich innerhalb des Fehlerbereichs. Damit ergibt sich für den Verlauf der DC-Leitfähigkeit sowie der α -Relaxationszeiten in den 250 μm - und 25 μm -Klebungen jeweils ein gewisser Bandbereich, in dem der Abfall der DC-Leitfähigkeit bzw. das Ansteigen der α -Relaxationszeit liegt (s. Abb. 4-39a-b).


a) 250 μm -Klebungen

b) 25 μm -Klebungen

⁵⁶⁾ Mittelwert und Abweichung (Größtfehler zum Mittelwert) aus jeweils zwei Probenmessungen, wobei jede Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.



c) 5 µm-Klebung

Abb. 4-39 Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und der α -Relaxationszeit $\tau_{\alpha,max}(t_{cure})$ während der RT-Vernetzung des Polyurethans in Pu-Me-Klebung in Abhängigkeit vom Substratmaterial: a) 250 µm dicke Klebungen, b) 25 µm dicke Klebungen, c) 5 µm dicke Klebungen

In den 5 µm-Klebung (s. Abb. 4-39c) sind die substratspezifischen Einflüsse stärker ausgeprägt als in den dickeren Schichten (250 µm und 25 µm). Besonders auffällig ist das frühere Ansteigen der α -Relaxationszeit sowie das frühere Absinken der DC-Leitfähigkeit in den Cu-Klebung gegenüber dem annähernd gleichwertigen Verhalten in den Al- und Au-Klebung. Ausgehend von annähernd gleichen Werten zu Beginn der Reaktion, steigt die Relaxationszeit für die Cu-Klebung schneller an als in den Al- und Au-Klebung, bei denen der Anstieg nahezu in gleicher Weise erfolgt. Gleichzeitig sinkt die DC-Leitfähigkeit in den Cu-Klebung schneller ab. Gegen Ende der Reaktion pendelt sich die Relaxationszeit wie die DC-Leitfähigkeit der 5 µm-Klebung auf einen substratunabhängigen Endwert ein (s. Abb. 4-39c). Das frühere Ansteigen der Relaxationszeiten sowie das frühere Absinken der DC-Leitfähigkeit weisen damit auf einen zeitweise beschleunigten Reaktionsfortschritt in den Cu-Klebung hin.

Abb. 4-40a und Abb. 4-40b fassen das schichtdickenabhängige Verhalten von $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und $\tau_{max}(t_{cure})$ während der Vernetzungsreaktion des Polyurethans in Metallklebung unterschiedlicher Klebdicke zusammen⁵⁷⁾. Eine Verringerung der Schichtdicke führt zwar zum früheren Ansteigen der α -Relaxationszeit in den dünnen Schichten (25 µm und 5 µm), aber am Ende der Reaktion wird nahezu der gleiche Endwert wie im Bulk (250 µm) erreicht. In den Cu-Klebung ist dabei das frühere Ansteigen, insbesondere für die 5 µm dicken Schichten, besonders stark ausgeprägt

⁵⁷⁾ Die Abbildungen des schichtdickenabhängigen Verhaltens von $\sigma_{DC}(t_{cure})$ und $\tau_{max}(t_{cure})$ für die einzelnen Substratmaterialien (Al, Cu, Au) sind in Anhang 7.7 zusammengestellt.

(s. Abb. 4-40a). Das frühere Ansteigen der Relaxationszeiten kann durch eine schneller ablaufende Reaktion im Polyurethan erklärt werden. Durch den zeitweise beschleunigten Reaktionsfortschritt werden die kooperativen Bewegungen dementsprechend schneller eingeschränkt und es kommt zu einem stärkeren Ansteigen der α -Relaxationszeit. Der raschere Reaktionsfortschritt zu früheren Zeiten führt aber zwangsläufig zu einer früheren Verlangsamung der Reaktion, so daß sich nach endlicher Zeit die α -Relaxationszeiten von Bulk und dünnen Schichten wieder einander annähern. Das frühere Absinken der DC-Leitfähigkeit zu Beginn der Reaktion (s. Abb. 4-40b) bestätigt den beschleunigten Reaktionsfortschritt in den 5 μm -Klebungen insbesondere für Kupfer. Allerdings fällt das Absinken der DC-Leitfähigkeit in den 25 μm -Klebungen etwas schwächer aus als im Bulk (250 μm) und führt gegen Ende der Reaktion zu leicht erhöhten DC-Werten, die noch über denen der 5 μm -Schichten liegen (s. Abb. 4-40b). Damit läßt die DC-Leitfähigkeit im Unterschied zur α -Relaxationszeit keinen eindeutigen Schluß auf eine schichtdickenabhängige Tendenz zu. Eine weitergehende Interpretation der Ergebnisse, insbesondere der substratspezifischen Auswirkungen auf das Polyurethan, kann allein aus den Ergebnissen der Vernetzung nicht erfolgen.

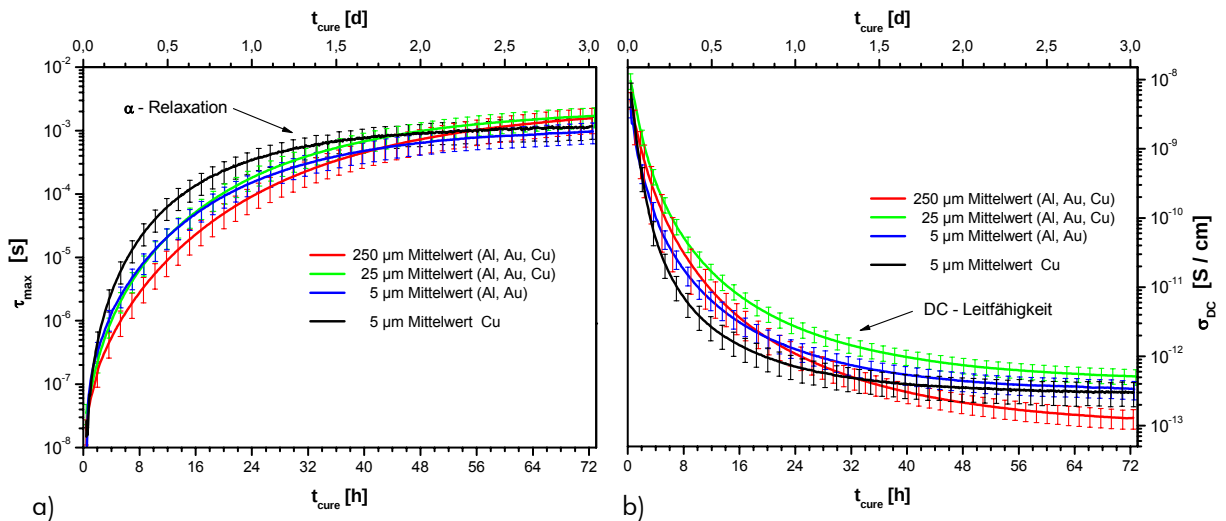


Abb. 4-40: Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(t_{\text{cure}})$ und der α -Relaxationszeit $\tau_{\alpha,\max}(t_{\text{cure}})$ während der RT-Vernetzung des Polyurethans in Pu-Me-Klebungen in Abhängigkeit vom Substratmaterial und von der Klebschichtdicke: a) α -Relaxationszeit $\tau_{\alpha,\max}(t_{\text{cure}})$, b) DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(t_{\text{cure}})$

4.4.2 Charakterisierung der molekularen Dynamik der RT-vernetzten Klebstoffsysteme in dünnen Klebungen

Die Charakterisierung der RT-vernetzten Klebstoffsysteme in dünnen Epoxid- und Polyurethan-Klebungen erfolgt in analoger Weise zum Bulk, vgl. Abschnitt 4.3.2.1 und Abschnitt 4.3.2.2.

4.4.2.1 Charakterisierung des RT-vernetzten Epoxids in dünnen Klebungen

Wie im Bulk wird das dielektrische Verhalten der 25 μm Klebungen im Temperaturbereich von 25 $^{\circ}\text{C}$ bis $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch zwei Nebenrelaxationsgebiete bestimmt, die mit sinkender Temperatur analog zum Bulk zu niedrigen Frequenzen verschoben werden⁵⁸⁾. Abb. 4-41 gibt das dielektrische Verhalten im Bulk und in den 25 μm -Klebung vergleichend wieder.

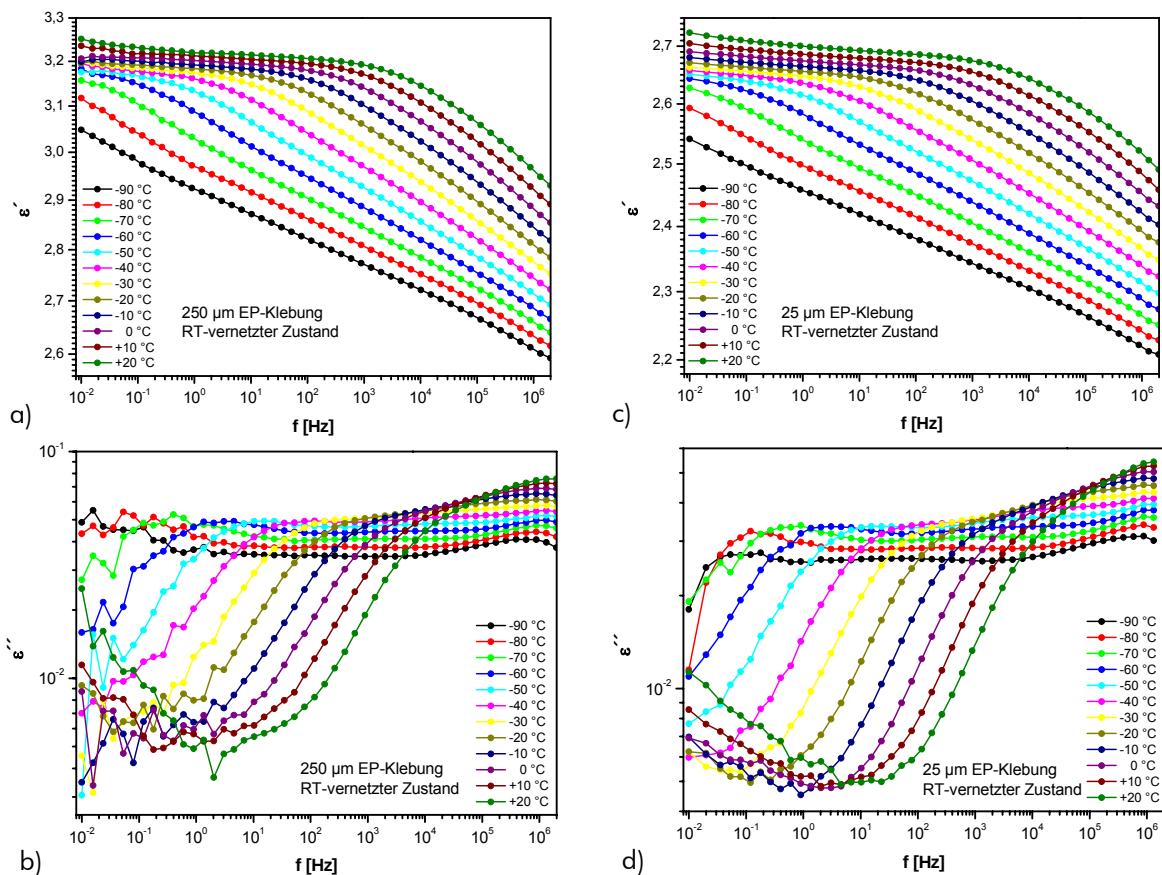


Abb. 4-41: Dielektrisches Verhalten des RT-vernetzten Epoxids im Temperaturbereich von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vergleich: Bulk (250 μm) zu 25 μm EP-Klebung (exempl. für Al-EP-Klebung), a) + b) geben die ausgewählten $\varepsilon'(f, T)$ - bzw. $\varepsilon''(f, T)$ -Spektren des Bulks c) + d) die ausgewählten $\varepsilon'(f, T)$ - bzw. $\varepsilon''(f, T)$ -Spektren der 25 μm -Klebung wieder.

⁵⁸⁾ Aufgrund der starken Überlagerung der beiden Relaxationsgebiete wird in den Spektren der Eindruck vermittelt, daß es sich lediglich um ein Relaxationsgebiet mit sehr breiter Relaxationszeitverteilung handelt. Die detaillierte Auswertung passend skalierten 2D-Frequenzspektren für jede Temperatur bestätigt allerdings die Ausprägung zweier Relaxationsgebiete (vgl. Abb. 4-19, S. 83).

Die systematische temperaturabhängige Verschiebung der beiden Nebenrelaxationsgebiete in den Bulk-Proben wie in den 25 μm -Klebungen bietet eine direkte Vergleichsmöglichkeit, um sowohl die dickenabhängigen als auch die substratspezifischen Einflüsse auf die ausgebildete Netzwerkstruktur im Glaszustand des Epoxids zu erfassen. Die nachfolgende Abb. 4-42 faßt das Relaxationszeit-Verschiebungsverhalten der Nebenrelaxationsgebiete in den Bulk- und den 25 μm -Klebungen für unterschiedliche Metallsubstrate vergleichend zusammen.

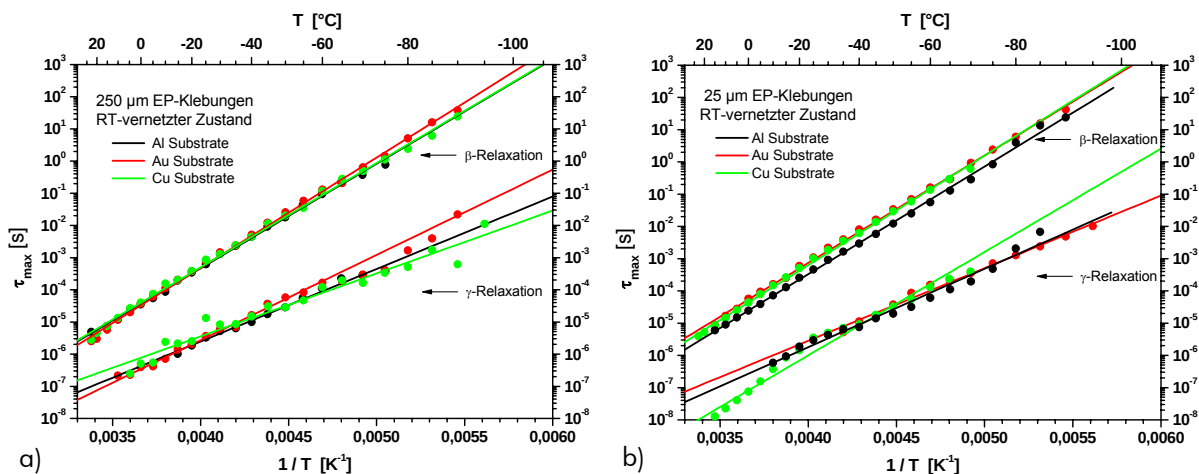


Abb. 4-42: Temperaturabhängige Verschiebung der Nebenrelaxationsgebiete im RT-vernetzten Epoxid: a) im Bulk (250 μm dicke EP-Klebungen) und b) in 25 μm dicken EP-Klebungen in Abhängigkeit vom Substratmaterial

Sowohl für die Bulk-Proben als auch für die 25 μm -Proben wird die temperaturabhängige Verschiebung der beiden Nebenrelaxationsgebiete nur unwesentlich durch die Substrate beeinflusst⁵⁹⁾. Auch durch die Verringerung der Schichtdicke von 250 μm (Bulk) auf 25 μm bleibt das Relaxationszeit-Verschiebungsverhalten der Nebenrelaxationsgebiete unbeeinflusst. Die Unterschiede in den Aktivierungsenergien E_a (s. Abb. 4-43), die einerseits durch die Verringerung der Schichtdicke und andererseits durch die unterschiedlichen Substrate scheinbar hervorgerufen werden, bewegen sich im Bereich der statistischen Auswertegenauigkeit und erlauben es nicht, einen definierten substratabhängigen oder einen dickenabhängigen Effekt in den 250 μm - und 25 μm -Schichten nachzuweisen.

⁵⁹⁾ Die stärkeren Unterschiede im Verschiebungsverhalten des γ -Relaxationsgebietes für die unterschiedlichen Metalle, sind nicht auf einen Einfluß der Substrate zurückzuführen, sondern sie spiegeln vielmehr die Schwierigkeiten bei der Festlegung der genauen Maximumlage des Relaxationspeaks bei der Quantifizierung der Spektren wider.

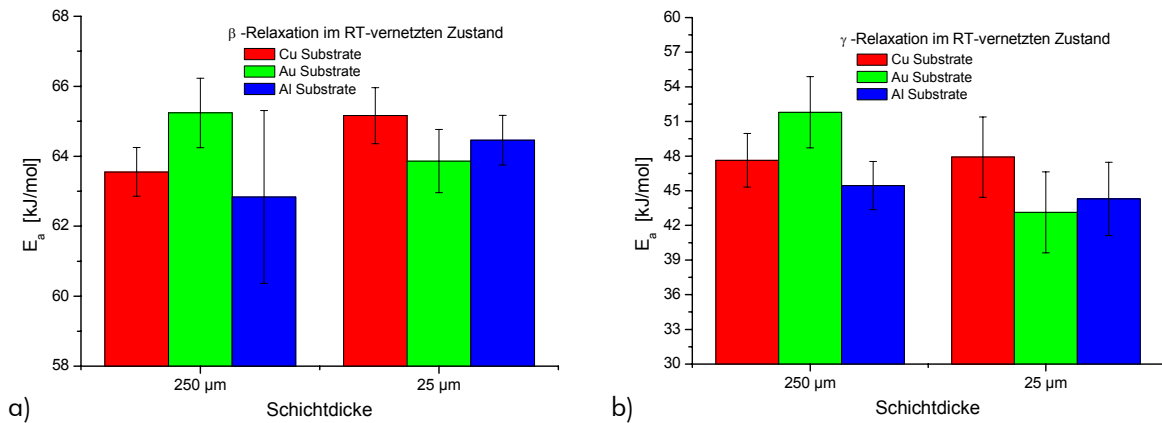


Abb. 4-43: Aktivierungsenergien E_a ⁶⁰⁾ der beiden Nebenrelaxationen im RT-vernetzten Epoxid in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke (250 μm (Bulk), 25 μm): a) β -Relaxation, b) γ -Relaxation

Die Vernetzungsreaktion bei RT hat demnach in den 250 μm - und 25 μm -Schichten zu einem Netzwerkzustand geführt, der sich durch eine annähernd gleichwertige lokale Dynamik auszeichnet und dessen Ausbildung weitgehend unabhängig von dem Substratmaterial ist.

Auch die kooperative Beweglichkeit in den Klebungen scheint weitestgehend unbeeinflusst von der Verringerung der Schichtdicke (von 250 μm auf 25 μm) und dem jeweiligen Substratkontakt während der Vernetzungsreaktion, denn die Vernetzungsreaktion führt in den Klebungen $\geq 25 \mu\text{m}$ Schichtdicke im Mittel zu einer dynamischen Glasübergangstemperatur⁶¹⁾ von $T_g(10 \text{ Hz}) \approx (62,5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ (s. Abb. 4-44).

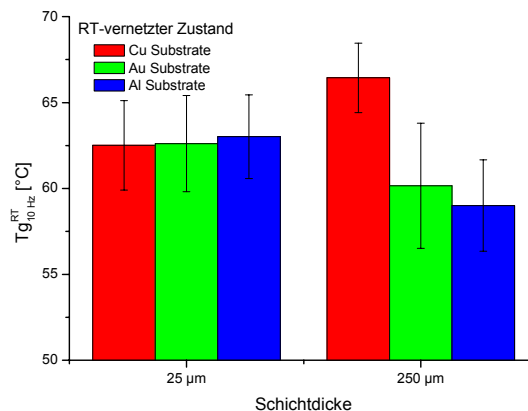


Abb. 4-44: Dynamische Glasübergangstemperatur⁶⁰⁾ im RT-vernetzten Epoxid bei 10 Hz in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke (250 μm ($\hat{=}$ Bulk), 25 μm)

⁶⁰⁾ Mittelwert und Standardabweichung über zwei bis drei Proben, wobei jede einzelne Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

⁶¹⁾ Die dynamischen Glasübergangstemperaturen in den 250 μm - und 25 μm -Schichten werden analog zu Abschnitt 4.3.2.1 durch Aufheizscans mit einer Heizrate von +8 K/min und einer festen Frequenz von 10 Hz dielektrisch aus der Stufe in $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ beim Überfahren des Glasübergangs vom glasartigen in den viskoelastischen Zustand bestimmt.

Die 5 μm -Klebung erlauben keinen direkten Vergleich mit dem Bulkverhalten, denn wie die Ergebnisse der RT-Vernetzung (s. Abschnitt 4.4.1.1) zeigen, führt die Reaktion in den 5 μm -Schichten zu einer Struktur, deren Dynamik sich deutlich von der im Bulk unterscheidet: Die 5 μm -Schichten weisen nach 48 h RT-Vernetzung noch eine ausgeprägte DC-Leitfähigkeit sowie das Vorhandensein eines intensitätsstarken Relaxationsgebietes bei ca. 10^3 Hz auf (s. Abb. 4-45a und Anhang 7.8). Statt dessen ist die DC-Leitfähigkeit in den dickeren Klebungen während der Reaktion auf einen dielektrisch nicht mehr nachweisbaren Wert abgeklungen. Die α -Relaxation hat das Frequenzfenster komplett durchwandert und nach 48 h prägen nur noch die niederfrequente Flanke des Nebenrelaxationsgebietes das dielektrische Verhalten bei hohen Frequenzen und bei niedrigen Frequenzen die hochfrequente Flanke des durchs Frequenzfenster gewanderten α -Relaxationsgebietes (s. Abb. 4-45b).

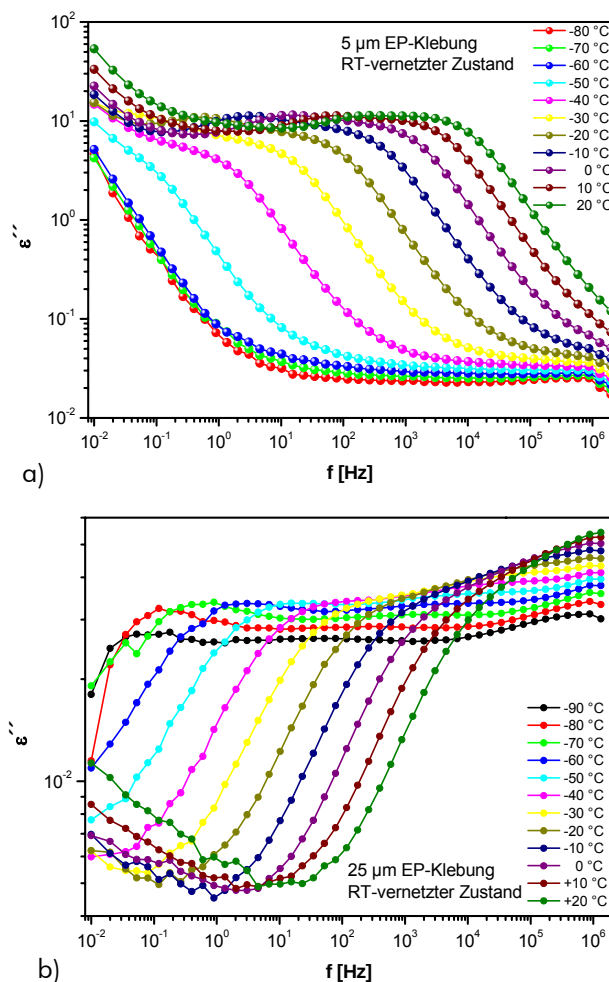


Abb. 4-45: Dielektrisches Verhalten $\varepsilon''(f,T)$ des RT-vernetzten Epoxids im Temperaturbereich von -90 °C bis 20 °C im Vergleich: (exemplarisch für Al-EP-Klebung),
a) 5 μm EP-Klebung b) 25 μm EP-Klebung

Nach der RT-Vernetzung führt die Senkung der Temperatur in den 5 μm -Schichten erwartungsgemäß zum Absinken des DC-Anteils sowie einer systematischen Verschiebung des Relaxationsbeitrages zu niedrigen Frequenzen (s. Abb. 4-45a) und charakterisiert damit das temperaturabhängige Verhalten in den 5 μm -Schichten. Im Unterschied zu den dickeren Schichten zeichnet sich dieses Verhalten allerdings nicht durch ein arrheniusartiges Ansteigen der Nebenrelaxationszeiten mit sinkender Temperatur aus (s. Abb. 4-42), sondern wird einerseits durch den Abfall der DC-Leitfähigkeit und andererseits durch das gekrümmte („Vogel-Fulcher-artige“) Ansteigen der Relaxationszeit mit sinkender Temperatur bestimmt (s. Abb. 4-46 und Anhang 7.9).

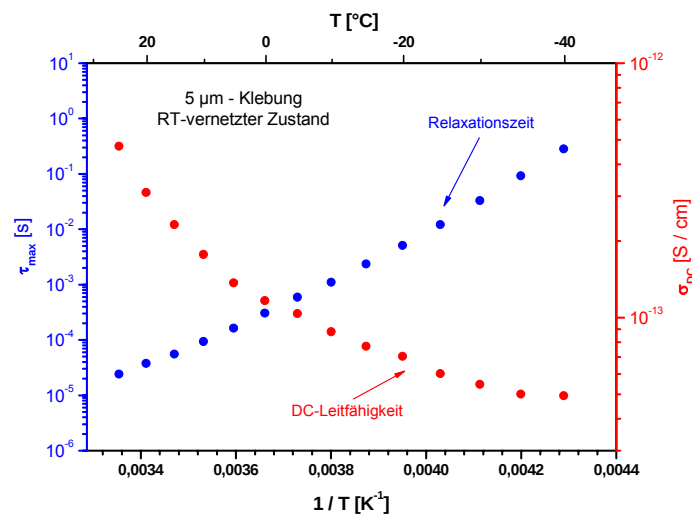


Abb. 4-46: Temperaturabhängiges Relaxationszeitverhalten $\tau_{\max}(T)$ und temperaturabhängiger Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(T)$ in 5 μm dicken EP-Klebung am Beispiel einer RT-vernetzten Al-EP-Klebung

Das abweichende temperaturabhängige Verhalten der 5 μm -Schichten gegenüber den dickeren Schichten ist damit zu begründen, daß die Vernetzungsreaktion in den 5 μm -Schichten nicht zur Verglasung des EP-Systems geführt hat. Hierfür sprechen einerseits das gekrümmte Ansteigen der Relaxationszeit, welches als charakteristisches Kennzeichen für den α -Prozeß gilt, der unmittelbar an das kooperative Bewegungsvermögen gekoppelt ist, und andererseits die relativ hohen DC-Leitfähigkeitswerte nach der RT-Vernetzung. Das gekrümmte Ansteigen der Relaxationszeit bildet das Einfrieren der kooperativen Bewegungsvorgänge mit sinkender Temperatur, d. h. die thermische Verglasung in den 5 μm -Schichten ab. Bestätigt wird dies durch die dynamischen Glasübergangstemperaturen, die aus den kontinuierlichen Aufheizscans der Proben analog zum Bulk dielektrisch ermittelt werden können⁶²⁾. Die Glas-

⁶²⁾ Die dynamischen Glasübergangstemperaturen in den 5 μm -Schichten werden analog zu Abschnitt 4.3.2.1 durch Aufheizscans mit einer Heizrate von +8 K/min und einer festen Frequenz von 10 Hz dielektrisch aus der Stufe in $\epsilon'(T)|_{f=10\text{ Hz}}$ beim Überfahren des Glasübergangs vom glasartigen in den viskoelastischen Zustand bestimmt.

übergangstemperaturen liegen für die 5 μm -Schichten deutlich unter Raumtemperatur und zeigen zudem eine ausgeprägte Substratabhängigkeit im Vergleich zu den 25 μm -Klebungen (s. Abb. 4-47).

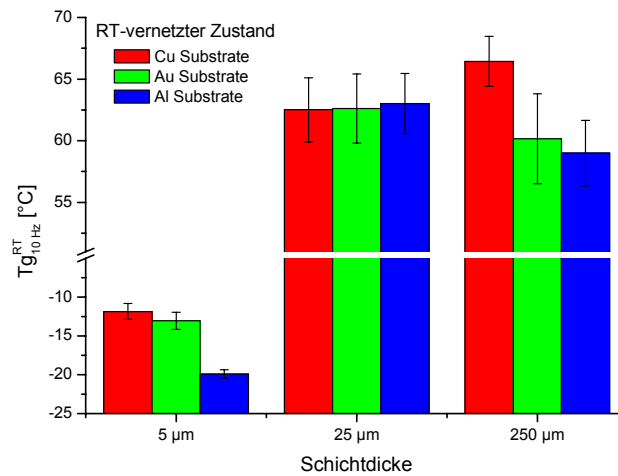


Abb. 4-47: Dynamische Glasübergangstemperatur im RT-vernetzten Epoxid bei 10 Hz in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke (250 μm ($\hat{=}$ Bulk), 25 μm , 5 μm)

4.4.2.2 Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans in dünnen Klebungen

Die Charakterisierung des RT-vernetzten Polyurethans in dünnen Klebungen erfolgt analog zum Bulk (s. Abschnitt 4.3.2.2). Hierzu werden die 72 h RT-vernetzten Proben aus dem glasartigen Zustand (Starttemperatur: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit einer Heizrate von $+8\text{ K/min}$ auf $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und kontinuierlich das dielektrische Verhalten für eine feste Frequenz aufgezeichnet. Aus dem stufenartigen Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ beim thermischen Überfahren des Glasübergangs wird die Glasübergangstemperatur aus dem Wendepunkt der Glasstufe in $\varepsilon'(T)$ bestimmt. Die $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Spektren der einzelnen Proben, aus denen die Glasübergangstemperatur ermittelt wurde, sind in Anhang 7.10 exemplarisch zusammengestellt.

Das RT-vernetzte Polyurethan zeigt in den 25 μm -Klebungen näherungsweise dieselben Glasübergangstemperaturen wie die Bulk-Proben (250 μm -Schichten) (s. Abb. 4-48). Sowohl im Bulk als auch in den 25 μm -Klebungen stellen sich im Mittel substratabhängige Abstufungen der Glasübergangstemperaturen ein, die in den 25 μm -Klebungen allerdings deutlicher ausgeprägt sind als in den Bulk-Proben. Die 25 μm -Klebungen weisen für Kupfer die höchsten Glasübergangstemperaturen mit $T_g(\text{Cu}) \approx (11 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf, gefolgt von den Al-Klebungen mit T_g -Werten von $T_g(\text{Al}) \approx (7 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ und den Au-Klebungen mit dem niedrigsten $T_g(\text{Au}) \approx (5 \pm 0,5)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Bulk zeigt sich insbesondere für den Kontakt mit den Cu-Substraten ein gegenüber den Al- und Au-Substraten erhöhter Glasübergang, während die Al- und Au-Klebungen annähernd gleiche T_g -Werte für den Bulk aufweisen.

In den 5 μm -Klebungen sind die Glasübergangstemperaturen im Polyurethan gegenüber den dickeren Klebungen ($\geq 25 \mu\text{m}$ Schichtdicke) niedriger (s. Abb. 4-48), wobei die Absenkung der T_g -Werte im Polyurethan für die Al- und Cu-Klebungen deutlich schwächer ausfällt (im Mittel ca. 2 K – 3 K) als in den Au-Klebungen (T_g -Abfall von ca. 23 K gegenüber den 25 μm -dicken Au-Klebungen).

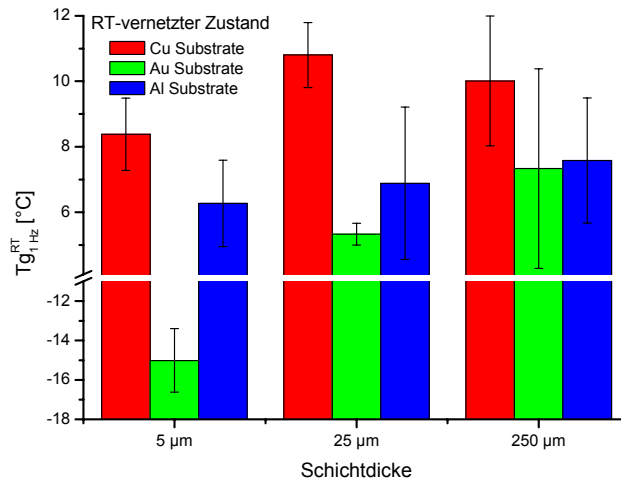


Abb. 4-48: Dynamische Glasübergangstemperatur⁶³⁾ im RT-vernetzten Polyurethan bei 1 Hz in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke (250 μm ($\hat{=}$ Bulk), 25 μm , 5 μm)

In den RT-vernetzten Polyurethanklebungen führt die Verringerung der Klebstoffdicke von 25 μm auf 5 μm demzufolge zur Erniedrigung des Glasübergangs, wobei das Ausmaß der T_g -Absenkung vom jeweiligen Substratmaterial abhängt. Diese fällt mit ca. 23 K am stärksten für die Au-Klebungen aus, danach folgen die Cu-Klebungen mit ~ 4 K und die Al-Klebungen mit ~ 1 K. Darüber hinaus ist auffällig, daß die Glasübergangstemperaturen sowohl für die dünnen aber auch für die dickeren PU-Klebungen – bis hin zu den 250 μm -dicken Schichten – eine substratabhängige Abstufung aufweisen, mit sinkenden T_g -Werten für Cu-, Al-, Au-Klebungen.

⁶³⁾ Mittelwert und Standardabweichung aus jeweils zwei Probenmessungen, wobei jede einzelne Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

4.4.3 Charakterisierung der molekularen Dynamik der nachvernetzten Klebstoffsysteme in dünnen Klebungen

Die Charakterisierung der nachvernetzten Klebstoffe in dünnen Epoxid- und Polyurethan-Klebungen erfolgt in analoger Weise zum Bulk, vgl. Abschnitt 4.3.4.1 und 4.3.4.2. Hierzu wurden die zunächst bei Raumtemperatur vernetzten Proben einer Nachvernetzung (Abschnitt 4.3.3) unterzogen, die im Falle des Epoxids 1 h bei 120 °C und für die Polyurethan-Proben 4 h bei 90 °C umfaßte.

4.4.3.1 Charakterisierung des nachvernetzten Epoxids in dünnen Klebungen

In den 25 µm-Klebungen wird die lokale Dynamik der nachvernetzten Proben analog zum Bulk (vgl. Abschnitt 4.3.4.2) durch ein Nebenrelaxationsgebiet mit breiter Relaxationszeitverteilung geprägt, das sich mit sinkender Temperatur erwartungsgemäß zu niedrigen Frequenzen verschiebt. Abb. 4-49 gibt die temperaturabhängige Verschiebung des Nebenrelaxationsgebietes exemplarisch für eine 25 µm-Al-EP-Klebung im nachvernetzten Zustand wieder⁶⁴⁾.

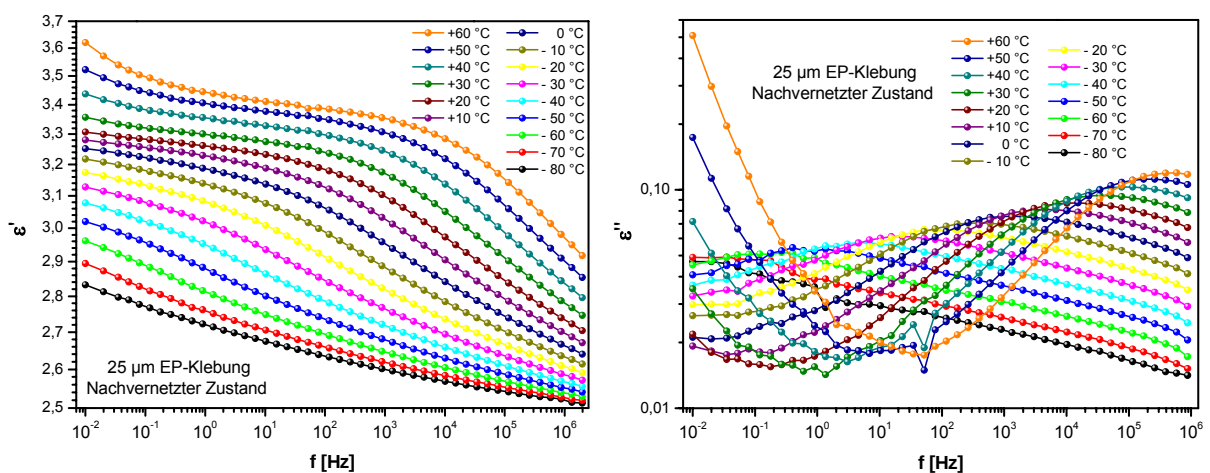


Abb. 4-49: Dielektrisches Verhalten $\varepsilon'(f, T)$ und $\varepsilon''(f, T)$ des nachvernetzten Epoxids, exemplarisch für eine 25 µm dicke Al-EP-Klebung

Zur Beurteilung der lokalen Dynamik wird das zugehörige Relaxationszeit-Verschiebungsverhalten $\tau_{\max}(1/T)$, sowie die hieraus gewonnene scheinbare Aktivierungsenergie E_a der Nebenrelaxation genutzt. Die 25 µm-Klebungen weisen im nachvernetzten Zustand keine Unterschiede in der lokalen Dynamik gegenüber dem Bulk auf (s. Abb. 4-50). Auch substratspezifische Einflüsse sind weder für den Bulk noch für die 25 µm-Klebungen feststellbar (s. Abb. 4-50).

⁶⁴⁾ Die dielektrischen Spektren der 25 µm-dicken Cu- und Au-EP-Klebungen sowie der Bulk-Klebungen sind in Anhang 7.11 zusammengestellt.

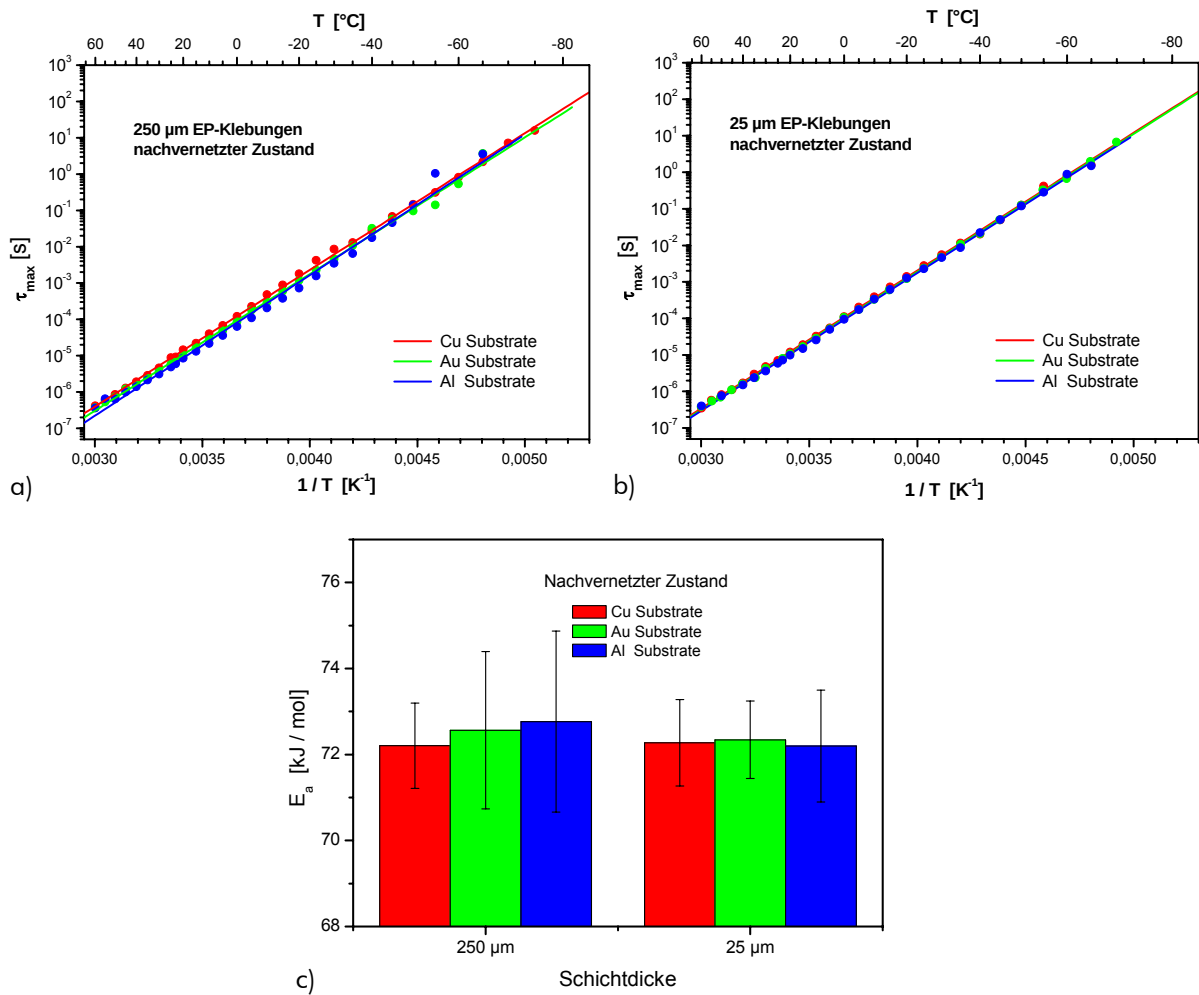


Abb. 4-50: Vergleich der temperaturabhängigen Relaxationszeitverschiebung in den a) Bulk (250 μm)- und den b) 25 μm -Klebung sowie der c) zugehörigen Aktivierungsenergien⁶⁵⁾ des Nebenrelaxationsgebietes in Abhängigkeit vom Substratmaterial im nachvernetzten Epoxid

Darüber hinaus bewirkt die Nachvernetzung in den 25 μm -Klebung wie im Bulk eine Erhöhung der dynamischen Glasübergangstemperatur gegenüber dem RT-vernetzten Zustand ($T_g(\text{RT}) \approx (62,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$) von ca. +67 K (s. Abb. 4-51). In den 25 μm -Klebung liegt demzufolge der Glasübergang nach der Nachvernetzung im Mittel bei $(130 \pm 3) ^\circ\text{C}$ vergleichbar zum Bulk. Die substratspezifischen Einflüsse auf die Lage des Glasübergangs sind dabei als vernachlässigbar gering zu bewerten (s. Abb. 4-51). Damit zeigen die Bulk- und die 25 μm -Klebung ein annähernd gleichwertiges kooperatives Bewegungsvermögen im nachvernetzten Zustand.

⁶⁵⁾ Mittelwert und Standardabweichung über zwei bis drei Proben, wobei jede einzelne Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

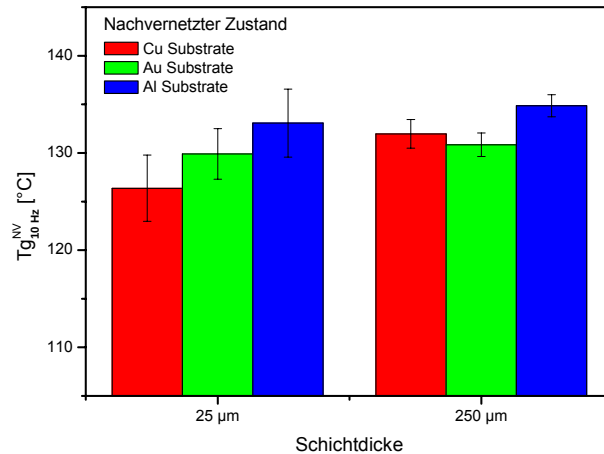


Abb. 4-51: Dynamische Glasübergangstemperatur⁶⁵⁾ im nachvernetzten Epoxid bei 10 Hz in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke (250 μm ($\hat{=}$ Bulk), 25 μm)

Die 5 μm -Klebungen weisen auch im nachvernetzten Zustand eine derart hohe Dynamik auf, daß das dielektrische Verhalten bei Raumtemperatur nicht wie im Bulk durch das Vorhandensein des Nebenrelaxationsgebietes (s. Abb. 4-28) bestimmt ist, sondern durch die Existenz der DC-Leitfähigkeit und des α -Relaxationsgebietes geprägt ist (s. Abb. 4-52 und Anhang 7.11). Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bereits im RT-vernetzten Zustand, vgl. Abschnitt 4.4.2.1.

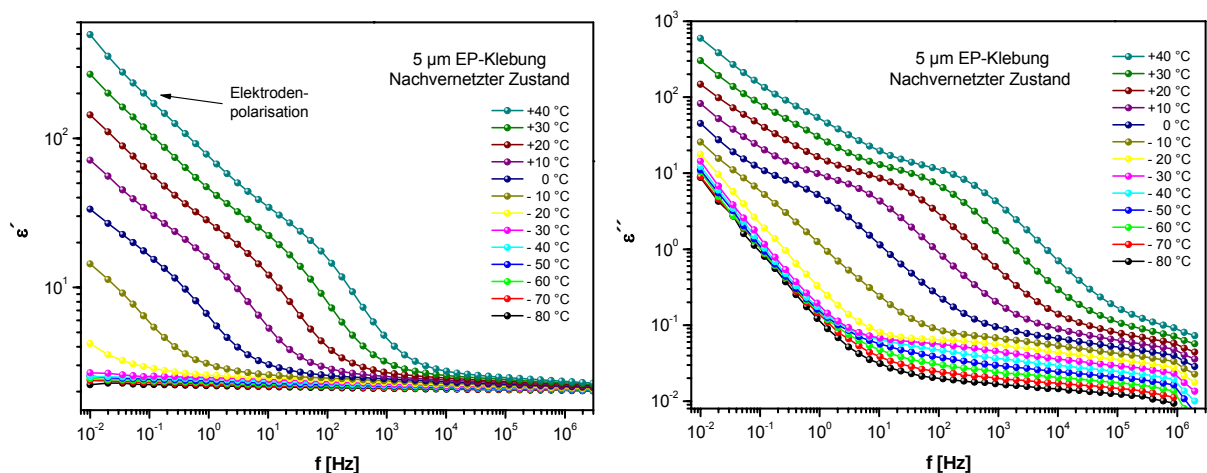


Abb. 4-52: Dielektrisches Verhalten $\epsilon'(f, T)$ und $\epsilon''(f, T)$ des nachvernetzten EP-Systems, exemplarisch für eine 5 μm dicke Al-EP-Klebung

Demzufolge ist das kooperative Bewegungsvermögen im nachvernetzten Zustand in den 5 μm -Klebungen bei RT nicht vollständig eingefroren. Dies bestätigen auch die dynamischen Glasübergangstemperaturen in den nachvernetzten 5 μm -Klebungen, die substratunabhängig im Mittel T_g -Werte von $(24,5 \pm 1) ^\circ\text{C}$ aufweisen (s. Abb. 4-53). Die Nachvernetzung hat demnach in den 5 μm -Klebungen ebenfalls zu einem deutlichen Anstieg der Glasübergangstemperatur ($\Delta T \approx (+ 40 \pm 4) \text{ K}$) gegenüber den RT-vernetzten Proben geführt. Substratspezifische Unterschiede sind in den 5 μm -Klebungen nicht mehr festzustellen. Im Vergleich zu den dickeren Klebungen ($\geq 25 \mu\text{m}$

Schichtdicke) liegen die T_g -Werte der $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen mit $(24,5 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich unter denen im Bulk oder der $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen mit $(131 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Abb. 4-53).

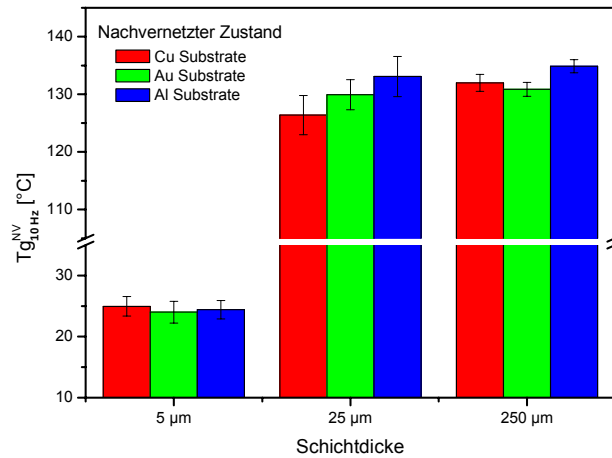


Abb. 4-53: Dynamische Glasübergangstemperatur⁶⁶⁾ im nachvernetzten Epoxid bei 10 Hz in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke ($250\text{ }\mu\text{m}$ ($\hat{=}$ Bulk), $25\text{ }\mu\text{m}$, $5\text{ }\mu\text{m}$)

Während sich die $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen bei Raumtemperatur also im Übergangsbereich zwischen glasartigem und viskoelastischem Verhalten bewegen, befinden sich die dickeren Klebungen im glasartigen Zustand. Dies erklärt die verhältnismäßig hohe Dynamik des Epoxids in den nachvernetzten $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen.

Nachfolgende Abb. 4-54 a-c geben für die $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen das temperaturabhängige Verschiebungsverhalten des α -Relaxationsgebietes $\tau_{\alpha, \max}(1/T)$ sowie den Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(1/T)$ im nachvernetzten Epoxidsystem wieder. Hierbei zeigen σ_{DC} und $\tau_{\alpha, \max}$ für die verschiedenen Substratmaterialien annähernd denselben temperaturabhängigen Verlauf und weisen damit auf eine gleichwertige kooperative Dynamik in den $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen unabhängig vom Substrat hin.

⁶⁶⁾ Mittelwert und Standardabweichung über zwei bis drei Proben, wobei jede einzelne Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

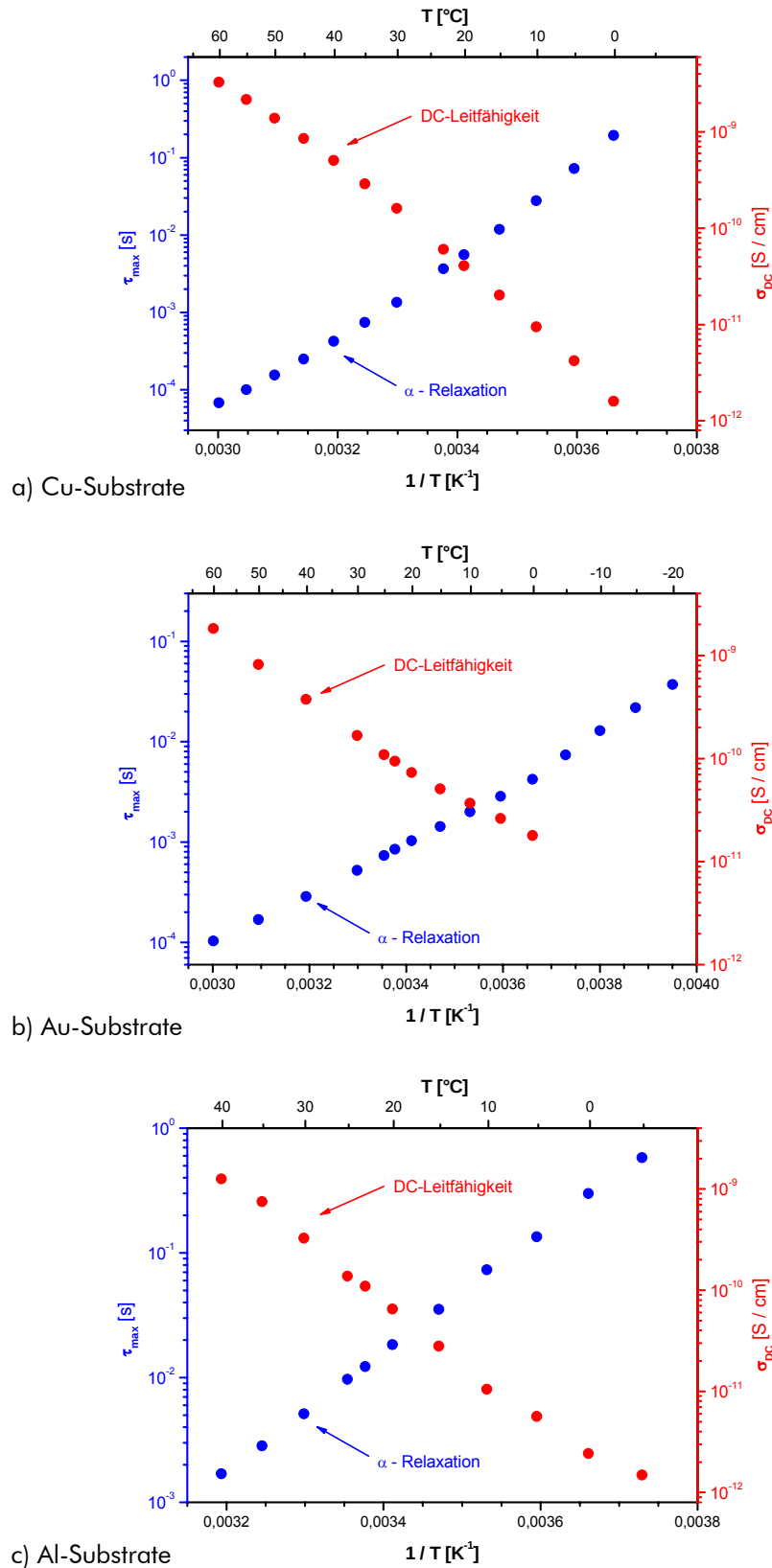


Abb. 4-54: Temperaturabhängiges Relaxationszeitverhalten $\tau_{\alpha,\max}(T)$ und temperaturabhängiger Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(T)$ in 5 μm dicken EP-Klebung in Abhängigkeit vom Substratmaterial im nachvernetzten Zustand

4.4.3.2 Charakterisierung des nachvernetzten Polyurethans in dünnen Klebungen

Die vierstündige Nachvernetzung der PU-Klebung bei 90 °C führt sowohl für die Bulk-Klebung (s. Abschnitt 4.3.4.2) als auch für die dünnen Klebungen zu einer Erhöhung der dynamischen Glasübergangstemperatur gegenüber den RT-vernetzten Klebungen⁶⁷⁾. Abb. 4-55 zeigt das Ansteigen der Glasübergangstemperatur im nachvernetzten Polyurethan beispielhaft für eine Al-Klebung mit 25 μm - und 5 μm -Klebdicke.

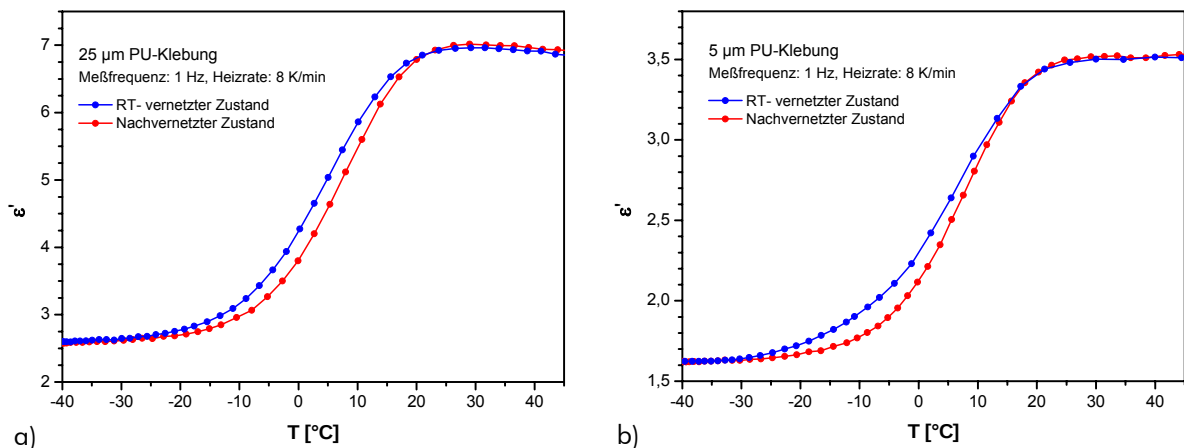


Abb. 4-55: Vergleich der dynamischen Glasübergangstemperaturen bei 1 Hz zwischen RT-vernetztem und nachvernetztem Zustand exemplarisch für eine 25 μm - und 5 μm -dicke Al-PU-Klebung: a) 25 μm -Klebung, b) 5 μm -Klebung

Insgesamt beträgt die Erhöhung der Glasübergangstemperatur infolge der Nachvernetzung im Polyurethan je nach Substrat 2 – 5 K (für Au: 4 – 5 K, für Cu 2 – 4 K und für Al 2 – 3 K).

Betrachtet man den nachvernetzten Zustand, so zeigt sich im Polyurethan bereits für die Bulk-Proben (250 μm Klebdicke) eine substratabhängige Abstufung der Glasübergangstemperaturen. Hierbei weisen die Bulkproben in Kontakt mit Kupfer die höchsten T_g -Werte von $T_g(\text{Cu}) \approx (15 \pm 2)^\circ\text{C}$ auf, danach folgen die Au-Klebung mit $T_g(\text{Au}) \approx (13 \pm 3)^\circ\text{C}$ und die Al-Klebung mit $T_g(\text{Al}) \approx (12 \pm 2,5)^\circ\text{C}$. Damit hat die Nachvernetzung zu einer stärkeren Anhebung der Glasübergangstemperatur in den Au-Klebung geführt und dadurch eine Änderung der substratspezifischen Abstufung abnehmender T_g -Werte von $\text{Cu} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Au}$ im RT-vernetzten Zustand (s. Abb. 4-48) zu $\text{Cu} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Al}$ im nachvernetzten Zustand (s. Abb. 4-56) bewirkt.

⁶⁷⁾ Die zugehörigen $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Spektren der nachvernetzten Proben, aus denen dielektrisch die dynamische Glasübergangstemperatur für eine feste Frequenz ermittelt wurde, sind in Anhang 7.12 zusammengestellt. Dabei wurde aus dem Wendepunkt der Glasstufe in den $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Spektren die jeweilige Glasübergangstemperatur T_g bestimmt.

Diese Abstufung der T_g -Werte des Polyurethans zeigt sich auch in den dünneren 25 μm -Klebungen, jedoch hat die Verringerung der Klebstoffdicke von 250 μm auf 25 μm in den Al- und Au-Klebungen zu einer gleich starken Absenkung der Glasübergangstemperaturen geführt, während die T_g -Werte für die Cu-Klebungen weitgehend unbeeinflusst bleiben und somit die T_g -Differenz zwischen den Cu- und Au- bzw. den Cu- und Al-Klebungen gegenüber dem Bulk angewachsen ist. (s. Abb. 4-56)

Eine weitere Verringerung der Klebstoffdicke auf 5 μm resultiert nun auch für die Cu-Klebungen in einer Abnahme der Glasübergangstemperatur ($\Delta T_g \approx -4$ K). Ebenso sinkt T_g für die Al-Klebungen noch etwas ab ($\Delta T_g \approx -1$ K). Aber insbesondere die 5 μm -Au-Klebungen erfahren, wie bereits im RT-vernetzten Zustand, eine massive Verringerung der Glasübergangstemperatur ($\Delta T_g \approx -19$ K) (s. Abb. 4-56).

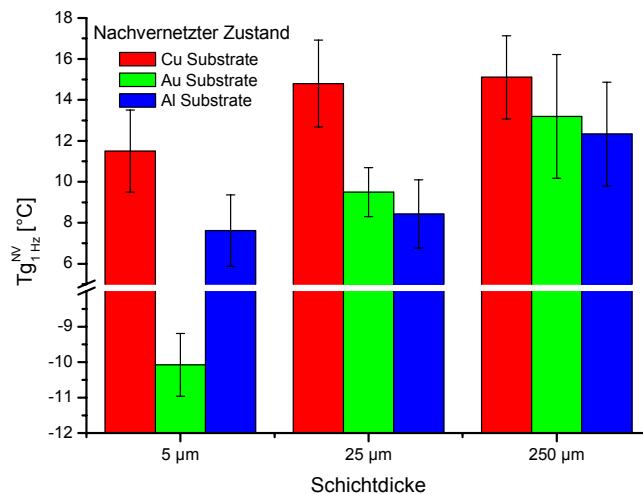


Abb. 4-56: Dynamische Glasübergangstemperatur⁶⁸⁾ im nachvernetzten Polyurethan bei 1 Hz in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebfugendicke (250 μm ($\hat{=}$ Bulk), 25 μm , 5 μm)

Die nachvernetzten PU-Klebungen zeigen weiterhin eine substratabhängige Abstufung der Glasübergänge. Allerdings hat die Nachvernetzung gegenüber dem RT-vernetzten Zustand nicht nur zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperaturen geführt (im Mittel um ca. 2 - 5 K) sondern auch zu einer Änderung der substratabhängigen Abstufung der T_g -Werte für die Bulk- und 25 μm -Klebungen von Cu $\rightarrow$ Al $\rightarrow$ Au im RT-vernetzten Zustand zu Cu $\rightarrow$ Au $\rightarrow$ Al im nachvernetzten Zustand⁶⁹⁾. Eine Verringerung der Klebstoffdicke (250 μm $\rightarrow$ 25 μm $\rightarrow$ 5 μm) hat im nachvernetzten Zustand ebenso eine Absenkung der Glasübergangstemperatur des Polyurethans zur Folge wie im RT-

⁶⁸⁾ Mittelwert und Standardabweichung über jeweils zwei Proben, wobei jede Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

⁶⁹⁾ Die Reihenfolge entspricht der Abfolge abnehmender T_g -Werte im Polyurethan.

vernetzten Zustand, wobei insbesondere der Abfall von T_g in den Au-Klebgungen bei Verringerung der Klebdicke von $25\ \mu\text{m}$ auf $5\ \mu\text{m}$ festzuhalten ist.

Ganz im Gegensatz zur Glasübergangstemperatur wird die molekulare Dynamik der nachvernetzten Proben im viskoelastischen Zustand weitestgehend nicht durch das Substratmaterial und die Klebfugendicke beeinflusst. Zumindest lassen sich im temperaturabhängigen Verhalten der α -Relaxationszeit $\tau_{\alpha,\text{max}}(1/T)$ sowie im Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(1/T)$ dielektrisch keine signifikanten Änderungen feststellen, die auf eine veränderte kooperative Dynamik des Polyurethans im viskoelastischen Zustand infolge verringerter Schichtdicke oder substratspezifischer Einflüsse zurückzuführen sind⁷⁰⁾ (s. Abb. 4-57).

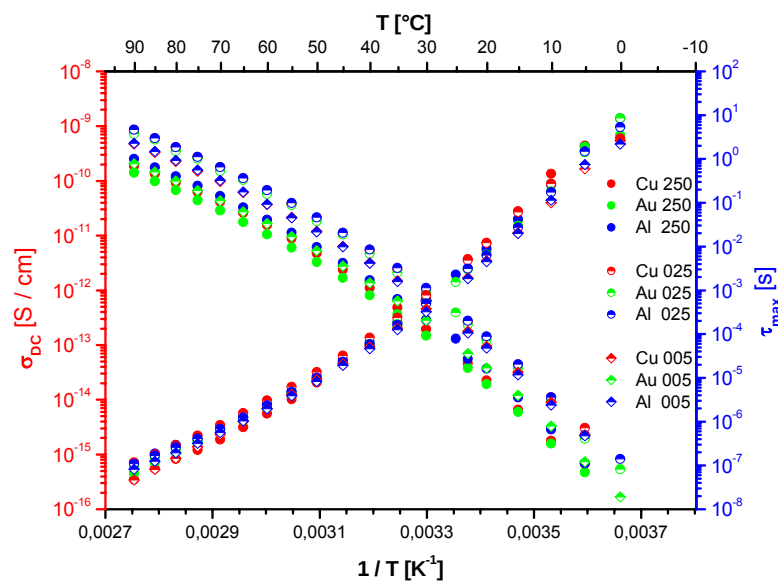


Abb. 4-57: Temperaturabhängiges Verhalten der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(T)$ und der Relaxationszeiten $\tau_{\alpha,\text{max}}(T)$ der α -Relaxation in nachvernetzten Polyurethan-Klebgungen in Abhängigkeit von Substratmaterial (Cu, Au, Al) und Klebschichtdicke ($250\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$)

⁷⁰⁾ Die zugehörigen dielektrischen Spektren der einzelnen Klebgungen unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichen Substratmaterials sind exemplarisch in Anhang 7.13 zusammengestellt.

4.5 Schlußfolgerungen

Ausgehend von niedermolekularen Systemen annähernd gleicher Dynamik, führt die Vernetzungsreaktion sowohl im Epoxid(EP)- als auch im Polyurethan(PU)-System zum Aufbau polymerer Netzwerke, allerdings mit unterschiedlicher molekularer Dynamik. Der strukturelle Aufbau wird in beiden Reaktivklebstoffsystemen bei gleicher Vernetzungstemperatur maßgeblich durch die Struktur, die Funktionalität und den Chemismus von Harz und Härter vorbestimmt. Im Falle des Epoxid-Systems führt die Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur (RT) daher zur Verglasung des Klebstoffs, wodurch das kooperative Bewegungsvermögen des entstandenen Netzwerkes „eingefroren“ ist. Die verbleibende Dynamik des verglasten EP-Netzwerkes wird durch das lokale Bewegungsvermögen molekularer Struktureinheiten im Netzwerk bestimmt. Im Unterschied dazu führt die Vernetzungsreaktion des PU-Systems bei RT zu einem viskoelastischen Polymernetzwerk mit bei RT vorhandener kooperativer Dynamik.

Der RT-vernetzte Epoxidbulk ist durch einen dynamischen Glasübergang bei $T_{g,10\text{Hz}} = (62 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ gekennzeichnet, und die lokale Dynamik im verglasten Epoxidbulk wird durch zwei Nebenrelaxationsgebiete (β und γ) geprägt. Deren Relaxationszeiten liegen bei RT bei $\tau_{\max}^{\beta} \approx 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ und $\tau_{\max}^{\gamma} \approx 6,1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. Die Temperaturabhängigkeit der lokalen Bewegungen wird durch die Aktivierungsenergien $E_a^{\beta} = (64 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ und $E_a^{\gamma} = (48 \pm 4) \text{ kJ/mol}$ gegeben. Im RT-vernetzten Polyurethanbulk liegt die dynamische Glasübergangstemperatur bei $T_{g,1\text{Hz}} = (7,5 \pm 2)^\circ\text{C}$, und die kooperative Dynamik prägt den viskoelastischen Netzwerkzustand bei RT.

Die Nachvernetzung des Epoxidbulks bewirkt eine massive Erhöhung des dynamischen Glasübergangs um ca. 69 K auf $T_{g,10\text{Hz}}(\text{NV}) = (131,5 \pm 3)^\circ\text{C}$. Diese bringt nicht nur eine weitere Einschränkung des kooperativen Bewegungsvermögens mit sich, sondern schränkt auch die lokale Dynamik im EP-Netzwerk gegenüber dem RT-vernetzten Zustand ein. Es gibt nur noch ein Nebenrelaxationsgebiet (β'), das eine erhöhte Relaxationszeit von $\tau_{\max}^{\beta'} \approx 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ bei Raumtemperatur sowie eine erhöhte Aktivierungsenergie von $E_a^{\beta'} = (72,5 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ aufweist.

Die Nachvernetzung des PU-Bulks führt nur zu einem leichten Ansteigen der dynamischen Glasübergangstemperatur um ca. 6 K auf $T_{g,1\text{Hz}}(\text{NV}) = (13,5 \pm 2)^\circ\text{C}$. Damit befindet sich das nachvernetzte PU-System bei Raumtemperatur weiterhin im viskoelastischen Zustand und die Dynamik wird vom kooperativen Bewegungsvermögen der Netzwerkstruktur geprägt.

Durch den Vergleich des Bulkverhaltens (s. o.) mit dem dynamischen Verhalten in Klebungen abnehmender Klebfugendicke läßt sich zusammenfassend folgendes

hinsichtlich der substrat- und schichtdickenabhängigen Einflüsse auf die molekulare Dynamik der beiden Klebstoffsysteme festhalten:

Während der Vernetzungsreaktion des Epoxidsystems bei RT zeigen die 25 μm -dicken Klebungen ein identisches Verhalten analog zum Bulk (250 μm -dicke Klebung), d. h. der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion und damit der Vorgang der Verglasung erfolgt gleichwertig zum Bulk. Darüber hinaus wird der Verlauf der Vernetzungsreaktion und damit die Ausbildung der Netzwerkdynamik des Epoxidsystems im Bulk und in den 25 μm -dicken Klebungen nicht signifikant durch die Substrate beeinflusst. Hieraus resultiert für die 25 μm -dicken Klebungen ein EP-Netzwerk, das eine bulkartige kooperative sowie lokale Dynamik im RT-vernetzten wie auch im nachvernetzten Zustand aufweist.

Im Unterschied zu den 25 μm -dicken Klebungen offenbaren die 5 μm -dicken Klebungen eine Struktur, deren Dynamik sich stark von der im EP-Bulk unterscheidet. So kommt es im Laufe der Vernetzungsreaktion bei RT nur innerhalb der ersten drei Stunden zu Einschränkungen der Dynamik, während sich im Bulk die dynamischen Einschränkungen infolge der Verglasung bis zu acht Stunden vollziehen. Nach den drei Stunden kommt die Reaktion in den 5 μm -Klebungen bereits zum Erliegen, d. h. der Reaktionsfortschritt ist gehemmt, aber die Verglasung in den 5 μm -Klebungen bleibt aus. Entsprechend weisen die RT-vernetzten 5 μm -Klebungen einen dynamischen Glasübergang auf, der deutlich unter Raumtemperatur liegt und zudem eine ausgeprägte Substratabhängigkeit im Vergleich zu den 25 μm -Klebungen bzw. zum Bulk aufweist. Durch die verschiedenen Substrate wird der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion in den 5 μm -Klebungen zwar nicht beeinflusst, aber die hieraus resultierenden Netzwerke weisen im RT-vernetzten Zustand substratspezifische Unterschiede in der Strukturodynamik auf, die sich in der unterschiedlichen dynamischen Glasübergangstemperatur ausdrücken.

Die Nachvernetzung führt in den 5 μm -Klebungen ebenfalls zu einer Erhöhung des Glasübergangs. Allerdings bleibt die dynamische Glasübergangstemperatur mit einem mittleren Wert von $T_{g,10\text{Hz}}(\text{NV}) = (24,5 \pm 1)^\circ\text{C}$ immer noch deutlich unter der des nachvernetzten EP-Bulks ($T_{g,10\text{Hz}}(\text{NV}) = (131 \pm 3)^\circ\text{C}$). Während sich die 5 μm -Klebungen damit bei Raumtemperatur im Übergangsbereich zwischen glasartigem und viskoelastischem Verhalten bewegen, befinden sich die dickeren Klebungen ($\geq 25 \mu\text{m}$) im glasartigen Zustand. Dies erklärt die verhältnismäßig hohe Dynamik des Epoxids in den nachvernetzten 5 μm -Klebungen, da deren kooperatives Bewegungsvermögen nicht vollständig eingefroren ist. Die substratspezifischen Unterschiede der Strukturodynamik, die in den 5 μm -Klebungen nach der RT-Vernetzung ausgeprägt waren, sind nach der Nachvernetzung nicht mehr vorhanden.

In den Polyurethan-Klebungen führt eine Verringerung der Klebfugendicke dazu, daß die Vernetzungsreaktion bei RT in den dünneren Schichten schneller abläuft als im Bulk. Dabei ist dieser Effekt für die Cu-Klebungen, insbesondere für die 5 μm dicken Schichten, besonders stark ausgeprägt. Aufgrund des zeitweise beschleunigten Reaktionsfortschritts werden in den dünneren Klebungen die kooperativen Bewegungen dementsprechend schneller eingeschränkt als im Bulk. Der höhere Reaktionsfortschritt zu früheren Zeiten führt aber zwangsläufig zu einer früheren Verlangsamung der Reaktion, so daß sich nach endlicher Zeit die molekulare Dynamik von Bulk und dünnen Schichten wieder angleicht.

Demzufolge zeigt das RT-vernetzte Polyurethan in den 25 μm -Klebungen näherungsweise dieselben dynamischen Glasübergangstemperaturen wie der Bulk (250 μm -Klebungen). Allerdings bilden sich sowohl im Bulk als auch in den 25 μm -Klebungen im Mittel substratabhängige Abstufungen der Glasübergangstemperaturen aus. Diese sind in den 25 μm -Klebungen noch deutlicher ausgeprägt als in den Bulk-Proben. Die 25 μm -Klebungen für Kupfer weisen die höchsten Glasübergangstemperaturen mit $T_{g,1\text{Hz}}(\text{Cu}) = (11 \pm 1)^\circ\text{C}$ auf, gefolgt von den Al-Klebungen mit T_g -Werten von $T_{g,1\text{Hz}}(\text{Al}) = (7 \pm 2)^\circ\text{C}$ und den Au-Klebungen mit dem niedrigsten $T_{g,1\text{Hz}}(\text{Au}) = (5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Im Bulk zeigt sich insbesondere für den Kontakt mit den Cu-Substraten ein gegenüber den Al- und Au-Substraten erhöhter Glasübergang, während die Al- und Au-Klebungen annähernd gleiche T_g -Werte für den Bulk aufweisen.

In den 5 μm -Klebungen sind die Glasübergangstemperaturen im Polyurethan gegenüber den dickeren Klebungen ($\geq 25 \mu\text{m}$ Schichtdicke) niedriger, wobei die Absenkung der T_g -Werte im Polyurethan für die Al- und Cu-Klebungen deutlich schwächer ausfällt (im Mittel ca. 2 – 3 K) als in den Au-Klebungen (T_g -Abfall von ca. 23 K gegenüber den 25 μm -dicken Au-Klebungen), d. h. daß das Ausmaß der T_g -Absenkung im PU-System vom jeweiligen Substratmaterial abhängt.

Die nachvernetzten PU-Klebungen zeigen weiterhin eine substratabhängige Abstufung der Glasübergänge. Allerdings hat die Nachvernetzung gegenüber dem RT-vernetzten Zustand nicht nur zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperaturen geführt (im Mittel um ca. 2 - 5 K), sondern auch zu einer Änderung der substratabhängigen Abstufung der T_g -Werte für die Bulk- und 25 μm -Klebungen von $\text{Cu} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Au}$ im RT-vernetzten Zustand zu $\text{Cu} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Al}$ im nachvernetzten Zustand. Darüber hinaus führt die Verringerung der Klebstoffdicke im nachvernetzten Zustand weiterhin zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur des Polyurethans, wobei insbesondere der Abfall des T_g -Wertes in den Au-Klebungen bei Verringerung der Klebdicke von 25 μm auf 5 μm festzuhalten ist.

Daß die Verringerung der Klebdicke in den Metallklebungen den Reaktionsfortschritt im EP- und im PU-Klebstoff offensichtlich hemmt und eine Senkung der dynamischen Glasübergangstemperaturen in den dünnen Klebungen bewirkt, läßt den Schluß zu, daß sich sowohl in den EP- als auch in den PU-Metallklebungen eine strukturelle Übergangszone (Interphase) zwischen dem Klebstoffbulk und dem Metallsubstrat ausbildet, deren molekulare Dynamik gegenüber dem Bulk erhöht ist. Die geometrische Ausdehnung der Interphase kann jedoch anhand der dielektrischen Ergebnisse nicht abschließend geklärt werden. Sie dominiert aber zumindest die Dynamik der Klebstoffe in geschlossenen Metallklebungen bis in Bereiche von $5\text{ }\mu\text{m}$ Klebfugendicke.

Ir-spektroskopische Untersuchungen an offenen Klebungen [123,137] bestätigen die Ausbildung der Interphase. Hierbei zeigt sich, daß für dünne EP- und PU-Schichten auf metallischen Substraten (Al, Au und Cu) im Schichtdickenbereich von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ bis 50 nm sich deutliche substratspezifische Veränderungen der chemischen Struktur einstellen, die sich insbesondere durch einen verminderten Reaktionsumsatz der Klebstoffe mit abnehmender Schichtdicke äußern [123,137]. Dabei ist bereits der Reaktionsumsatz in den $2\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schichten gegenüber dem Umsatz im Bulk reduziert und zeigt demzufolge eine Ausdehnung der Interphase in Schichtdickenbereiche über $2\text{ }\mu\text{m}$ auf.

5 Thermische und hygrothermische Alterung des Epoxids im Bulk und auf Aluminium und Kupfer

Im vorangegangenen Kapitel 4 wurden die Ausbildung molekularer Dynamik in polymeren Reaktionsklebstoffen während der Vernetzung sowie die Charakterisierung der ausgebildeten Netzwerkdynamik am Beispiel eines Epoxid- und Polyurethansystems in Abhängigkeit verschiedener metallischer Substrate und abnehmender Klebfugendicke dargestellt. Hierbei hat sich gezeigt, daß insbesondere in dünnen Klebungen die Netzwerkdynamik signifikant beeinflusst wird und verstärkt substratabhängige Veränderungen aufweist.

In diesem Kapitel stehen das thermische und hygrothermische Alterungsverhalten des Epoxids im Bulk sowie in dünnen Schichten auf Aluminium und Kupfer zur Diskussion. Eine vergleichbare Alterung des Polyurethans wird in dieser Arbeit nicht angestrebt, da eigens durchgeführte Voruntersuchungen [138,139] gezeigt haben, daß das Polyurethan in einem Zeitraum von bis zu 100 Tagen im Vergleich zum Epoxid keine Anzeichen von Alterung aufweist. Die Voruntersuchungen waren so angelegt, daß für eine geringe Anzahl von Proben (Bulk und 500 nm dicke PU-Schichten auf Al und Cu) der Ausgangszustand mit dem Zustand nach 100 Tagen thermischer und hygrothermischer Alterung verglichen wurde. Eingesetzte Untersuchungsmethoden waren IR-Spektroskopie, Lichtmikroskopie und Differential Scanning Calorimetry. Während die Epoxidproben nach 100 Tagen deutliche Alterungseffekte zeigten, wiesen die Polyurethanproben keine Veränderungen auf, die auf eine Alterung des Polyurethans schließen lassen [138,139]. Da die dielektrischen Untersuchungen sowohl präparativ als auch meßtechnisch mit einem äußerst hohen Zeitaufwand verbunden sind und die Voruntersuchungen keine Anzeichen einer Alterung des Polyurethans zeigten, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die thermische und hygrothermische Alterung des Polyurethans verzichtet. Dies heißt jedoch nicht, daß es während der thermischen und hygrothermischen Alterung des Polyurethans nicht zu Veränderungen der Polymerdynamik kommen kann.

Unter dem Begriff der Alterung werden all diejenigen Vorgänge verstanden, die während der Lagerung des Epoxids unter dem Einfluß jeweiliger Alterungsbedingungen zu Eigenschaftsänderungen gegenüber dem definierten Ausgangszustand (im folgenden als Grundzustand bezeichnet) führen. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt darin, die Veränderungen der Netzwerkdynamik des Epoxids unter thermischen und hygrothermischen Alterungsbedingungen zu untersuchen und durch den Vergleich der Alterung im Bulk (s. Abschnitt 5.3) mit der Alterung in dünnen Schichten (s. Abschnitt 5.4), das substrat- und schichtdickenabhängige Alterungsverhalten im Epoxid zu studieren.

Die Charakterisierung des Epoxids im Grundzustand und während der Alterung erfolgt einerseits dielektrisch (s. Abschnitt 5.2.1), um die Netzwerkdynamik zu erfassen und andererseits IR-spektroskopisch (s. Abschnitt 5.2.2), um etwaige chemische Veränderungen der Netzwerkstruktur zu verfolgen. Darüber hinaus werden im Bulk kalorimetrische Untersuchungen (s. Abschnitt 5.2.3) durchgeführt, um die dielektrischen Ergebnisse in ihrer Interpretation zu stützen.

Die Alterung im Bulk und in dünnen Schichten erfolgt an nachvernetzten Epoxidproben. Diese stellen den Ausgangszustand für die Alterung dar und werden im folgenden als Grundzustand der Alterung bezeichnet. Einzelheiten zur Probengeometrie und Probenherstellung sind Abschnitt 5.2.4 zu entnehmen. Nachfolgend werden die Alterungsregime im Detail vorgestellt und die hieraus resultierenden Alterungsbedingungen erläutert (s. Abschnitt 5.1).

5.1 Alterungsregime

Die Alterung sowohl im Bulk als auch in dünnen Schichten erfolgt bei definierten Bedingungen unter thermischen und hygrothermischen Gesichtspunkten bei einer moderaten Temperatur von 40 °C. Die Alterungsbedingungen wurden dabei so gewählt, daß eine Korrosion der Metalle und die Delamination der Polymerschichten vom Substrat ausgeschlossen werden können. Darüber hinaus wurde eine Temperatur zur Alterung angestrebt, die die Vorgänge der Alterung im Epoxid beschleunigen soll, gleichzeitig aber ausreichend weit vom Glasübergang liegen soll – auch selbst dann noch, wenn die Glasübergangstemperatur des Epoxids durch die Alterung zur Alterungstemperatur verschoben wird – um die Alterung nicht zeitweise im Glaszustand und im viskoelastischen Zustand durchzuführen. Damit wird eine Überlagerung der Strukturumwandlung mit den strukturellen Veränderungen durch die Alterung verhindert. Angestrebt wird eine Alterung des Epoxids im Glaszustand.

Sowohl die Bulkproben als auch die dünnen EP-Schichten auf Al und Cu werden unmittelbar nach der Nachvernetzung der Proben in die Alterung überführt und die Alterungsvorgänge bis zu einem maximalen Zeitraum von 100 d im Bulk und von 250 d in den dünnen Schichten verfolgt. Zu bestimmten Zeitpunkten werden die Proben den Alterungsgefäßen entnommen und dielektrisch, ir-spektroskopisch und kalorimetrisch charakterisiert. Die Proben für die dielektrischen und kalorimetrischen Experimente werden nach der Charakterisierung verworfen, diejenigen der ir-spektroskopischen Experimente kommen zurück in die Alterungsgefäße und werden zum nächsten Untersuchungszeitpunkt wieder entnommen.

5.1.1 Thermische Alterung

Die thermische Alterung des Epoxids erfolgt bei 40 °C in Argon. Hierzu werden die Proben in einem verschließbaren Alterungsgefäß eingelagert und das Alterungsgefäß samt Proben in einem Laborofen bei 40 °C für die Dauer der Alterung temperiert. Bei dem Alterungsgefäß handelt es sich um einen Exsikkator mit Einlaß- und Auslaßventil, die die Spülung des Gefäßes mit Argon erlauben. Vor Beginn der Alterung und nach jeder Probenentnahme wird das Alterungsgefäß mit Argon gespült (30 min, 300 l/h). Im Zeitraum zwischen den Messungen wird das Gasvolumen nicht ausgetauscht.

Während der thermischen Alterung herrschen somit weitgehend sauerstofffreie und wasserarme atmosphärische Bedingungen, womit eine rein thermische Belastung des Epoxids bei moderaten Temperaturen simuliert wird.

5.1.2 Hygrothermische Alterung

Die hygrothermische Alterung des Epoxids erfolgt bei 40 °C in feuchter Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 % r. F.⁷¹⁾. Hierzu werden die Proben in einem verschließbaren Alterungsgefäß (Exsikkator) über einer gesättigten wäßrigen KNO₃ – Lösung gelagert, so daß sich bei der Alterungstemperatur von 40 °C eine relative Luftfeuchtigkeit von 90 % r. F. im Alterungsgefäß einstellt [140]. Zur Temperierung der Proben wird das Alterungsgefäß in einem Laborofen gelagert. Ein Ventilator im Deckel des Alterungsgefäßes sorgt für ein ständiges Durchmischen und damit für eine homogene Verteilung der Atmosphäre.

Die hygrothermische Alterung simuliert damit den kombinierten Einfluß von Temperatur, Feuchte (Wassereinwirkung) und Sauerstoff auf das Alterungsverhalten des Epoxids.

Die hygrothermische Alterung des Epoxids wird für die gleichen Temperaturen und Zeitspannen durchgeführt wie für die thermische Alterung. Dies ermöglicht das Verhalten des Epoxids bei thermischer Alterung mit dem bei hygrothermischer Alterung zu vergleichen. Dadurch soll differenziert werden, welche Prozesse bei der hygrothermischen Alterung durch den Einfluß von Temperatur hervorgerufen werden und welche Prozesse die feuchte Luft fördert, hemmt oder induziert.

⁷¹⁾ Um der Gefahr der Kondensation von Wasser auf den Proben vorzubeugen, erfolgt die Alterung nicht bei 100 % r. F. sondern bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit.

5.2 Methoden zur Untersuchung der Alterung des Epoxids

In den folgenden Abschnitten werden die Untersuchungsmethoden, die zur Charakterisierung der Alterung des Epoxidsystems eingesetzt werden, in einem kurzen Überblick vorgestellt. Neben der Beschreibung der Meßprinzipien werden insbesondere die experimentelle Vorgehensweise und die je nach Meßmethode notwendigen Probengeometrien dargelegt.

5.2.1 Dielektrische Spektroskopie

Die Details zum Meßprinzip der dielektrischen Spektroskopie wurden bereits in Kapitel 3.3 zusammengestellt.

Die experimentelle Vorgehensweise zur Charakterisierung der EP-Proben im Grundzustand und während der Alterung erfolgt analog zu den Untersuchungen der molekularen Dynamik im nachvernetzten ungealterten EP-Bulk (s. Abschnitt 4.3.4.1). Die Charakterisierung der gealterten Proben vollzieht sich sowohl im Bulk als auch in den dünnen Schichten auf Metallen (Al, Cu) zu Beginn und während der Alterung in zwei Schritten. Zunächst werden isotherme Frequenzscans durchgeführt. Dabei wird die jeweilige Probe in 5 K-Schritten von -70 °C auf $+40\text{ °C}$ aufgeheizt und bei jeder Temperatur zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts 5 min gehalten, ehe ein Frequenzscan von 10^{-2} Hz – $3 \cdot 10^6\text{ Hz}$ erfolgt. Dies ermöglicht, über das temperaturabhängige Verhalten der Nebenrelaxationen, die lokale Dynamik des verglasten Epoxidsystems während der Alterung zu beurteilen. Die Auswirkungen der Alterung können dabei zu einer Verlagerung der Nebenrelaxationsgebiete im Spektrum und zur Veränderung des temperaturabhängigen Verhaltens führen sowie die Relaxationszeitverteilung der Nebenrelaxationsgebiete beeinflussen.

Im Anschluß an die isothermen Frequenzscans wird die Probe im zweiten Untersuchungsschritt einem konstanten Aufheizscan unterzogen. Hierbei wird die Probe nach dem Abkühlen auf -10 °C (Kühlrate: $\beta \approx -2\text{ K/min}$) und einer Haltezeit von 5 min mit konstanter Heizrate von $+8\text{ K/min}$ von -10 °C auf 200 °C aufgeheizt und kontinuierlich die Dynamik bei fester Frequenz im Epoxid abgetastet. Aus den $\varepsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ -Spektren lassen sich die dynamischen Glasübergänge bestimmen und aus den Veränderungen während der Alterung Rückschlüsse auf das geänderte kooperative Bewegungsvermögen des Epoxids ziehen.

5.2.2 Infrarot (IR)-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie beruht darauf, daß Moleküle elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des Infraroten absorbieren können. Die Absorption der IR-Strahlung erfolgt dabei bei bestimmten Frequenzen, die charakteristisch für das jeweilige Molekül sind. Trifft IR-Strahlung⁷²⁾ einer Frequenz ν_{IR} , d. h. mit einer Photonenenergie $E_{\text{IR}} = h \cdot \nu_{\text{IR}}$ auf ein Molekül auf, so kann dieses aus seinem Schwingungsgrundzustand in einen höheren (angeregten) Schwingungszustand befördert werden, indem es die ihm bereitgestellte Energie der elektromagnetischen Strahlungswelle aufnimmt. Gemäß der Energie-Eigenwerte für die Schwingungszustände eines quantenmechanischen Oszillators [141,142] entspricht ein solcher Schwingungsübergang in den nächsthöheren Zustand einer Energiedifferenz von $\Delta E_{\text{vib}} = h \cdot \nu_{\text{vib}}$, wobei ν_{vib} für die Oszillatorfrequenz steht. Demzufolge absorbiert ein zur Schwingung angeregtes Molekül genau bei der Frequenz ν_{IR} Energie aus dem IR-Spektrum, die mit seiner eigenen Schwingungsfrequenz ν_{vib} übereinstimmt. Dabei gelten: $\nu_{\text{vib}} = \nu_{\text{IR}}$ und $\Delta E_{\text{vib}} = E_{\text{IR}}$. Ob das Molekül tatsächlich mit dem IR-Licht wechselwirkt, also die entsprechende Energie aufnehmen kann, wird darüber hinaus durch sein Übergangsdipolmoment $\Delta \vec{\mu}$ und durch die Auswahlregeln für elektromagnetische Dipolstrahlung bestimmt [143,144]. Sie besagen, daß für eine Absorption außer der oben dargestellten Frequenzbedingung auch eine Änderung des elektrischen Übergangsdipolmomentes erfolgen muß ($|\Delta \vec{\mu}| \neq 0$), und daß ein meßbarer Absorptionsbeitrag nur eintritt, wenn das Übergangsdipolmoment nicht senkrecht zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ der Strahlung orientiert ist.

Im Spektrum führt die absorbierte Energie zu einem Absorptionspeak (IR-Bande), dessen Position durch die charakteristische Frequenz der Molekülschwingung bestimmt ist. Der Intensitätsverlust, den das IR-Licht bei dieser Absorption erleidet, wird umso höher ausfallen, je mehr zur passenden Schwingung fähige Moleküle vorhanden sind. Die Absorptionsintensität korreliert daher systematisch mit der Anzahldichte bzw. Konzentration der entsprechend schwingenden Moleküle. Demnach bildet sich im IR-Spektrum einer Substanz ein charakteristisches Bandenmuster aus, welches durch die einzelnen Eigenschwingungsmoden der die Substanz aufbauenden Moleküle bestimmt ist. Dieses charakteristische Muster dient als eine Art ir-spektroskopischer Fingerabdruck und kann zur Identifizierung unbekannter oder im Falle bereits bekannter Substanzen zur Untersuchung substanzverändernder Vorgänge genutzt werden.

⁷²⁾ Der für die IR-Spektroskopie von Polymeren i. d. R. verwendete mittlere Infrarot-Bereich erstreckt sich über Frequenzen von ca. $1,2 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \leq \nu \leq 1,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, was Wellenzahlen von $400 \text{ cm}^{-1} \leq \bar{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

Im Rahmen der Alterungsexperimente soll die IR-Spektroskopie dazu genutzt werden, anhand der bekannten Banden des Epoxidsystems sowie gegebenenfalls neu entstehender „Alterungsbanden“ die chemischen Veränderungen der Epoxidstruktur nachzuweisen. Die Veränderungen der charakteristischen Banden im Epoxidsystem während der Alterung und die Entwicklung der Alterungsbanden sollen den zeitlichen Verlauf der Alterung dokumentieren und die chemisch ablaufenden Alterungsvorgänge aufklären.

Die Proben (s. Abschnitt 5.2.4) werden zu den jeweiligen Zeitpunkten der Alterung aus dem Alterungsgefäß entnommen und sowohl der Bulk als auch die dünnen Schichten in ATR-Technik ir-spektroskopisch untersucht [145]. Bei der ATR-Technik⁷³⁾ fällt die IR-Strahlung durch ein hochbrechendes IR-transparentes Medium (ATR-Kristall, optisch dichteres Medium) schräg auf die ebene Grenzfläche zwischen Kristall und Probe (optisch dünneres Medium). Der Einfallswinkel der Strahlung übersteigt dabei den Einfallswinkel der Totalreflexion, so daß die Strahlung in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert werden kann. Ein Teil der elektromagnetischen Strahlung dringt aber einige Wellenlängen tief in die Probe ein⁷⁴⁾, wechselwirkt mit dieser und wird abgeschwächt in das dichtere Medium total reflektiert. Bei der Wechselwirkung der Probe mit der elektromagnetischen Strahlung kommt es gemäß obigen Erklärungen zur Absorption der IR-Strahlung bei charakteristischen Frequenzen infolge angeregter Molekülschwingungen und damit zu substanzspezifischen Absorptionsbanden im Spektrum. Im Unterschied zu den Untersuchungen im Bulk, bei denen die Proben gegen die ebene Fläche des halbkugelförmigen ATR-Kristalls ($\varnothing = 25 \text{ mm}$) gedrückt werden, kommt bei den dünnen Schichten die μ -ATR zum Einsatz (s. Abb. 5-1). Hierbei wird ein miniaturisierter ATR-Kristall (ebene Kontaktfläche: $\varnothing \approx 80 \mu\text{m}$) mit definierter Anpreßkraft auf die dünnen Schichten gedrückt und an jeweils vier Stellen das Spektrum ermittelt. Das grundlegende Meßprinzip unterscheidet sich nicht von der herkömmlichen ATR-Technik mit der die Bulkproben untersucht werden. Lediglich apparativ bedarf es des Einsatzes eines IR-Mikroskops bei der Verwendung des μ -ATR-Kristalls (s. Meßbedingungen). Das jeweilige Probenspektrum wird erhalten, indem das

⁷³⁾ Attenuated Total Reflection = Abgeschwächte Totalreflexion

⁷⁴⁾ Dieser Effekt ist bekannt als Goos-Hänchen-Effekt [145]. Die Eindringtiefe d_p der Strahlung in die Probe, die durch den exponentiellen Abfall der Amplitude des elektrischen Feldes auf den $1/e$ -Teil im Falle der Totalreflexion an einer nichtabsorbierenden Probe festgesetzt wird, kann abgeschätzt werden durch:

$$d_p = \lambda / \left(2\pi n_1 \left(\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2} \right)$$

d_p ist bei gegebenem Einfallswinkel α und bei bekannten Brechungsindizes von ATR-Kristall n_1 und Probe n_2 von der jeweiligen Wellenlänge λ abhängig. Näherungsweise ergeben sich im mittleren Infrarot ($\lambda = 25 \dots 2,5 \mu\text{m}$, $n_1 = 2,4$, $n_2 = 1,5$ und $\alpha = 60^\circ$) Eindringtiefen d_p von $2,8 \mu\text{m}$ bis $0,28 \mu\text{m}$.

Einkanalspektrum der Proben ($I_{\text{Probe}}(\nu)$) durch das Leerkannelspektrum ($I_{\text{Leer}}(\nu)$) des gegen Luft gemessenen ATR-Kristalls dividiert wird. Die Angabe des Probenspektrums erfolgt in Reflektanz $R = I_{\text{Probe}}(\nu) / I_{\text{Leer}}(\nu)$. Das Leerkannelspektrum wird mit den gleichen Meßparametern aufgenommen wie das Einkanalspektrum der Probe (s. unten).

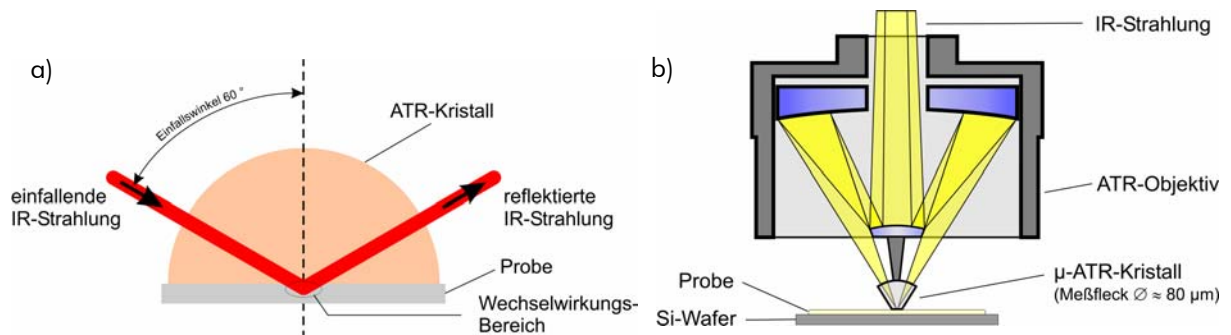


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der ATR-Technik: a) herkömmliche ATR-Technik mit einem halbkugelförmigen ATR-Kristall b) µ-ATR-Technik

Meßbedingungen für die Bulkproben

Meßgerät: „Biorad Excalibur Series FTS3000 FTIR“, Detektor: MCT, ATR-Kristall: ZnSe-Hemisphäre ($n_{\text{ZnSe}} = 2,4$), Einfallswinkel: 60°, Polarisation: s-pol., Probenumgebung: gespült mit getrockneter, CO₂-reduzierter Luft (Taupunkt: -70 °C), Scanbereich: 4000 – 400 cm⁻¹, Scanzahl: 500, Auflösung: 4 cm⁻¹, Scangeschwindigkeit: 20 kHz, Apodisation: Norton-Beer Medium.

Meßbedingungen für die dünnen Schichten auf Al und Cu

Meßgerät: „Bruker IR-Mikroskop Hyperion2000 FTIR“, Detektor: MCT, µ-ATR-Kristall: Ge ($n_{\text{Ge}} = 4,0$), Einfallswinkel: 22° – 37°, Polarisation: p-pol., Probenumgebung: Laborluft (T= 23°C), Scanbereich: 4000 – 400 cm⁻¹, Apertur: 12 mm, Scanzahl: 1000, Auflösung: 4 cm⁻¹, Scangeschwindigkeit: 20 kHz, Apodisation: Blackman-Harris 3-Term, Zero Filling Factor: 8.

5.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Das Ziel von DSC–Untersuchungen besteht darin, den mit der Probe momentan ausgetauschten Wärmestrom $\phi_m^{\text{probe}} = \left(\frac{dQ_m}{dt} \right)_p$ in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe zu bestimmen und damit Aussagen über thermische Umwandlungsvorgänge in der Probe, wie beispielsweise Glasübergänge in amorphen Polymeren, zu gewinnen [146,147].

Das von uns eingesetzte Meßsystem der Firma Perkin-Elmer, Typ (M)DSC-7, ermittelt den mit der Probe ausgetauschten Wärmestrom nach dem Prinzip eines leistungskompensierenden Differenz-Kalorimeters. In einem Meßblock (s. Abb. 5-2) befinden sich die räumlich und thermisch voneinander getrennten Öfchen mit Aufnehmern für die Tiegel, die auf der einen Seite die Probe enthalten und auf der anderen Seite die Referenz⁷⁵⁾. Der Meßblock wird mittels eines Durchlaufkühlers thermostatiert, wodurch während der Messung eine konstante Blocktemperatur gewährleistet ist. Gegen diese Blocktemperatur werden Probe und Referenz entsprechend des vorgegebenen Temperaturprogramms $T(t)$ aufgeheizt.

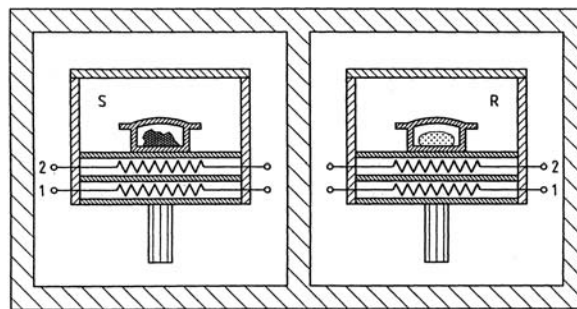


Abb. 5-2: DSC-Meßblock einer leistungskompensierten DSC mit getrennten Meßzellen (aus [147]): Tiegel mit Probeneinwaage (S) bzw. Referenzmaterial (R), Heizdrähte (1) für T-Programm $T(t)$ und Leistungskompensation, Temperaturfühler (2)

Um Probe und Referenz im Meßbetrieb dem von außen vorgegebenen Temperaturprogramm, z. B. einer konstanten Heizrate, folgen zu lassen, müssen der Probe und der Referenz gewisse elektrische Heizleistungen P_{elektr} zugeführt werden. Im Falle, daß Probe und Referenz identische Substanzen wären, wären die Heizleistungen auf der Proben- und der Referenzseite – thermisch symmetrischer Aufbau des Meßsystems vorausgesetzt⁷⁶⁾ – identisch und die Differenz der Heizleistungen $\Delta P = P_{\text{probe}} - P_{\text{ref}} = 0$,

⁷⁵⁾ Das Referenzmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß es – im Gegensatz zur Probe – bei der Messung keine Umwandlung erfährt oder Reaktionen durchläuft. Standardmäßig wird auf der Referenzseite ein leerer Tiegel eingesetzt.

⁷⁶⁾ In der Praxis wird eine thermische Unsymmetrie durch entsprechende Kalibrierungen des Meßsystems sowie die Aufnahme einer Nulllinie korrigiert [147].

d. h. die Wärmeströme in Probe und Referenz wären gleich groß. Für den Fall, daß die Probe eine größere Wärmekapazität als die Referenz besitzt, oder daß die Probe Wärme konsumiert (d. h. ein endothermes Ereignis abläuft), muß der Probe eine dem momentan höheren Wärmestrom entsprechende höhere Heizleistung zugeführt werden. Die Differenz der Heizleistungen zwischen Probe und Referenz ist dabei von null verschieden:

$$\Delta P = P_{\text{probe}} - P_{\text{ref}} > 0 \quad (5.1)$$

Im anderen Fall, wenn die Probe Wärme produziert (d. h. bei einem exothermen Ereignis) muß auf der Referenzseite passend geheizt werden:

$$\Delta P = P_{\text{probe}} - P_{\text{ref}} < 0 \quad (5.2)$$

Die Aufgabe des Regelkreises ist es also, entsprechend dem von außen vorgegebenen Temperaturprogramm, die Temperatur auf Proben- und Referenzseite während der Messung gleichzuhalten und demzufolge durch ein gegengesteuertes Heizen mit der Leistung ΔP die Ursache, d. h. den Wärmestrom, den die Probe im Vergleich zur Referenz aufnimmt oder abgibt, zu beseitigen. Die Differenz der Heizleistung zwischen Proben- und Referenzseite entspricht bei einem ideal kalibrierten System dem mit der Probe ausgetauschten Wärmestrom:

$$\phi_m^{\text{probe}} = \left(\frac{dQ_m}{dt} \right)_p = P_{\text{probe}} - P_{\text{ref}} = \Delta P \quad (5.3)$$

Anhand der DSC-Kurven (Wärmestrom als Funktion der Proben-temperatur) können thermische Ereignisse in der Probe detektiert werden, sofern sie mit der Freisetzung bzw. der Aufnahme von Wärme verbunden sind oder zu einer Änderung der Wärmekapazität c_p führen. Diesen Zusammenhang gibt die thermodynamische Grundgleichung der Kalorimetrie [147,148] wieder:

$$\phi_m^{\text{probe}} = \left(\frac{dQ_m}{dt} \right)_p = c_p(T) \cdot \frac{dT}{dt} + \frac{d\Delta H}{dt} \quad , \quad (5.4)$$

wonach Änderungen im Wärmestrom bei konstanter Heizrate $\beta = \frac{dT}{dt}$ einerseits auf Änderungen der Wärmekapazität c_p und andererseits auf thermische Umwandlungen der Probe (Änderungen in ΔH) zurückzuführen sind. Im Temperaturbereich vor oder nach einem thermischen Ereignis ($\Delta H = 0$) steigt der Wärmestrom und damit die DSC-Kurve für Polymere an, da die Wärmekapazität mit der Temperatur zunimmt. Im Temperaturbereich thermischer Ereignisse ($\Delta H \neq 0$) ist der temperaturabhängige Verlauf der Wärmekapazität unbekannt und das exotherme oder endotherme Verhalten des thermischen Ereignisses prägt den Verlauf des Wärmestroms (s. Abb. 5-3).

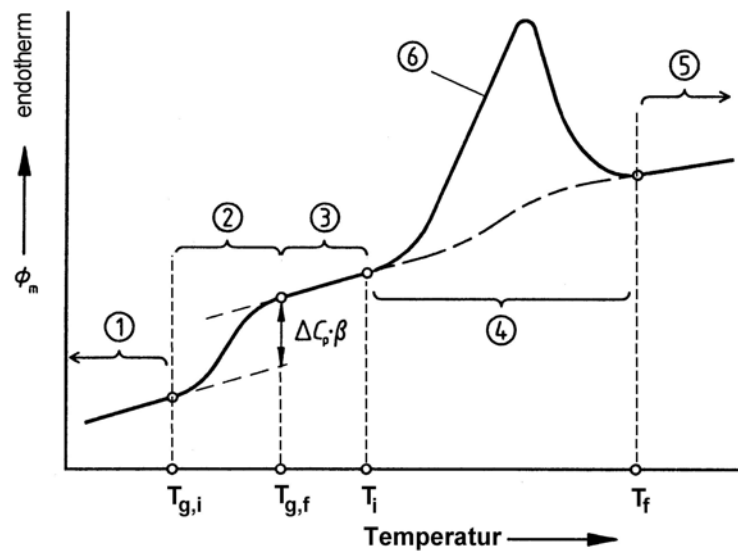


Abb. 5-3: Idealisierter Verlauf einer DSC-Kurve [147] für das lineare Aufheizen eines teilkristallinen Polymers. Grundsätzlich steigt die Wärmestromkurve an, da im Polymer die Wärmekapazität mit der Temperatur zunimmt. Mit zunehmender Temperatur werden allerdings verschiedene Zustandsbereiche durchlaufen: Bei (1) befinden sich die amorphen Bereiche des teilkristallinen Polymers im Glaszustand. Im Temperaturintervall (2) durchlaufen sie den Glasübergang (Glasstufe) und liegen bei (3) im viskoelastischen Zustand vor. Im Temperaturbereich (4) findet ein endothermes Ereignis (Schmelzen der kristallinen Zonen) statt – erkennbar am ausgeprägten endothermen Peak (6). Im Bereich (5) liegt das Polymer dann als flüssige Schmelze vor. Die gestrichelte Linie im Bereich (4) nähert den unbekannten Verlauf der Wärmekapazität.

Von besonderem Interesse bei amorphen Polymeren ist der Glasübergang, der sich als thermisches Ereignis in Form einer charakteristischen Stufe (Glasstufe) in der DSC-Kurve beim Übergang vom glasartigen in den viskoelastischen Zustand (s. Abb. 5-3) äußert. Um die Glasstufe auszuwerten, werden im annähernd linearen Bereich vor und hinter der Glasstufe Hilfstangenten an die DSC-Kurve in den Punkten $T_{g,i}$ bzw. $T_{g,f}$ angelegt (vgl. Abb. 5-4). Bei der Temperatur, bei der die sigmoidale Meßkurve die senkrechte Strecke zwischen oberer und unterer Tangente in zwei gleich große Abschnitte unterteilt, ist die Glasübergangstemperatur $T_{g,\Delta C_p/2}$ abzulesen. Der Abstand zwischen den beiden Tangenten an den Wärmestrom ist bei dieser Temperatur direkt proportional zu Δc_p . Als weitere charakteristische Temperatur für den Glasübergang wird auch oftmals die Onset-Temperatur T_{g^*} bestimmt. Sie ist abzulesen als Schnittpunkt der Wendetangente mit der Tangente auf der Niedertemperaturseite. Der gesamte Glasübergang kann je nach Polymer eine größere Temperaturspanne ausmachen (Erfahrungswerte: $30 \text{ K} \leq T_{g,f} - T_{g,i} \leq 80 \text{ K}$).

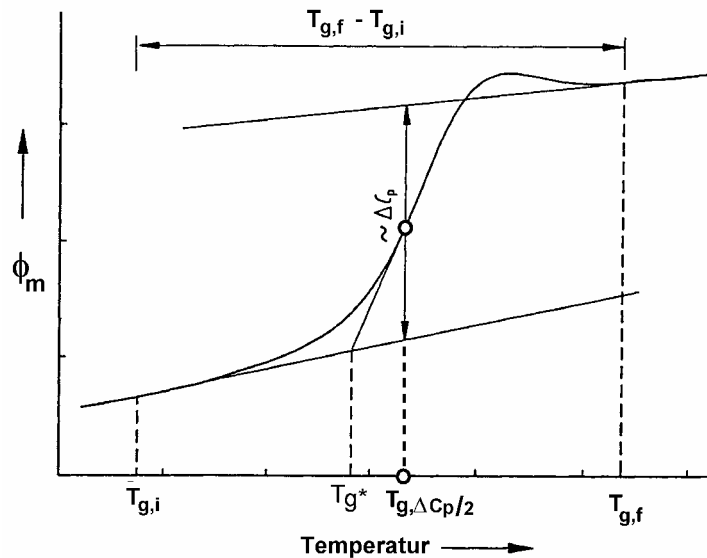


Abb. 5-4: Glasübergang beim Heizen nach [147]:
 Glasstufe und Tangentenkonstruktion zur Bestimmung der Anfangs- und Endtemperaturen des Glasübergangs ($T_{g,i}$ und $T_{g,f}$) sowie zur Definition der Glasübergangstemperatur als Onset (T_g)- oder Halbwertstemperatur ($T_{g,\Delta C_p/2}$).

Die Charakterisierung der Bulkproben zu Beginn und während der Alterung erfolgt durch kontinuierliche Aufheizscans. Hierzu wird die Probe in einem Al-Tiegel zusammen mit dem leeren Referenztiegel auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und der spezifische Wärmestrom, der mit der Probe ausgetauscht wird, bestimmt. Die ermittelten DSC- Kurven (Wärmestromkurven $\phi(T)$) sollen dabei die Auswirkungen der Alterung insbesondere auf den Glasübergang im Epoxidsystem offenlegen sowie die durch die Alterung hervorgerufenen Veränderungen in den DSC- Kurven aufzeigen.

Meßbedingungen für die Bulkproben

Meßgerät: „Perkin-Elmer (M)DSC-7“, Aufheizrate: 10 K/min., T-Scanbereich: 5 °C bis 200 °C, Spülgas: Stickstoff, Spülgasstrom: 20 ml/min., Probenpfännchen: Aluminium (0,15 mm dick), Probendeckel: Aluminium (0,1 mm dick) mit Loch (0,05 mm $\varnothing$), Probenmasse: ca. 6 mg, Nulllinie: unbestückte Proben- und Referenzseite, T-Kalibrierung: 2-Punkt mit Schmelzpunkten von Wasser und Indium.

5.2.4 Probengeometrien für die Alterung

Die verschiedenen Meßmethoden, die zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Bulk und dünnen Schichten angewendet werden, stellen unterschiedliche Anforderungen an die Proben. Nachfolgend werden die je nach Meßmethode eingesetzten Probengeometrien vorgestellt. Dabei wurde insbesondere bei den dünnen EP-Schichten auf Metallen (Dünnschichtproben) eine Probengeometrie gewählt, die es

erlaubt, die dielektrischen und ir-spektroskopischen Untersuchungen an denselben Probenformen durchzuführen, um damit die chemischen und dynamischen Veränderungen während der Alterung besser korrelieren zu können. Die Form der Bulkproben richtet sich hingegen maßgeblich an die Anforderungen der Meßmethoden und deren Meßzellen.

Die **Bulkproben für die IR-ATR-Spektroskopie** müssen dabei eine ebene, glatte Seite aufweisen, die sich gut an den ATR-Kristall anschmiegt – zur Ausbildung eines guten optischen Kontakts. Dazu wird auf einen Siliziumwafer ein aus Silikonkautschuk⁷⁷⁾ gegossenes Gitter aufgelegt, das durch Tack haftet. In dessen Löcher (10 mm × 10 mm × 1 mm) wird in trockener Luft (Taupunkt < -70 °C) mit reduziertem CO₂-Gehalt der frisch präparierte EP-Klebstoff (s. Abschnitt 4.1.1) abgegossen. Dadurch bildet sich die glatte, ebene Waferoberfläche auf die Unterseite der Proben ab. Danach werden die Proben 48 h bei 23 °C in trockener, CO₂-reduzierter Luft RT-vernetzt und in unmittelbarem Anschluß für 1 h bei 120 °C zwischen zwei Heizplatten in Argon nachvernetzt. Die Aufheizgeschwindigkeit von Raumtemperatur auf die Nachvernetzungs-temperatur von 120 °C beträgt ~10 K/min. Nach freiem Abkühlen der Proben in Argon von 120 °C auf Raumtemperatur werden die Proben durch eine vorsichtige Kühlprozedur vom Wafer abgesprengt und können in die Alterung überführt werden.

Die **Bulkproben für die DSC** müssen ebenfalls eine glatte, ebene Unterseite besitzen, um einen guten Wärmekontakt zum DSC-Pfännchen (s. Abschnitt 5.2.3) zu gewährleisten. Für die DSC-Untersuchungen haben sich dabei kleine zylinderförmige Proben der Abmessung Ø 2 mm × 1 mm bewährt. Diese werden durch den Abguß des flüssigen EP-Klebstoffs in eine Teflonform mit entsprechend eingefrästen Vertiefungen

⁷⁷⁾ Der Silikonkautschuk wird von der Firma Wacker-Chemie GmbH unter der Bezeichnung Elastosil® RT625 vertrieben und ist ein gießbarer, additionsvernetzender, bei Raumtemperatur vulkanisierbarer Zweikomponenten-Silikonkautschuk [149]. Zur Verarbeitung zu Gießformen werden die beiden Komponenten Elastosil® RT625-A [150] und Elastosil® RT625-B [151] (beides Polydimethylsiloxane mit funktionellen Gruppen) gemäß Herstellerangaben [152] im Verhältnis A : B = 9 : 1 (Gewichtsteile) durch Rühren gemischt. Nach mehrmaligem Entgasen der Mischung im Vakuum (Exsikkator) – zum Entfernen der zwangsläufig eingerührten Luft beim Mischen der beiden Komponenten – kann die Mischung in eine entsprechende Form abgegossen werden. In einem ersten Schritt wird der Silikonkautschuk bei 50 °C eine Stunde anvulkanisiert. Nach Entformen des Kautschukteils wird der Silikonkautschuk noch 12 – 15 h bei 180 °C unter reduziertem Druck getempert, um eine vollständige Vulkanisation zu erreichen und um mögliche flüchtige Bestandteile auszutreiben. Das Abkühlen des Silikonkautschuks erfolgt in trockener Luft (Taupunkt < -70 °C) mit reduziertem CO₂-Gehalt. Beim anschließenden Abguß des Epoxids in die Silikonformen ist nicht auszuschließen, daß möglicherweise ein geringer Anteil des Härters (Diethylentriamin) aus dem Randbereich der Epoxidproben in die Silikonkautschukform diffundiert. Daher werden die Epoxidproben, die erstmalig in den Silikonkautschukformen abgegossen werden, verworfen. Damit wird erreicht, daß beim zweiten Abguß mit Epoxid die Aufnahme des Härters aus dem Randbereich der Proben durch den Silikonkautschuk weitgehend minimiert wird.

hergestellt. Nach erfolgter RT-Vernetzung (48 h bei 23 °C in trockener, CO₂-reduzierter Luft) und Nachvernetzung (1 h bei 120 °C zwischen zwei Heizplatten in Argon) können die Proben problemlos entformt und in die Alterung überführt werden.

Die **Bulkproben für die DES**-Untersuchungen besitzen eine plättchenförmige Probengeometrie ($L \times B \times H = 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0,6 \text{ mm}$), die die Anforderungen des Meßgerätes hinsichtlich Probenkapazität und Abmessung der Meßzelle erfüllen. Durch den Abguß des frisch präparierten EP-Klebstoffs in entsprechende Silikonkautschukformen können die Proben obiger Abmessung hergestellt werden. Um hinreichend ebene und glatte Probenoberflächen zu erzeugen, werden Siliziumwaferstücke als Positiv für die Herstellung der Silikonkautschukform⁷⁷⁾ eingesetzt. Dadurch bildet sich die glatte, ebene Si-Waferoberfläche auf die Formen und damit im nächsten Abguß auf die Proben ab. Um nicht nur eine glatte Unterseite sondern auch eine glatte Probenoberseite zu erhalten, werden die Formen nach dem Abguß mit einem ebenen Deckel aus Silikonkautschuk abgedeckt. Nach der RT-Vernetzung (48 h bei 23 °C in trockener, CO₂-reduzierter Luft) werden die Proben entformt und für 1 h bei 120 °C zwischen zwei Heizplatten in Argon nachvernetzt. Die gewählte Probenpräparation liefert planparallele, ausreichend glatte und ebene Bulkproben, die einen vollflächigen Kontakt mit den Meßelektroden sicherstellen. Für die dielektrischen Messungen werden die Bulkproben nach der Entnahme aus dem Alterungsgefäß unmittelbar zwischen zwei Goldelektroden geklemmt und in der DES-Standardmeßzelle (s. Abb. 3-14, S. 53) gemäß Abschnitt 5.2.1 charakterisiert.

Die **Dünnschichtproben** sollen es erlauben, das substrat- und dickenabhängige Verhalten des nachvernetzten Epoxidklebstoffs während der Alterung in 25 µm und 5 µm dicken EP-Schichten auf Aluminium und Kupfer dielektrisch und IR-spektroskopisch zu verfolgen. Als **Substrate** werden glatte, ebene Siliziumwaferstücke (20×20 mm²) verwendet, auf die eine ca. 100 nm dicke, polykristalline Metallschicht aufgedampft wird. Die Herstellung der Aufdampfschichten aus Aluminium und Kupfer erfolgt dabei über PVD⁷⁸⁾-Technik. Durch diese Art der Substratherstellung werden glatte, ebene, chemisch reine und native Metalloberflächen erzeugt, die eine gute Schichtbildung gewährleisten und ein Einwirken von Legierungselementen auf die Alterung des Klebstoff-Metall-Verbundes ausschließen.

Für die **Beschichtung der Substrate** mit Klebstoffschichten definierter Dicke wird wie folgt vorgegangen. Zunächst wird eine definierte Menge des frisch präparierten EP-Klebstoffes auf eine glatte Teflonfolie (mit doppelseitigem Klebeband auf eine Glasplatte fixiert) pipettiert. Aufgrund der schlechten Benetzung der Teflonfolie, bildet

⁷⁸⁾ Physical-Vapor-Deposition

sich ein Epoxidtropfen aus. Dann wird der ausgebildete Tropfen mit dem bedampften Substrat abgedeckt und der Epoxidklebstoff breitet sich zwischen Substrat und Teflonfolie zu einem dünnen Film aus. Die Filmdicke wird über eingelegte Teflonspacer definierter Dicke ($25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) unter den Ecken des Substrates sichergestellt. Der Anpreßdruck des Substrates wird durch ein Gewicht eingestellt. Die Dosierung der Klebstoffmenge erfolgt derart, daß bei gegebener Filmdicke das Ausbreiten des Klebstoffes nur in der Mitte des Substrates stattfinden kann und somit ein Unterwandern der Teflonspacer vermieden wird.⁷⁹⁾ Nach der RT-Vernetzung (48 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ in trockener, CO_2 -reduzierter Luft) wird die Teflonfolie entfernt und zurück bleibt ein EP-Klebstofffilm definierter Dicke auf einem metallisierten Substrat (Klebstoff-Metall-Verbund). Die beschichteten Substrate werden anschließend noch 1 h bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen zwei Heizplatten in Argon nachvernetzt und nach freiem Abkühlen auf RT in die Alterung überführt bzw. der nachvernetzte Grundzustand charakterisiert.

Im Grundzustand und während der Alterung können die dünnen EP-Schichten direkt mit Hilfe der μ -ATR-Technik (s. o.) ir-spektroskopisch untersucht werden.

Zur Charakterisierung des dielektrischen Verhaltens werden die dünnen EP-Schichten nach der Entnahme aus dem Alterungsgefäß sofort mit einem metallischen Spot bedampft (PVD-Technik). Dieser dient dann als Elektrode für die Einbringung des elektrischen Feldes. Als Gegenelektrode in der dielektrischen Messung fungiert die metallische Aufdampfschicht unter dem EP-Film. Die elektrische Kontaktierung der metallischen Aufdampfschicht erfolgt durch Leitsilber, die elektrische Verbindung des metallischen Spots wird über einen Preßkontakt mit einem vergoldeten Draht hergestellt (s. Abb. 5-5).

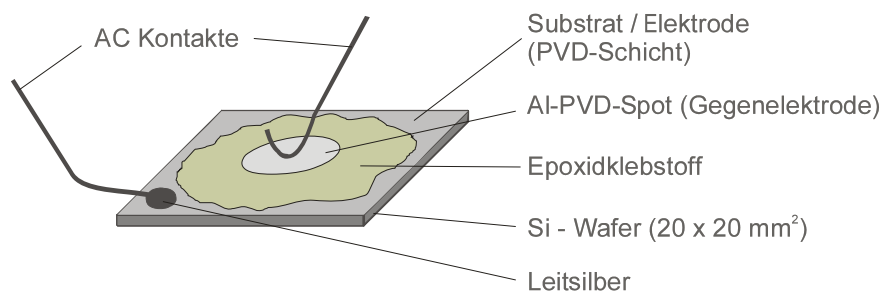


Abb. 5-5: Probenaufbau für die dielektrische Untersuchung des Alterungsverhaltens in dünnen Epoxidschichten auf Aluminium und Kupfer; am gleichen Probenaufbau erfolgen auch die IR-spektroskopischen Untersuchungen in μ -ATR-Technik.

⁷⁹⁾ Die unbeschichteten Ecken des Substrates ermöglichen es zudem, die Proben nach der Vernetzung des Klebstoffes für die dielektrischen Untersuchungen elektrisch zu kontaktieren.

5.3 Alterung des Epoxids im Bulk

Die Alterung am Bulk erfolgt an den in Abschnitt 5.2.4 vorgestellten Proben unter thermischen und hygrothermischen Bedingungen (s. Abschnitt 5.1) über einen Zeitraum von maximal 100 Tagen. Dementsprechend werden über den Alterungszeitraum regelmäßig Proben aus den Alterungsgefäßen entnommen und dielektrisch, kalorimetrisch und ir-spektroskopisch charakterisiert (experimentelle Vorgehensweise s. Abschnitt 5.2) mit dem Ziel aus den dynamischen, kalorischen und chemischen Veränderungen die Alterungsvorgänge im Epoxidbulk aufzuklären.

Im folgenden Abschnitt 5.3.1 wird zunächst das Bulkverhalten im Grundzustand, d. h. das ungealterte nachvernetzte Epoxidsystem, wie es nach 48 h RT-Vernetzung bei 23 °C und anschließender Nachvernetzung (1 h bei 120 °C) vorliegt, vorgestellt. Die Vorgänge bzw. die auftretenden Veränderungen, die sich während der thermischen und hygrothermischen Alterung des Epoxids in Bezug zum Grundzustand einstellen, werden in Abschnitt 5.3.2 (thermische Alterung) und Abschnitt 5.3.3 (hygrothermische Alterung) behandelt.

5.3.1 Grundzustand des Epoxids

Die thermische und die hygrothermische Alterung im Bulk und nachfolgend in dünnen Schichten (Abschnitt 5.4) erfolgen am nachvernetzten Epoxid. Dieser Netzwerkzustand wird durch eine einstündige Nachvernetzung bei 120 °C im Anschluß an die RT-Vernetzung (48 h bei 23 °C) eingestellt.

Im nachvernetzten Zustand weist der EP-Bulk einen vollständigen Oxiransatz auf, dementsprechend ist im **IR-Spektrum** keine EP-Bande (bei 915 cm^{-1}) mehr nachweisbar (s. Abb. 5-6). Die während der Vernetzungsreaktion von EP-Gruppen mit den Amingruppen gebildeten Hydroxylgruppen zeigen sich im Spektrum in einem Wellenzahlbereich von $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$ in Form eines breiten Absorptionsgebietes von überlagerten OH-Streckschwingungen (s. Abb. 5-6). Ob infolge der abgelaufenen Vernetzungsreaktion ebenfalls alle Amingruppen verbraucht wurden, läßt sich anhand des IR-Spektrums nicht eindeutig beurteilen, da sich die Aminbanden (NH-Streckschwingungen, $3400\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$) weitgehend mit den gebildeten Absorptionsbanden der Hydroxylgruppen überlagern. Die nicht an der Vernetzungsreaktion des EP-Systems beteiligten Phenylengruppen führen im IR-Spektrum zu charakteristischen Absorptionsbanden⁸⁰⁾ bei 1610 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} und 1185 cm^{-1} , des

⁸⁰⁾ Da die Banden des Phenylrings nicht an der Reaktion im EP-System beteiligt sind, eignen sie sich als innerer Standard zur Normierung der Spektren [153] und ermöglichen die quantitative Auswertung von Bandenintensitäten. Insbesondere die Banden bei 1510 cm^{-1} und 1185 cm^{-1} erweisen sich hierfür als geeignet, da sie recht gut isoliert (unbeeinflusst von benachbarten Banden) im Spektrum auftreten.

weiteren zeigen sich im Wellenzahlbereich von 3100 cm^{-1} – 2700 cm^{-1} die Banden der CH-Streckschwingungen (s. Abb. 5-6). Im IR-Spektrum des nachvernetzten EP-Bulks findet sich noch eine Reihe weiterer Absorptionsbanden, die im Rahmen einer Bewertung der Alterungsvorgänge im Bulk allerdings nur eine untergeordnete Bedeutung haben; eine detailliertere Bandenzuordnung für das nachvernetzte EP-System findet sich in [128].

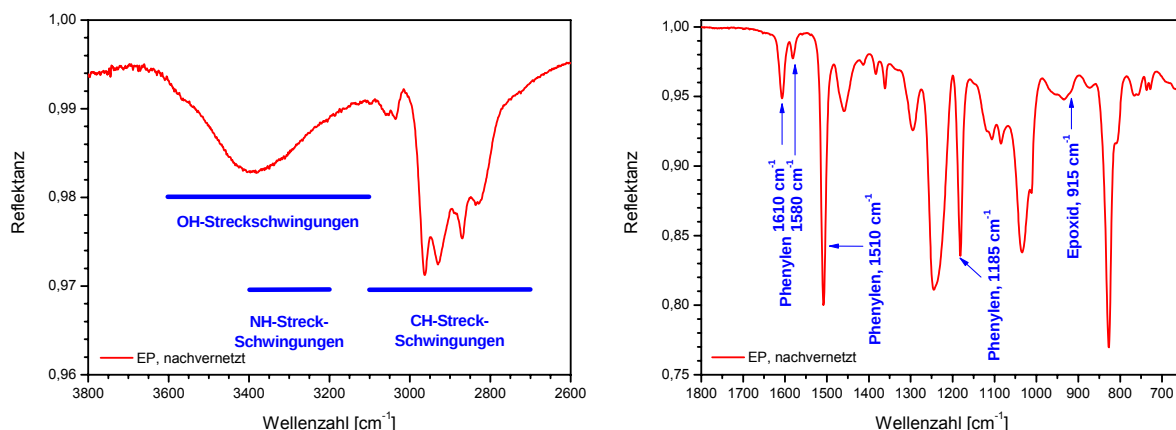


Abb. 5-6: IR-ATR-Spektrum des nachvernetzten Epoxidbulks im ungealterten Zustand

Durch den Vergleich der IR-Spektren im Grundzustand mit denen während der Alterung werden in den nachfolgenden Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 die chemischen Veränderungen im Bulk während der thermischen und hygrothermischen Alterung qualitativ diskutiert.

Die **DSC-Untersuchungen** des Grundzustandes (s. Abb. 5-7) liefern für den ungealterten EP-Bulk eine Glasübergangstemperatur⁸¹⁾ von $T_{g,\Delta C_p 1/2} = (129,5 \pm 0,7)^\circ\text{C}$. Dabei fällt auf, daß im nachvernetzten ungealterten Zustand der Glasübergang von einem Enthalpierreaxationspeak überlagert ist. Darüber hinaus sind im Temperaturbereich von 5°C bis 200°C im Grundzustand keine weiteren thermischen Ereignisse feststellbar. Das Zustandekommen des Enthalpierreaxationspeaks wird auf die Ausbildung nahgeordneter Bereiche⁸²⁾ im EP-System während der Nachvernetzung zurückgeführt [85,108,154-159]. Die Fläche des Enthalpierreaxationspeaks spiegelt dabei die Wärme wider, die dem Polymer zugeführt werden muß, um die nahgeordneten Bereiche beim Überfahren des Glasübergangs aufzulösen.

⁸¹⁾ Mittelwert und Standardabweichung über drei Proben, wobei die Proben aus demselben Klebstoffansatz präpariert wurden.

⁸²⁾ Bei dem Nahordnungsvorgang ordnen sich Molekülelemente mit zunehmender Raumnutzung zu Strukturen mit höherem Ordnungsgrad an. Dieser Vorgang muß dabei nicht zu regulärer Ordnung mit ausgedehnter Translationssymmetrie führen (dies gilt eher als der Ausnahmefall).

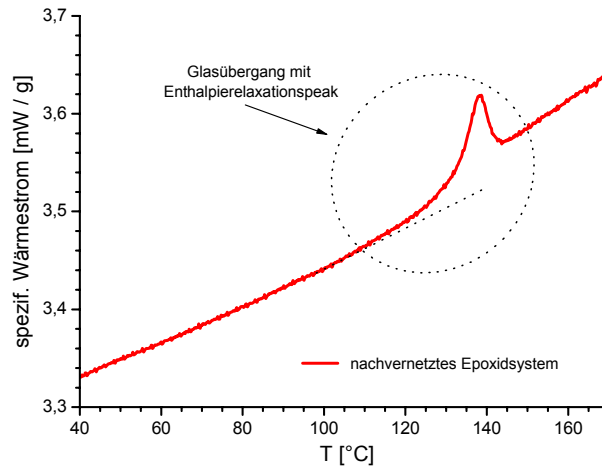


Abb. 5-7: DSC-Aufheizkurve des nachvernetzten Epoxidbulks im ungealterten Zustand

Es wird nachfolgend (s. Abschnitte 5.3.2 und 5.3.3) von besonderem Interesse sein, wie sich die thermische und die hygrothermische Alterung auf den Glasübergang und den Enthalpierreaxationspeak im nachvernetzten Bulk auswirken.

Das **dielektrische Verhalten** im nachvernetzten EP-Bulk weist ein weitgehend analoges Verhalten auf wie die nachvernetzten Sandwichklebungen (250 μm Klebfugendicke) in Abschnitt 4.3.4.1. Das lokale Bewegungsvermögen im nachvernetzten EP-Bulk wird für Temperaturen $T < 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, d. h. im Glaszustand ($T_{g,\Delta C_p 1/2} = 129,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), auch durch ein breites Nebenrelaxationsgebiet geprägt, dessen Lage sich mit abnehmender Temperatur im Spektrum zu niedrigen Frequenzen verschiebt (s. Abb. 5-8).

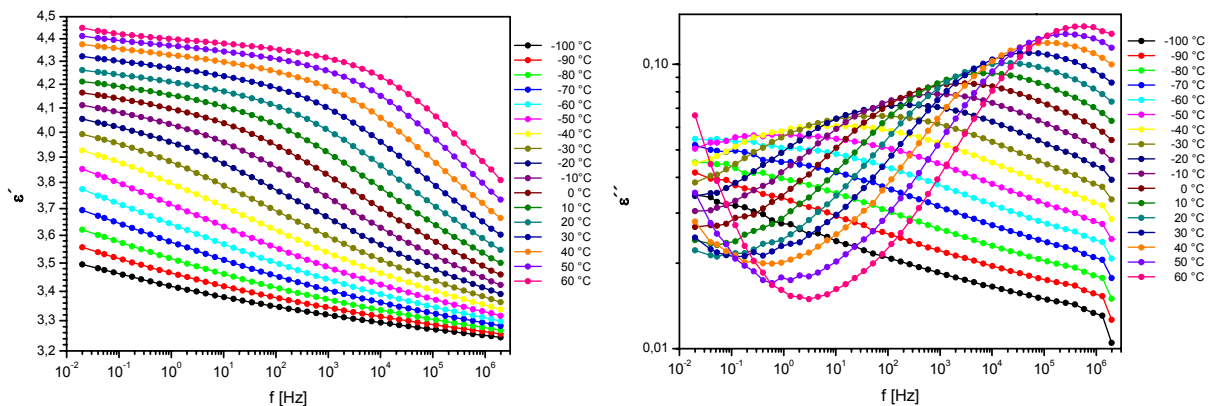


Abb. 5-8: Dielektrisches Verhalten $\varepsilon'(f, T)$ und $\varepsilon''(f, T)$ des nachvernetzten Epoxidbulks im ungealterten Zustand

Die charakteristische temperaturabhängige Verschiebung der Maximumlage f_{max} des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Bulk gibt Abb. 5-9 anhand des Relaxationszeit-Temperatur-Verschiebungsverhaltens wieder:

$$\tau_{\text{max}}(T) = 1/2\pi f_{\text{max}} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Hieraus resultiert eine scheinbare Aktivierungsenergie⁸³⁾ E_a von (68 ± 2) kJ/mol als Maß für die Anregung lokaler Molekülbewegungen im Grundzustand des EP-Bulks. τ_0 beträgt $(6,6 \cdot 10^{-18} \pm 4 \cdot 10^{-18})$ s.

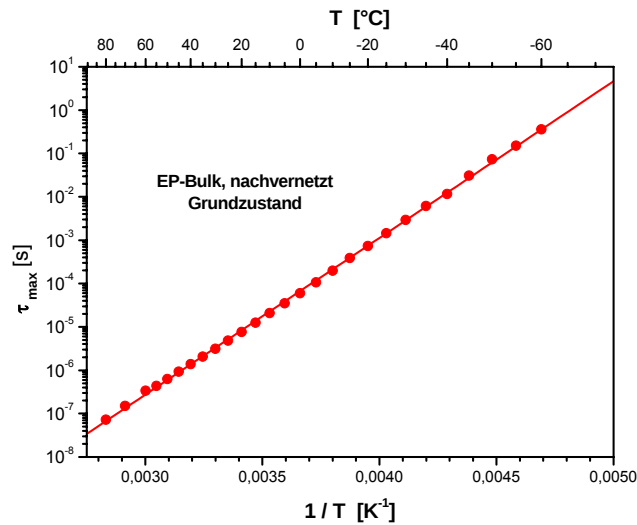


Abb. 5-9: Temperaturabhängige Verschiebung $\tau_{\max}(1/T)$ der Maximumlage des Nebenrelaxationspeaks im nachvernetzten ungealterten Epoxidbulk angenähert über eine Arrheniusgerade

Die Auswertung des dynamischen Glasübergangs bei einer Anregungsfrequenz von 100 Hz liefert für den Grundzustand des nachvernetzten Epoxids eine Glasübergangstemperatur⁸³⁾ von $T_{g,dyn}(100 \text{ Hz}) = (132,5 \pm 1,5) ^\circ\text{C}$. Der Glasübergang zeigt eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit und liegt erwartungsgemäß über dem per DSC bestimmten statischen Glasübergang $T_{g,\Delta C_{p1/2}} = (129,5 \pm 0,7) ^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 5-10).

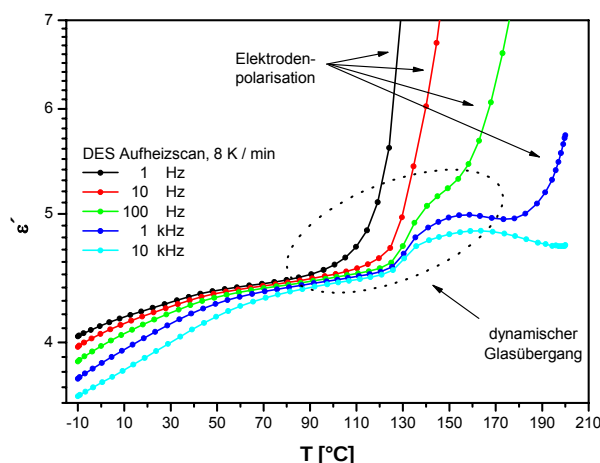


Abb. 5-10: DES-Aufheizscan des nachvernetzten Epoxidbulks im ungealterten Zustand. Stufenartiges Ansteigen der dielektrischen Permittivität $\epsilon'(T)|_{f=\text{const}}$ spiegelt das „Auftauern“ des kooperativen Bewegungsvermögens am Glasübergang wider und zeigt die Frequenzabhängigkeit des dynamischen Glasübergangs.

⁸³⁾ Mittelwert und Standardabweichung über drei Proben, wobei jede Probe aus einem eigenen Klebstoffansatz präpariert wurde.

Die infolge der thermischen und hygrothermischen Alterung gegenüber dem ungealterten Grundzustand hervorgerufenen Veränderungen der lokalen Dynamik im Glaszustand sowie die Auswirkungen auf den dynamischen Glasübergang im nachvernetzten Bulk werden in den folgenden Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 dargelegt.

5.3.2 Thermische Alterung des Epoxids im Bulk

Die DSC–Untersuchung weist für den nachvernetzten EP-Bulk einen Glasübergang im ungealterten Zustand (Grundzustand) bei 129,5 °C auf, der von einem Enthalpie-relaxationspeak überlagert ist. Während der thermischen Alterung bei 40 °C lassen sich selbst nach 100 d weder Veränderungen am Glasübergang oder dem Enthalpie-peak nachweisen noch kommt es zur Ausbildung neuer thermischer Ereignisse in den DSC-Kurven (s. Abb. 5-11). Die Glasübergangstemperatur sowie der Enthalpiepeak bleiben im Laufe der thermischen Alterung konstant.

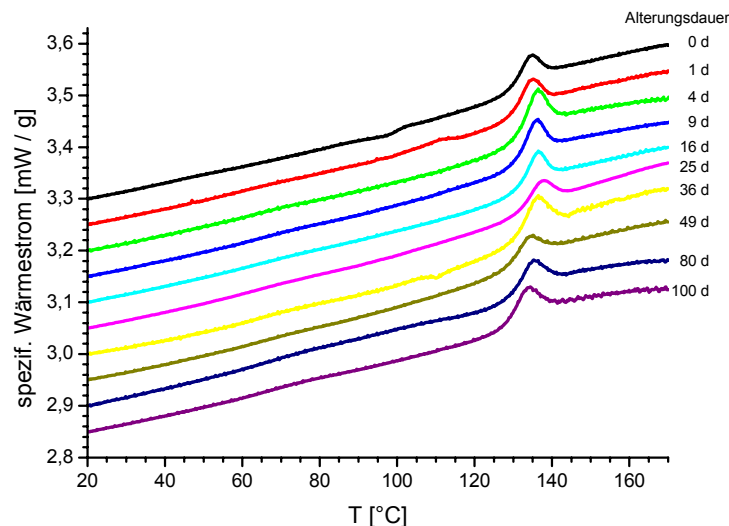


Abb. 5-11: DSC-Aufheizkurven des nachvernetzten Epoxidbulks während der thermischen Alterung bei 40 °C für bis zu 100 d; Kurven sind vertikal gegeneinander verschoben.

Daß der Glasübergang infolge der thermischen Alterung im wesentlichen unbeeinflusst bleibt, wird durch die dielektrischen Ergebnisse bestätigt (s. Abb. 5-12). Auch der dynamische Glasübergang, der im Grundzustand bei $T_{g,dyn}^{0d}(100\text{ Hz}) = (132,5 \pm 1,5)^\circ\text{C}$ auftritt, bleibt im Laufe der thermischen Alterung ebenfalls weitgehend unbeeinflusst und liegt nach 100 d thermischer Alterung weiterhin bei einem zum Grundzustand vergleichbaren mittleren Wert von $T_{g,dyn}^{100d}(100\text{ Hz}) = (130 \pm 1,4)^\circ\text{C}$ (s. Abb. 5-13).

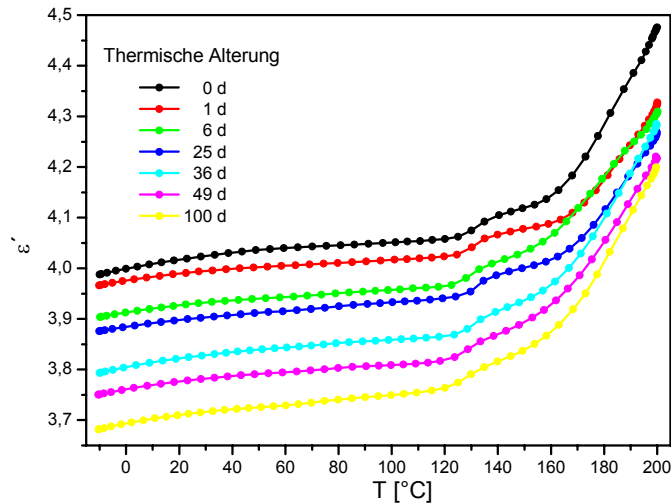


Abb. 5-12: DES-Aufheizkurven des nachvernetzten Epoxidbulks während der thermischen Alterung bei 40 °C für bis zu 100 d; Kurven sind vertikal gegeneinander verschoben.

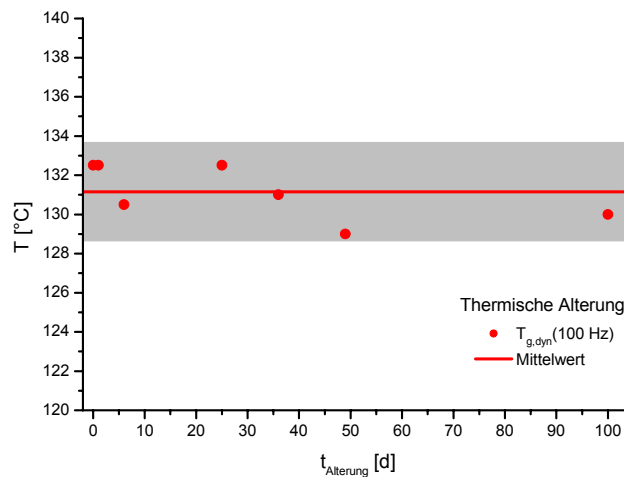


Abb. 5-13: Dynamische Glasübergangstemperatur bei 100 Hz im nachvernetzten Epoxidbulk während der thermischen Alterung.

Darüber hinaus zeigt die ir-spektroskopische Charakterisierung des EP-Bulks, daß während der thermischen Alterung ebenfalls keine signifikanten chemischen Veränderungen im EP-Netzwerk auftreten (s. Abb. 5-14a – d). Bis auf leichte unsystematische Schwankungen, die die Reproduzierbarkeit der Messungen widerspiegeln, liegen die IR-Spektren im wesentlichen deckungsgleich aufeinander und geben keinerlei Anzeichen für chemische Veränderungen der EP-Struktur infolge thermischer Alterung bei 40 °C.

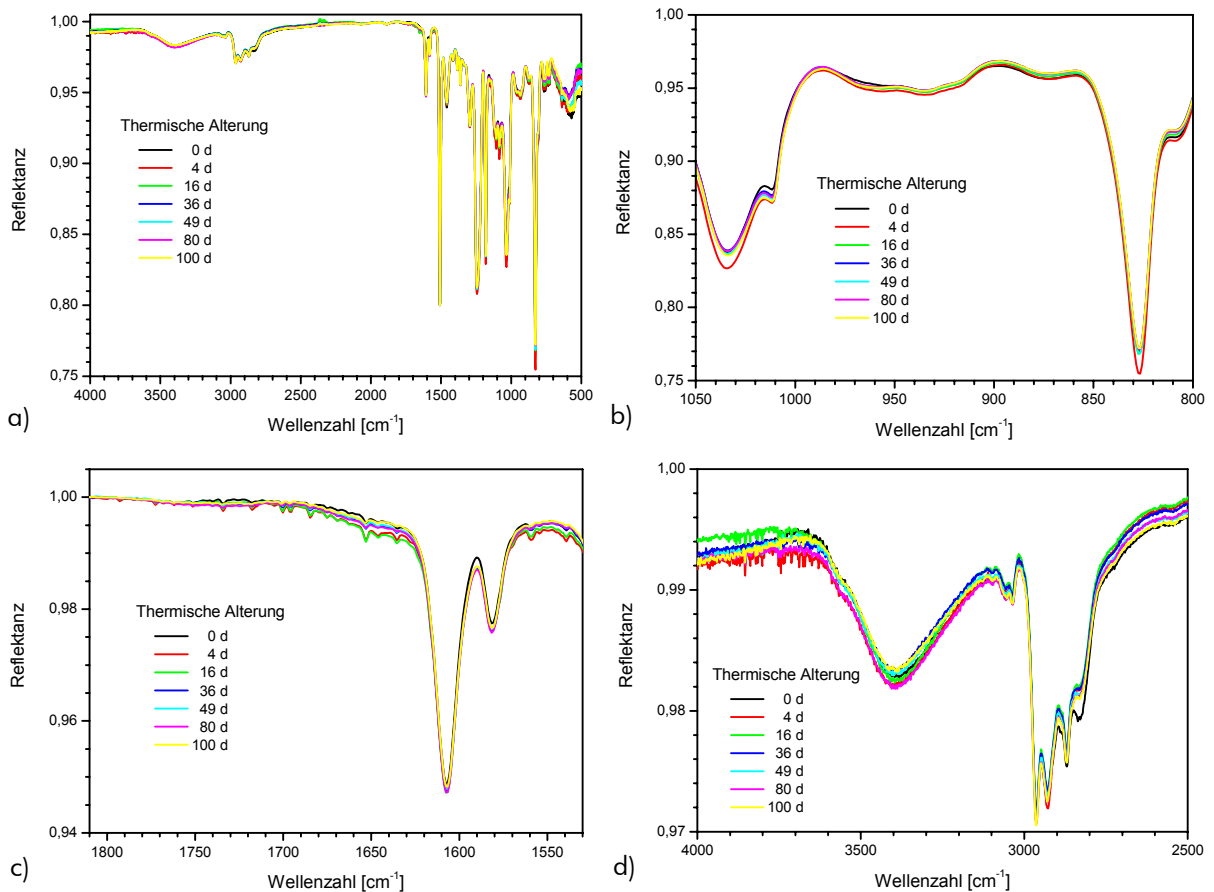


Abb. 5-14: IR-ATR-Spektren während der thermischen Alterung bei 40 °C im nachvernetzten EP-Bulk: a) Übersichtsspektren, b) Bereich der Epoxid-Bande (915 cm⁻¹), c) Bereich der zu erwartenden Alterungsbande (1660 cm⁻¹) d) Bereich der Hydroxylbande; alle Spektren sind auf die Phenylenbande bei 1510 cm⁻¹ normiert und bei 1821 cm⁻¹ zusammengeschoben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß es in einem Zeitraum von 100 Tagen unter thermischen Alterungsbedingungen im nachvernetzten EP-Bulk weder zu chemischen Veränderungen der EP-Struktur kommt, noch können signifikante Auswirkungen auf den Glasübergang des EP-Netzwerks nachgewiesen werden. Ob sich die thermische Alterung auf die lokale Dynamik des EP-Bulks im Glaszustand auswirkt, wird nachfolgend bewertet.

Die Dynamik lokaler Molekülbewegungen spiegelt sich im Grundzustand des EP-Netzwerks dielektrisch durch ein breites Nebenrelaxationsgebiet wider (s. Abb. 5-15a). Während der thermischen Alterung verschiebt sich dieses Nebenrelaxationsgebiet insbesondere innerhalb der ersten Tage zu niedrigen Frequenzen. Gleichzeitig ist eine Verschmälerung des Relaxationsgebietes festzustellen.

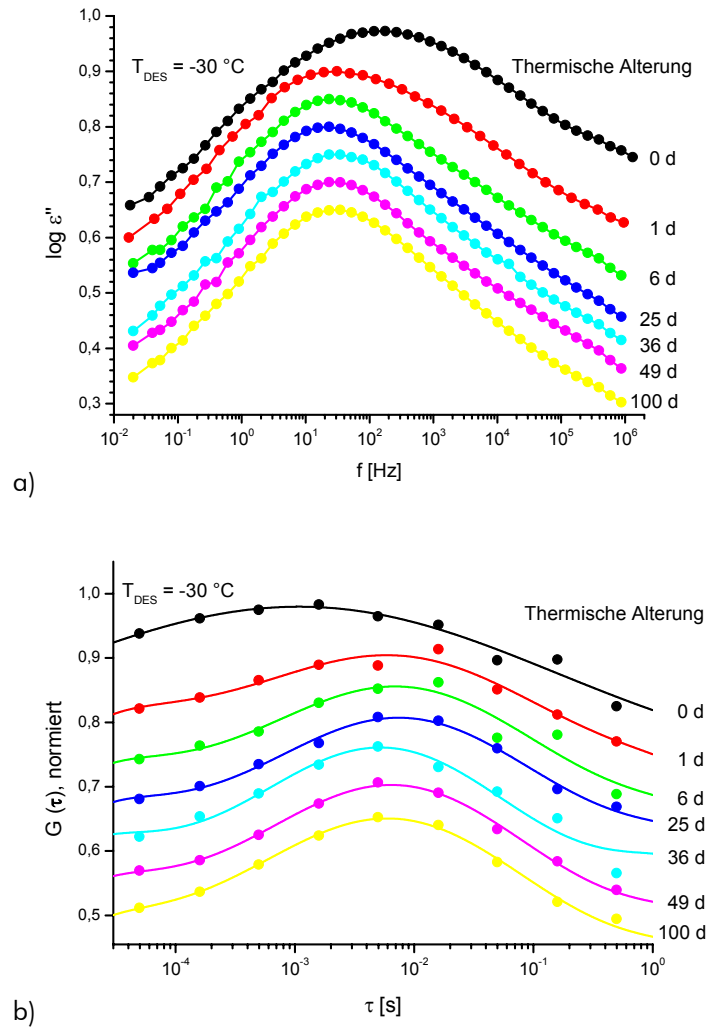


Abb. 5-15: a) Dielektrische Verlustspektren $\varepsilon''(f, t_{\text{Alterung}})$ und b) zugehörige Relaxationszeitspektren $G(\tau)$ bei $T_{DES} = -30^\circ\text{C}$ während der thermischen Alterung des nachvernetzten Epoxidbulks; die Kurven in a) und in b) sind vertikal gegeneinander verschoben.

Anhand der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ (s. Abb. 5-15b), die für den jeweiligen Alterungszustand aus den Verlustspektren Abb. 5-15a ermittelt wird (s. Anhang 7.1), folgt, daß die Relaxationszeitverteilung während der thermischen Alterung maßgeblich innerhalb der ersten 20 d in ihrer Breite⁸⁴⁾ eingeschränkt wird (s. Abb. 5-15b). Dabei werden – mit Bezug auf das jeweilige Maximum der Relaxationszeitverteilung – sowohl Bewegungsprozesse mit hohen als auch mit niedrigen Relaxationszeiten während der thermischen Alterung abgebaut, wobei die Abnahme lokaler Bewegungen mit niedriger Beweglichkeit (Relaxatoren mit hohen Relaxationszeiten) stärker ausfällt (s. Abb. 5-16).

⁸⁴⁾ Zur Ermittlung der Breite der Relaxationszeitverteilung s. Anhang 7.1.

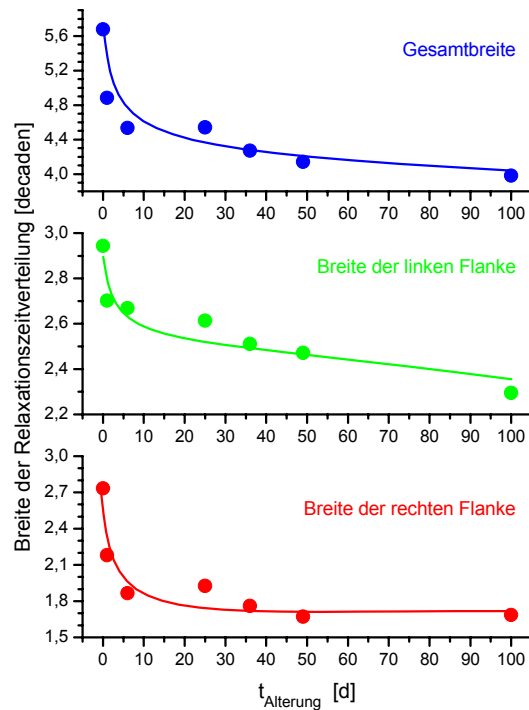


Abb. 5-16: Breite der Relaxationszeitverteilung des Nebenrelaxationsgebietes bei -30 °C im nachvernetzten Epoxidbulk während der thermischen Alterung bei 40 °C in Argon.

Das Maximum der Relaxationszeitverteilung verlagert sich unter thermischer Alterung innerhalb der ersten Tage zu größeren Relaxationszeiten und erreicht nach 20 d einen maximalen Grad der Verschiebung (s. Abb. 5-17). Im weiteren Verlauf der Alterung bleibt die Maximumslage auf einem annähernd konstanten Wert. Gegenüber dem Grundzustand ist das Maximum der Relaxationszeitverteilung demzufolge zu deutlich größeren Relaxationszeiten verlagert worden.

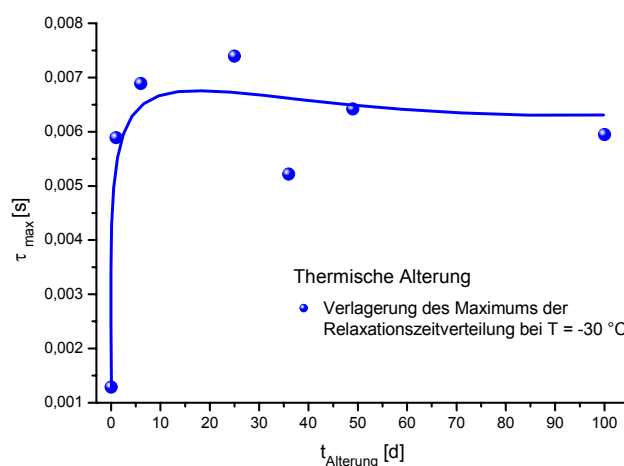


Abb. 5-17: Verlagerung des Maximums der Relaxationszeitverteilung der Nebenrelaxation bei -30 °C während der thermischen Alterung im nachvernetzten Epoxidbulk.

Das Maximum der Relaxationszeitverteilung unterliegt für jeden Alterungszustand einer charakteristischen temperaturabhängigen Verschiebung, deren Grad von der mittleren

Energie abhängt, die zur Anregung der lokalen Bewegungen im Epoxidnetzwerk erforderlich ist. Als Maß für die mittlere Energie gilt die scheinbare Aktivierungsenergie E_a , die aus der temperaturabhängigen Verschiebung der Maximumlage der Relaxationszeitverteilung aus dem funktionalen Zusammenhang⁸⁵⁾: $\tau_{\max} = \tau_0 \cdot \exp(E_a/RT)$, für den jeweiligen Alterungszeitpunkt bestimmt werden kann. Abb. 5-18 gibt das Verhalten der Aktivierungsenergie E_a während der thermischen Alterung wieder.

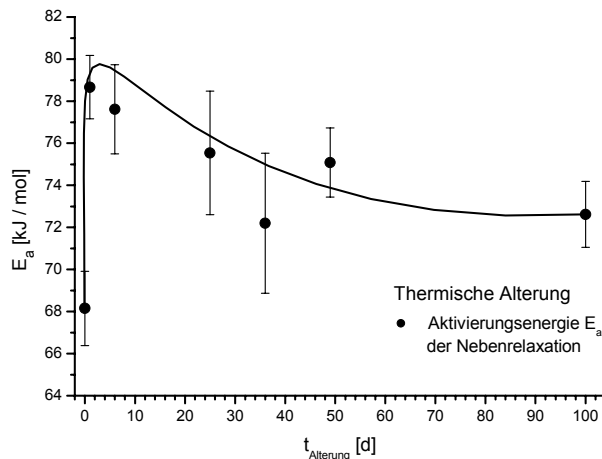


Abb. 5-18: Verlauf der Aktivierungsenergie des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxidbulk während der thermischen Alterung bei 40 °C für bis zu 100 d.

Die Aktivierungsenergie steigt während der thermischen Alterung innerhalb der ersten Tage stark an und durchläuft ein Maximum. Im weiteren Verlauf der Alterung klingt die Aktivierungsenergie wieder etwas ab und strebt nach 100 d einem konstanten Wert zu, der gegenüber dem Grundzustand jedoch erhöht bleibt (s. Abb. 5-18).

Das starke Ansteigen der Aktivierungsenergie zu Beginn der thermischen Alterung sowie die Verlagerung der Relaxationszeitverteilung zu höheren Relaxationszeiten zeigen, daß die lokale Beweglichkeit im Epoxidbulk stark eingeschränkt wird. Als Erklärung dieses Verhaltens ist eine strukturelle Relaxation lokal beweglicher Moleküleinheiten denkbar. Nach der Nachvernetzung des Epoxids wird dieses schnell abgekühlt, so daß vor Alterungsbeginn ein thermodynamischer Nichtgleichgewichtszustand eingefroren wird, der hinsichtlich der Anordnung lokaler Moleküleinheiten vom Gleichgewichtszustand abweicht. Innerhalb der ersten Tage der Alterung relaxiert die Struktur in einen Zustand niedrigerer Beweglichkeit. Demzufolge verschiebt sich das Maximum der Relaxationszeitverteilung zu größeren Relaxationszeiten und die Aktivierungsenergie steigt an. Auch verschmälert sich die Relaxationszeitverteilung, was für eine Vereinheitlichung der lokalen Dynamik und einer Struktur mit lokal dichterem

⁸⁵⁾ Die temperaturabhängige Verschiebung von Nebenrelaxationsgebieten zeigt ein arrheniusartiges Verhalten und kann demnach durch obige Gleichung beschrieben werden (vgl. Abschnitt 3.2).

Packung spricht. Dieser relaxierte Zustand scheint unter fortwährender thermischer Belastung jedoch eine weitere strukturdynamische Veränderung zu erfahren, die ein leichtes Abklingen der Aktivierungsenergie verursacht, d. h. die Anregung lokaler Beweglichkeit wieder begünstigt.

5.3.3 Hygrothermische Alterung des Epoxids im Bulk

Die Ergebnisse der **DSC-Charakterisierung** während der hygrothermischen Alterung sind in Abb. 5-19 dargestellt. Danach sinkt der primäre Glasübergang im nachvernetzten EP-Bulk innerhalb von 20 d hygrothermischer Alterung von $T_{g1} = (130 \text{ °C} \pm 0,7) \text{ °C}$ um ca. 20 K auf 110 °C. Es ist davon auszugehen, daß dieser Effekt durch die Plastifizierung des EP-Netzwerkes infolge der Aufnahme von Wasser aus der feuchten Luft während der Alterung hervorgerufen wird. Das absorbierte Wasser im Netzwerk schwächt mit steigender Konzentration zunehmend die im freien Volumen des Epoxids wirkenden inter- und intramolekularen nebenvalenten Wechselwirkungen, indem es die Wechselwirkungszentren abschirmt oder den mittleren Abstand der Wechselwirkungszentren vergrößert [108,158-161]. Durch die geringeren physikalischen Wechselwirkungskräfte werden die molekulare Beweglichkeit und insbesondere die kooperative Beweglichkeit erhöht. Dieser Vorgang wird in der Literatur allgemein als Plastifizierung bezeichnet und entspricht einer Art „äußerer Weichmachung“ des EP-Netzwerkes. Die Erhöhung der molekularen Beweglichkeit infolge der Plastifizierung hat direkte Konsequenzen für die physikalischen Eigenschaften des Epoxids und führt zu der beobachteten Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu niedrigen Werten [162-166].

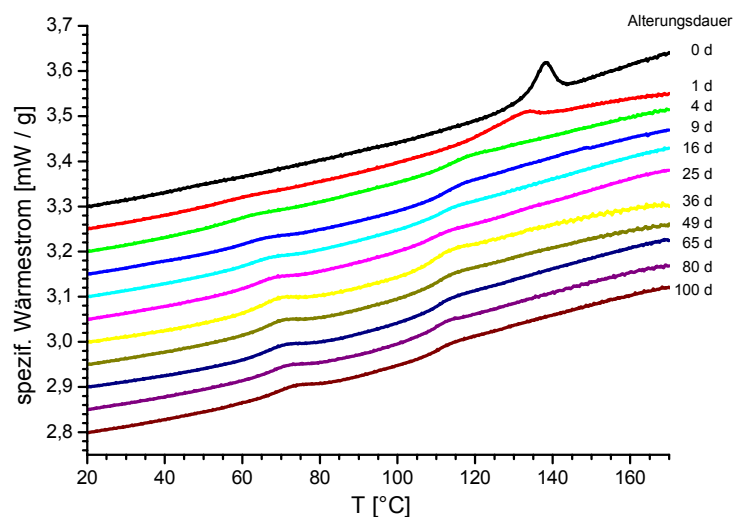


Abb. 5-19: DSC-Aufheizkurven des nachvernetzten Epoxidbulks während bis zu 100 d der hygrothermischen Alterung bei 40 °C; Kurven sind vertikal gegeneinander verschoben.

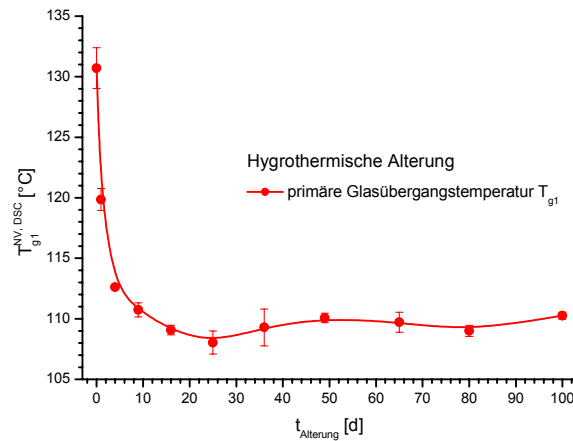


Abb. 5-20: Verschiebung des primären Glasübergangs im nachvernetzten Epoxidbulk während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C.

Die Verschiebung des primären Glasübergangs wird durch die dielektrischen Ergebnisse bestätigt (s. Abb. 5-21), denn auch die dynamische Glasübergangstemperatur nimmt innerhalb von 20 d von $T_{g1,dyn}(100\text{ Hz}) = (132,5 \pm 1,5)^\circ\text{C}$ um ebenfalls ca. 18 – 20 K auf $(115^\circ\text{C} \pm 2)^\circ\text{C}$ ab (s. Abb. 5-22).

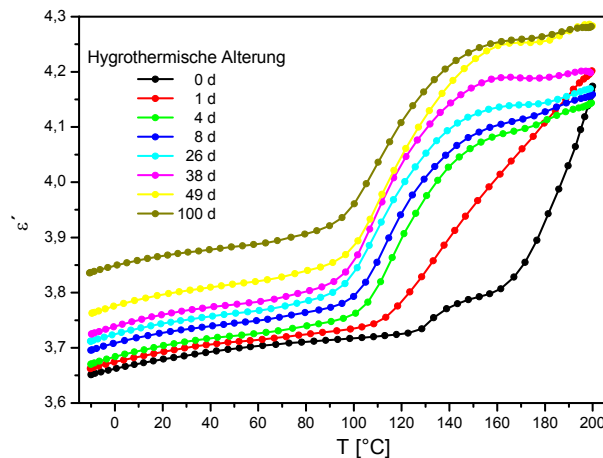


Abb. 5-21: DES-Aufheizkurven des nachvernetzten Epoxidbulks während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C für bis zu 100 d; Kurven sind vertikal gegeneinander verschoben.

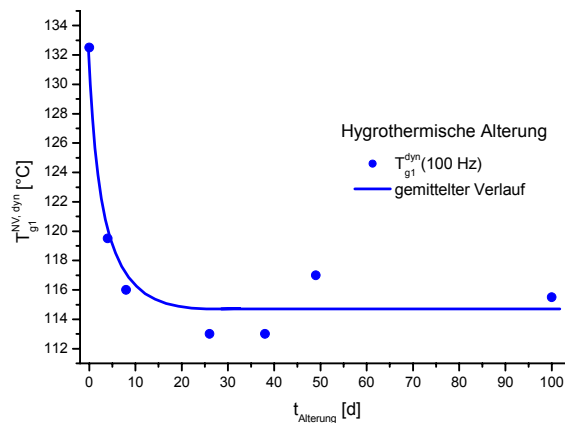


Abb. 5-22: Verschiebung der dynamischen Glasübergangstemperatur bei 100 Hz im nachvernetzten Epoxidbulk während der hygrothermischen Alterung.

Daß die hygrothermische Alterung im Bulk zu einer Aufnahme von Wasser aus der feuchten Luft geführt hat, zeigen die gravimetrischen Analysen (s. Abb. 5-23). Innerhalb der ersten 26 d nimmt das Epoxid bis zu 3 Masse-% Wasser auf, ehe die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist und die Massen der Proben annähernd konstant bleiben. Die Zeitspanne bis zum Erreichen dieses Sättigungswertes der Wasseraufnahme stimmt sehr gut mit dem Zeitintervall überein, in dem die Verschiebung des Glasübergangs stattfindet, was offensichtlich für die Plastifizierung des Epoxids spricht. Darüber hinaus sind Vorgänge wie Hydrolyse und thermische Zersetzung, die ebenfalls zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur führen würden, für die herrschenden hygrothermischen Alterungsbedingungen bei 40 °C nicht zu erwarten⁸⁶⁾. Hinzu kommt, daß diese Prozesse das Netzwerk derart schädigen würden, daß nach Rücktrocknung des Epoxids die Glasübergangstemperatur weiterhin erniedrigt sein müßte, was in unserem Fall jedoch nicht zutrifft (vgl. S. 153 unten).

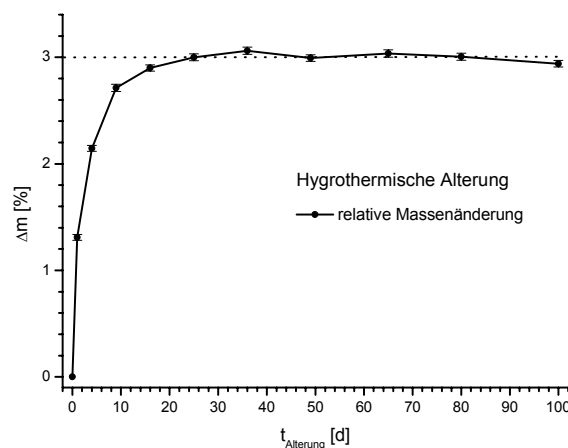


Abb. 5-23: Relative Massenänderung des nachvernetzten Epoxidbulks während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C für bis zu 100 d.

Neben der Verschiebung des primären Glasübergangs kommt es innerhalb von 4 d hygrothermischer Alterung zusätzlich zum Abbau des Enthalpierreaxationspeaks (s. Abb. 5-19). Demzufolge sind die entsprechenden Nahordnungsbereiche (Abschnitt 5.3.1) bei den gegebenen hygrothermischen Alterungsbedingungen nicht stabil. Ein derartiger Abbau des Enthalpierreaxationspeaks wurde bei der thermischen Alterung nicht beobachtet (vgl. Abb. 5-11). Demnach induziert oder beschleunigt die Anwesenheit von Wasser im Netzwerk den Abbau der Nahordnungsbereiche.

⁸⁶⁾ Die Hydrolyse, d. h. die Schädigung des EP-Netzwerkes (irreversibler Netzwerkabbau) durch den Angriff von Wasser auf die kovalenten Bindungen des Netzwerkes, tritt erst bevorzugt bei Alterungstemperaturen $T_{\text{age}} \gg 50 \text{ °C}$ auf [167-171]. Thermische Zersetzung, d. h. der Abbau des Netzwerkes durch Kettenbrüche oder Abspaltungsprozesse infolge thermischer Belastung, sind erst für Alterungstemperaturen weit oberhalb von 100 °C zu erwarten [112,172-175].

Einen weiteren sehr interessanten Alterungseffekt stellt die Ausbildung eines sekundären Glasübergangs dar (s. Abb. 5-19). Er zeichnet sich bereits nach 4 d hygrothermischer Alterung bei $T_{g,2} = (56 \pm 1) ^\circ\text{C}$ in den DSC-Kurven ab und verschiebt sich mit zunehmender Alterungsdauer zu $T_{g,2} = (65 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 5-24). Gleichzeitig nimmt seine c_p -Stufe zu (s. Abb. 5-19). Demnach bildet sich während der hygrothermischen Alterung eine zweite Phase mit höherer kollektiver Beweglichkeit im Netzwerk aus, die sich in einem eigenen Glasübergang $T_{g,2}$ widerspiegelt. Es ist davon auszugehen, daß es bereits zu Beginn der hygrothermischen Alterung – induziert bzw. begünstigt durch die Plastifizierung des EP-Netzwerkes – zu Umlagerungen mobiler Segmente in bevorzugten Bereichen des Epoxidnetzwerkes kommt. Diese Bereiche erlangen dadurch eine eigene kooperative Beweglichkeit, die höher ist als die EP-Matrix. Die kooperative Beweglichkeit dieser neuen mobileren Phase spiegelt sich in der Ausbildung des beobachteten sekundären Glasübergangs wider. Mit zunehmender Alterungsdauer werden zunehmend Segmente in die neue Phase eingebaut, wodurch die c_p -Stufe anwächst. Gleichzeitig wird durch den Einbau der Segmente die kooperative Beweglichkeit der zweiten Phase reduziert und die Temperatur des sekundären Glasübergangs steigt an. Demnach kann die Ausbildung des sekundären Glasübergangs als Separation einer mobileren amorphen Phase in der EP-Matrix, d. h. als Phasentrennung verstanden werden.

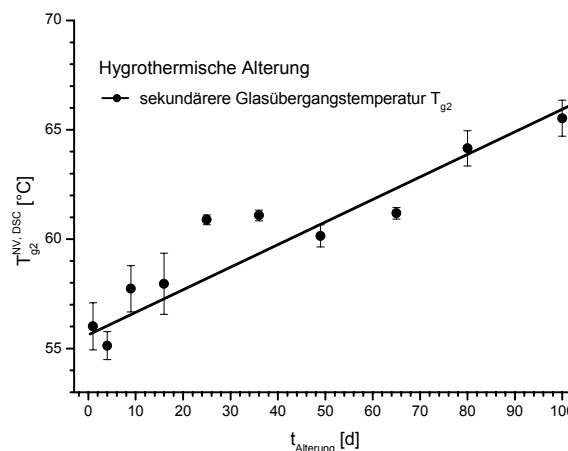


Abb. 5-24: Verschiebung des sekundären Glasübergangs während der hygrothermischen Alterung des nachvernetzten Epoxidbulks.

In einem Zusatzexperiment wird nachgewiesen, daß die beobachtete Phasentrennung sowie die Absenkung des primären Glasübergangs reversibel sind (s. Abb. 5-25). Nach dem Aufheizen des hygrothermisch gealterten Epoxidnetzwerkes auf $180 ^\circ\text{C}$ in den viskoelastischen Zustand – d. h. oberhalb von $T_{g,1}$ – und Abkühlen auf Raumtemperatur (mit -10 K/min) ist nur noch der primäre Glasübergang bei $T_{g,1} = 130 ^\circ\text{C}$ vorhanden, der sekundäre Glasübergang ist hingegen verschwunden (s. Abb. 5-25). Durch das Erhitzen des hygrothermisch gealterten Epoxidnetzwerkes in den viskoelastischen Bereich wird das Epoxidnetzwerk in den Zustand wie vor der Alterung

zurückversetzt, d. h. daß die Alterungsprozesse das Epoxidnetzwerk nicht irreversibel geschädigt haben. Gravimetrisch wurde darüber hinaus nachgewiesen, daß das während der Alterung aus feuchter Luft aufgenommene Wasser von maximal drei Masse-% durch den Aufheizscan oder durch Rücktrocknung in trockener Atmosphäre (bei 23 °C in Argon) wieder vollständig ausgetrieben wird. Mit dem Verlust des Wassers geht damit auch die plastifizierende Wirkung im Epoxidnetzwerk verloren und der primäre Glasübergang nimmt demzufolge den Wert wie vor der Alterung an. Ferner zeigt sich die während der hygrothermischen Alterung entstandene Phase mit hoher Beweglichkeit ohne das eingelagerte Wasser als nicht stabil und wird wieder abgebaut.

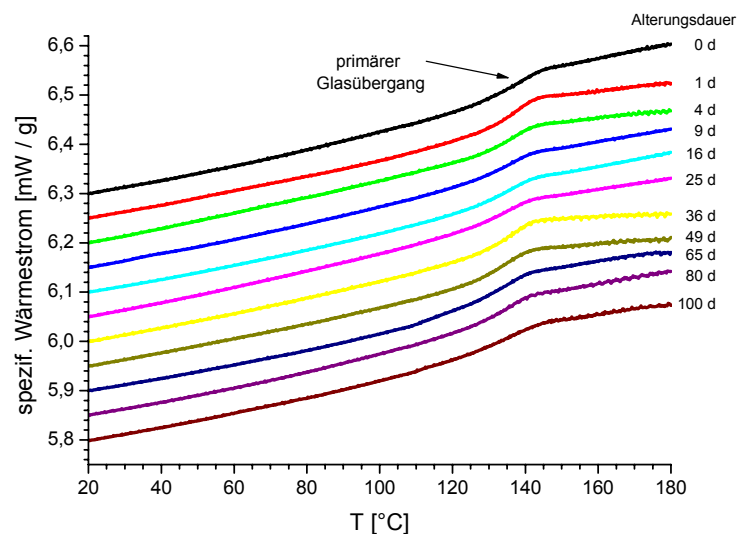


Abb. 5-25: DSC-Aufheizkurven des nachvernetzten Epoxidbulks nach „Rücktrocknung“ des bis zu 100 d hygrothermisch gealterten Bulks; Kurven sind vertikal gegeneinander verschoben.

Während sich in der thermischen Alterung des EP-Bulks keinerlei Anzeichen einer chemischen Veränderung im EP-Netzwerk andeuteten, führt die hygrothermische Alterung zur Entstehung einer neuen Absorptionsbande⁸⁷⁾ bei $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ und weist damit auf eine chemische Modifikation des Epoxidnetzwerks hin (s. Abb. 5-26c). Nach ca. 49 Tagen ist die Alterungsbande als schwacher Peak im Spektrum zu erkennen und gewinnt mit zunehmender Alterungsdauer leicht an Intensität. Insgesamt bleibt die Intensität aber relativ gering. Im übrigen Spektralbereich sind keine signifikanten Veränderungen gegenüber dem ungealterten Grundzustand feststellbar.

⁸⁷⁾ Die bei der Alterung neu entstandene Bande wird im weiteren als Alterungsbande bezeichnet.

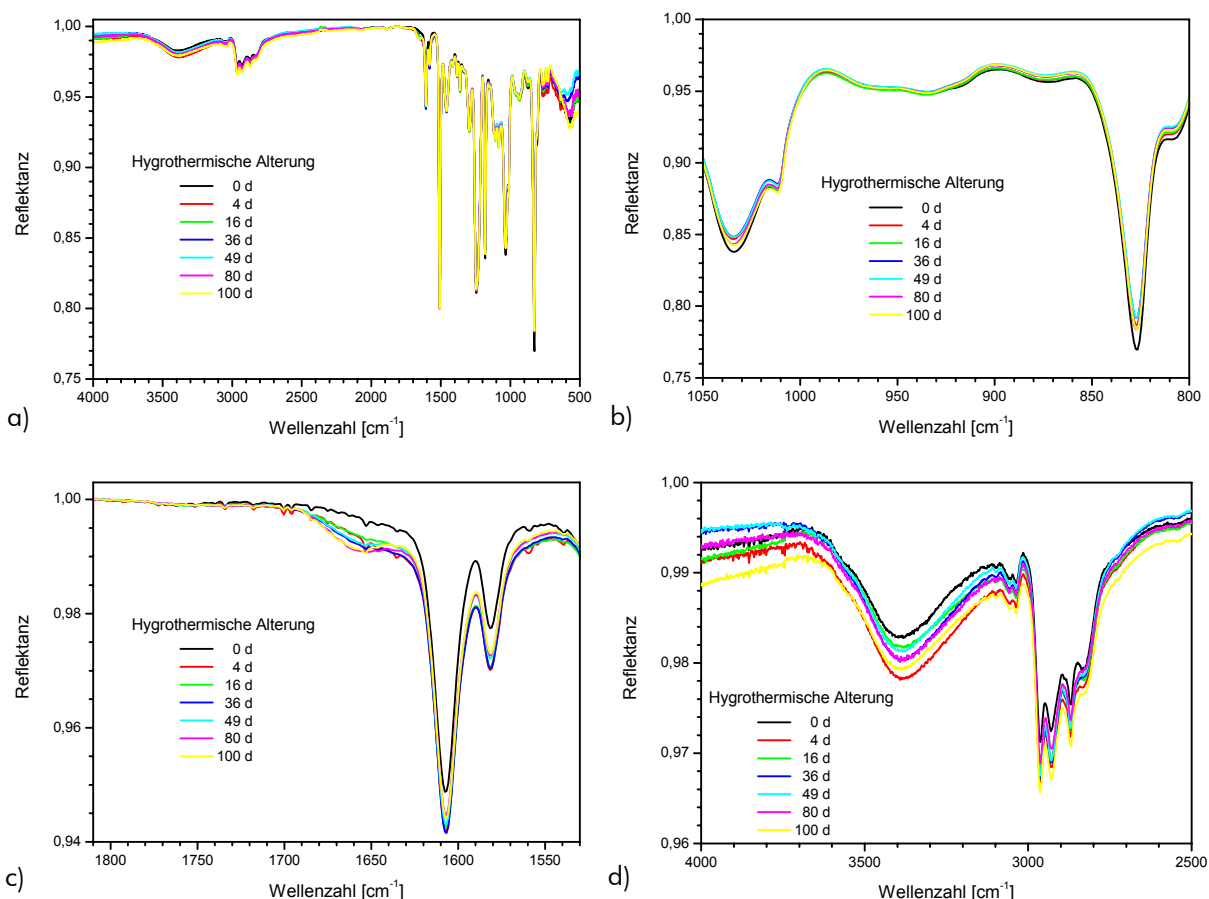


Abb. 5-26: IR-ATR-Spektren während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C im nachvernetzten Epoxidbulk: a) Übersichtsspektren, b) Bereich der Epoxid-Bande (915 cm⁻¹), c) Bereich der zu erwartenden Alterungsbande (1660 cm⁻¹) d) Bereich der Hydroxylbande; alle Spektren sind auf die Phenylenbande bei 1510 cm⁻¹ normiert und bei 1821 cm⁻¹ zusammengeschoben.

Dies macht es außerordentlich schwierig, der Alterungsbande eine absorbierende Moleküleinheit zuzuordnen, da eine ganze Reihe von funktionellen Gruppen im Spektralbereich von 1700 – 1600 cm⁻¹ absorbieren und damit die beobachtete Alterungsbande hervorrufen könnten. Insbesondere die Streckschwingungen von Doppelbindungen der (C=O)–, (C=N)– und (C=C)–Gruppen, d. h. von Amiden, Imiden, Oximen und Alkenen kommen für die Bande bei 1660 cm⁻¹ in Betracht. Eine eindeutige Zuordnung oder gar eine Voraussage eines Alterungsmechanismus, der die Bildung der Bande verursacht, wird in dieser Arbeit nicht angestrebt. Erste Ansätze hierzu sind in den Arbeiten [159,176] zu finden.

Ähnlich wie bei der thermischen Alterung wird die Dynamik lokaler Molekülbewegungen im Epoxidnetzwerk unter hygrothermischen Alterungsbedingungen ebenfalls charakteristisch beeinflusst. So ist neben einer Verschiebung des Nebenrelaxationsgebietes auch eine deutliche Verschmälerung des Relaxationsgebietes im Laufe der hygrothermischen Alterung zu beobachten (s. Abb. 5-27a).

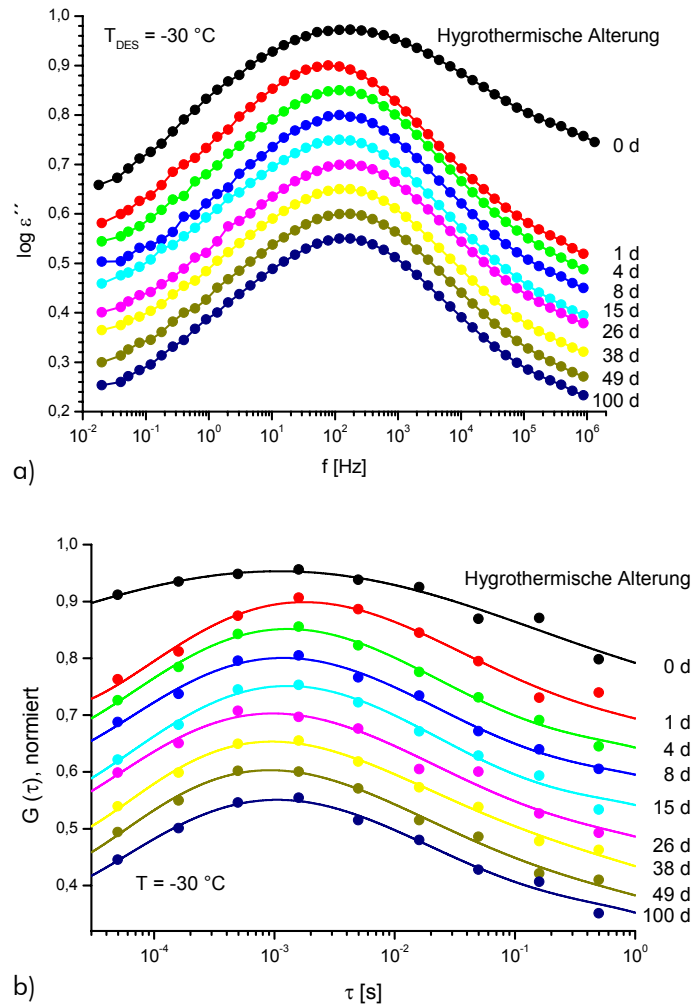


Abb. 5-27: a) Dielektrische Verlustspektren $\epsilon''(f, t_{\text{Alterung}})$ und b) zugehörige Relaxationszeitspektren $G(\tau)$ bei -30 °C während der hygrothermischen Alterung des nachvernetzten Epoxidbulks; die Kurven in a) und in b) sind vertikal gegeneinander verschoben.

Aus der zugehörigen Relaxationszeitverteilung (s. Abb. 5-27b) folgt, daß während der hygrothermischen Alterung die Relaxationszeitverteilung massiv innerhalb der ersten Tage in ihrer Breite eingeschränkt wird und im weiteren Verlauf der Alterung dann annähernd konstant bleibt (s. Abb. 5-27b). Dabei werden – mit Bezug auf das jeweilige Maximum der Relaxationszeitverteilung – sowohl Bewegungsprozesse mit hohen als auch mit niedrigen Relaxationszeiten während der hygrothermischen Alterung abgebaut. Während die Abnahme lokaler Bewegungen mit niedriger Beweglichkeit (Relaxatoren mit hohen Relaxationszeiten) vergleichbar stark ausfällt wie bei der thermischen Alterung, werden die lokalen Bewegungen höherer Beweglichkeit unter hygrothermischen Bedingungen deutlich stärker abgebaut (s. Abb. 5-28). Demzufolge fällt die Verschmälerung der Relaxationszeitverteilung insgesamt deutlich stärker aus als bei der thermischen Alterung und wird zudem durch die Anwesenheit von aufgenommenem Wasser beschleunigt.

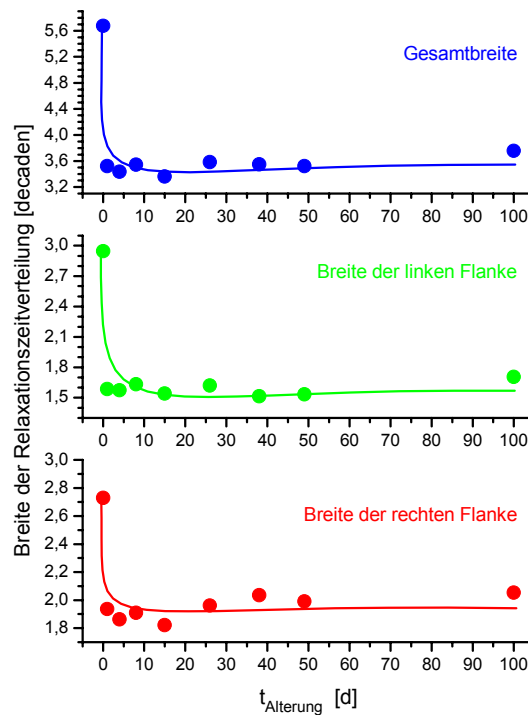


Abb. 5-28: Breite der Relaxationszeitverteilung des Nebenrelaxationsgebietes bei -30 °C im nachvernetzten Epoxidbulk während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C

Das Maximum der Relaxationszeitverteilung verschiebt sich innerhalb des ersten Tages der hygrothermischen Alterung zunächst zu größeren Relaxationszeiten (s. Abb. 5-29), wobei der Grad der Verschiebung deutlich schwächer ausfällt als bei der thermischen Alterung. Im weiteren Verlauf der Alterung verlagert sich das Maximum dann zu kleineren Relaxationszeiten, ehe sich ein annähernd stabiler Wert nach 35 – 40 d einstellt (s. Abb. 5-29).

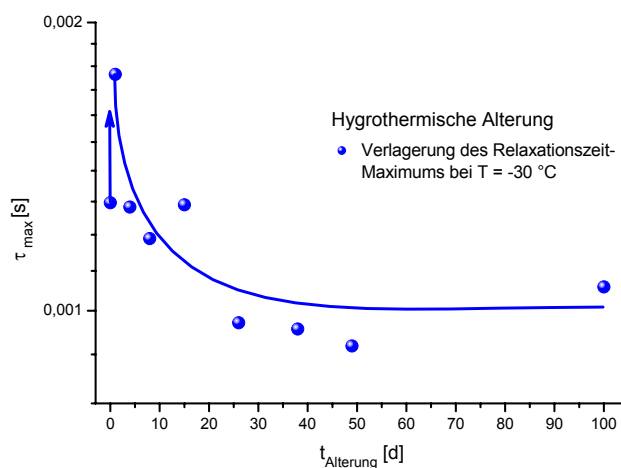


Abb. 5-29: Verlagerung des Maximums der Relaxationszeitverteilung der Nebenrelaxation bei -30 °C während der hygrothermischen Alterung im nachvernetzten Epoxidbulk

Im Unterschied zur thermischen Alterung, die zu einer Verlagerung des Maximums der Relaxationszeitverteilung zu größeren Relaxationszeiten führt und damit die lokale Beweglichkeit im Epoxid eingeschränkt hat, kommt es bei hygrothermischer Alterung zusätzlich zu einem zweiten Prozeß, der eine Erhöhung der lokalen Beweglichkeit bewirkt. Es ist davon auszugehen, daß das aufgenommene Wasser das Netzwerk plastifiziert und dadurch die lokale Beweglichkeit erhöht. Damit wird der rein thermische Effekt, der die Verschiebung zu größeren Relaxationszeiten bewirkt, während der hygrothermischen Alterung durch die plastifizierende Wirkung des aufgenommenen Wassers kompensiert. Zu Beginn der hygrothermischen Alterung überwiegt zunächst der thermische Effekt und verschiebt das Relaxationszeitmaximum zu höheren Relaxationszeiten. Mit zunehmender Wasseraufnahme nimmt die plastifizierende Wirkung allerdings zu und erhöht die lokale Beweglichkeit derart, daß das Maximum wieder zu niedrigen Relaxationszeiten schiebt, bis mit abgeschlossener Wasseraufnahme sich ein stabiler Zustand im Epoxid einstellt.

Die Anregung der lokalen Bewegungen im Epoxidnetzwerk erfordert im Mittel eine gewisse Aktivierungsenergie. Während der hygrothermischen Alterung steigt diese innerhalb des ersten Tages leicht an, ehe sie im weiteren Verlauf der Alterung kontinuierlich abnimmt. Nach 35 – 40 d ist die Entwicklung abgeschlossen und es stellt sich ein stabiler Wert ein, der gegenüber dem Grundzustand erniedrigt ist (s. Abb. 5-30). Auch hier zeigt sich die Überlagerung zweier Prozesse. Einerseits die Einschränkung lokalen Bewegungsvermögens, das zu einem Anstieg der Aktivierungsenergie führt und andererseits die Zunahme lokaler Beweglichkeit, die den Abfall der Aktivierungsenergie bedingt. Das Ansteigen der Aktivierungsenergie konnte bereits bei der thermischen Alterung beobachtet werden, allerdings in einem viel stärkeren Maße als es hier der Fall ist. Demnach ist davon auszugehen, daß zu Beginn der hygrothermischen Alterung der rein durch thermische Alterung verursachte Anstieg von E_a bereits durch die plastifizierende Wirkung der Wasseraufnahme teilweise kompensiert wird. Im weiteren Verlauf der Alterung sinkt mit steigender Wasseraufnahme die Aktivierungsenergie ab, bis mit Erreichen des Sättigungswertes der Wasseraufnahme auch die Aktivierungsenergie einen konstanten Wert annimmt. Die hygrothermische Alterung des Epoxids führt durch die Plastifizierung des Netzwerkes zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie und damit zu einer Zunahme der lokalen Beweglichkeit.

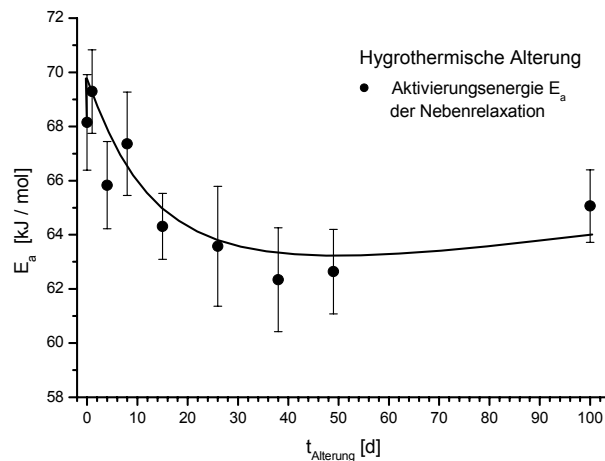


Abb. 5-30: Verlauf der Aktivierungsenergie des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxidbulk während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C für bis zu 100 d

Das Ansteigen der Aktivierungsenergie zu Beginn der hygrothermischen Alterung sowie die Verlagerung der Relaxationszeitverteilung zu höheren Relaxationszeiten zeigen, daß die lokale Beweglichkeit im EP-Bulk zunächst einmal eingeschränkt wird, jedoch nicht in solchem Maße wie bei der thermischen Alterung des EP-Bulks. Mit fortwährender hygrothermischer Belastung nimmt die Aktivierungsenergie dann sogar deutlich ab, und die Relaxationszeitverteilung wird wieder zu niedrigen Relaxationszeiten verschoben, so daß das lokale Bewegungsvermögen durch die hygrothermische Alterung zunimmt. Die strukturelle Relaxation, die unter thermischen Alterungsbedingungen zum Absinken der lokalen Beweglichkeit führte, wird bei hygrothermischer Alterung demnach durch die überlagerte Plastifizierung des Netzwerkes infolge des aufgenommenen Wassers kompensiert. Somit nimmt die lokale Beweglichkeit während der hygrothermischen Alterung zu. Die Verschmälerung der Relaxationszeitverteilung ist ein Indiz dafür, daß sich auch bei hygrothermischer Alterung lokal ein Zustand höherer Packung einstellt und damit eine Gleichverteilung der Relaxationszeiten bewirkt. Die Plastifizierung scheint diesen Vorgang sowohl zu verstärken als auch zu beschleunigen und hält im Unterschied zur thermischen Alterung die Beweglichkeit lokaler Orientierungsvorgänge weiterhin hoch.

5.3.4 Résumé

Die thermische Alterung des nachvernetzten Epoxidbulks führt weder zu chemischen Veränderungen der Klebstoffstruktur noch zeigen sich signifikante Auswirkungen auf den Glasübergang des amorphen EP-Netzwerkes. Allerdings kommt es zu Beginn der thermischen Alterung zu einer strukturellen Relaxation des EP-Netzwerkes in einen Zustand geringerer makromolekularer Beweglichkeit. Das zeigt sich in einem Absinken der lokalen Dynamik. Zugleich verringert sich die Breite der zugehörigen Relaxationszeitverteilung und ihre Symmetrie erhöht sich. Dieser relaxierte Zustand scheint unter fortwährender thermischer Belastung jedoch eine weitere strukturdynamische Veränderung zu erfahren, die die Anregung lokaler Beweglichkeit wieder begünstigt.

Die hygrothermische Alterung im Epoxidbulk führt durch die physikalische Wechselwirkung des aufgenommenen Wassers zu einer reversiblen Plastifizierung des Netzwerkes. Die dadurch erhöhte molekulare Beweglichkeit verursacht die Absenkung des (primären) Glasübergangs und induziert bzw. beschleunigt die Auflösung der Nahordnungsbereiche. Zudem kommt es unter hygrothermischer Alterung zu einer Phasentrennung, die eine amorphe Phase mit erhöhter kooperativer Beweglichkeit in der EP-Matrix hervorruft. Diese äußert sich in der Ausbildung eines sekundären Glasübergangs bei Temperaturen unterhalb des primären Glasübergangs der EP-Matrix. Die strukturelle Relaxation, die unter thermischen Alterungsbedingungen zum Absinken der lokalen Beweglichkeit führt, wird bei hygrothermischer Alterung durch die überlagerte Plastifizierung des Netzwerkes kompensiert. Die Plastifizierung wirkt sich dabei so stark aus, daß eine Zunahme der lokalen Beweglichkeit während der hygrothermischen Alterung beobachtet wird. Darüber hinaus gibt es Anzeichen, daß die hygrothermische Alterung auch zu chemischen Modifikationen im Netzwerk führt, die sich in der Entstehung einer neuen Bande im IR-Spektrum ankündigen.

In welcher Weise die Klebstoffdicke bzw. die Anbindung des Epoxidklebstoffs an unterschiedliche metallische Substrate die thermische und die hygrothermische Alterung des Epoxidsystems beeinflußt, ist Gegenstand des nächsten Abschnittes.

5.4 Alterung des Epoxids in dünnen Schichten auf Aluminium und Kupfer

Zur Beurteilung des Alterungsverhaltens dünner EP-Schichten auf Aluminium und Kupfer unter thermischen und hygrothermischen Bedingungen wurden dielektrische und ir-spektroskopische Untersuchungen gemäß Abschnitt 5.2 durchgeführt.

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt analog zur Alterung im Bulk (s. Abschnitt 5.3). Allerdings erwies sich die Qualität der dielektrischen Spektren nicht als ausreichend um analog zum Bulk, anhand der errechneten Relaxationszeitverteilungen, gesicherte systematische Formänderungen der Verteilung zu detektieren (vgl. Ergebniszusammenstellung in Anhang 7.14).

Daher stützt sich die Diskussion der dielektrischen Ergebnisse einerseits auf die Aktivierungsenergie der Nebenrelaxation, um die Veränderungen der lokalen Dynamik in den dünnen EP-Schichten während der Alterung zu beurteilen. Andererseits bietet die Beobachtung des dynamischen Glasübergangs die Möglichkeit, Veränderungen der kooperativen Beweglichkeit im Laufe der Alterung festzustellen. Hierbei ist allerdings darauf hinzuweisen, daß die Proben für die dielektrischen

Untersuchungen einem Vakuum ausgesetzt werden mußten, um die Gegenelektrode aufzudampfen (s. Abschnitt 5.2.1).

Damit ist davon auszugehen, daß das während der hygrothermischen Alterung aufgenommene Wasser – das nach den Bulkuntersuchungen reversibel eingelagert wird – durch das Vakuum wieder entzogen wird. Demzufolge werden bei den hygrothermisch gealterten Proben nur Alterungseffekte zu beobachten sein, die unter der Wirkung des aufgenommenen Wassers zu irreversiblen Veränderungen im EP-Netzwerk geführt haben bzw. durch das eingelagerte Wasser während der Alterungsdauer induziert wurden.

Neben den dielektrischen Untersuchungen werden darüber hinaus ir-spektroskopisch die chemischen Veränderungen des EP-Netzwerks während der Alterung analysiert.

5.4.1 Thermische Alterung der dünnen Epoxid-Schichten

Während der thermischen Alterung zeigt sich der primäre dynamische Glasübergang T_{g1} in den EP-Schichten (vgl. Anhang 7.15.1) in seiner Lage weitgehend stabil – analog zum Bulk. Allerdings ist im Mittel die Glasübergangstemperatur in den Epoxidschichten um 3 – 7 °C gegenüber der im Bulk erhöht. Dabei weisen die Schichten auf Aluminium gegenüber denen auf Kupfer tendenziell leicht erhöhte Werte auf, während im Rahmen der Auswertegenauigkeit schichtdickenabhängig keine signifikanten Abstufungen festgestellt werden können (s. Abb. 5-31).

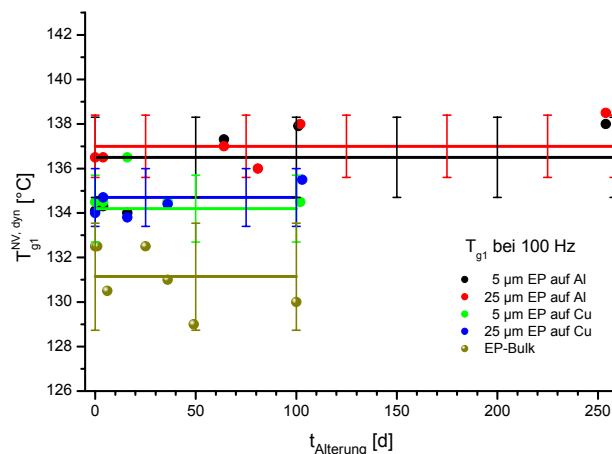


Abb. 5-31: Dynamische Glasübergangstemperatur des primären Glasübergangs bei 100 Hz im nachvernetzten Epoxid während der thermischen Alterung in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke im Vergleich zum nachvernetzten Epoxidbulk.

Es fällt allerdings auf, daß die dynamischen Glasübergangstemperaturen der 5 µm-dicken EP-Schichten auf Metallen („offene Klebungen“) im Grundzustand denen der 25 µm-dicken Schichten entsprechen (s. Abb. 5-31), wohingegen in den geschlossenen Klebungen die dynamischen Glasübergangstemperaturen der 5 µm-dicken EP-

Schichten ($T_{g,10\text{Hz}}^{\text{NV}}(5\mu\text{m}) = (24,5 \pm 1)^\circ\text{C}$) deutlich gegenüber denen der $25\mu\text{m}$ -dicken EP-Schichten ($T_{g,10\text{Hz}}^{\text{NV}}(25\mu\text{m}) = (131,5 \pm 3)^\circ\text{C}$) erniedrigt sind (s. Kap. 4.4.3.1, Abb. 4-53). Wir gehen davon aus, daß der Unterschied zwischen den offenen und den geschlossenen Metallklebungen im Grundzustand maßgeblich durch den metallischen Substratkontakt und damit durch die Ausbildung der strukturellen Übergangszone (Interphase) zwischen dem Klebstoffbulk und dem Substrat bewirkt wird. Während in den geschlossenen Klebungen auf eine Klebstoffdicke von $5\mu\text{m}$ ein beidseitiger Substratkontakt wirkt, wird in den offenen Klebungen der Epoxidklebstoff nur einseitig von dem Metallsubstrat beeinflusst. Dementsprechend wird die Dynamik des Epoxidklebstoffs in den geschlossenen Klebungen stärker durch die Dynamik der Interphase bestimmt als in den offenen Klebungen gleicher EP-Dicke und trägt somit durch die erhöhte molekulare Dynamik der Interphase zur Erniedrigung der Glasübergangstemperaturen in den geschlossenen $5\mu\text{m}$ -dicken Epoxid-Metall-Klebungen bei. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann diese Modellvorstellung jedoch nicht abschließend geklärt werden, weitergehende Untersuchungen [123,137] stützen aber bereits diese These.

Als besonders interessant gilt das Auftreten des sekundären Glasübergangs T_{g2} , der sich bereits innerhalb der ersten Tage thermischer Alterung in den EP-Schichten ausbildet und mit zunehmender Alterungsdauer zu höheren Temperaturen verlagert wird (vgl. Zusammenstellung der DES-Spektren in Anhang 7.15.3). Die Verschiebung des sekundären Glasübergangs ist dabei auch nach 250 d noch nicht abgeschlossen. Außerdem ist die Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen in den $5\mu\text{m}$ -dicken Schichten stärker ausgeprägt als in den dickeren Schichten (s. Abb. 5-32).

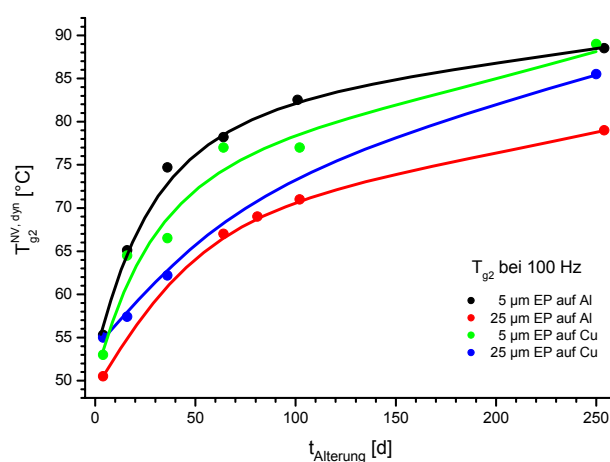


Abb. 5-32: Dynamische Glasübergangstemperatur des sekundären Glasübergangs bei 100 Hz im nachvernetzten Epoxid während der thermischen Alterung in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke.

Die Ausbildung eines zweiten Glasübergangs bei Temperaturen deutlich unterhalb des primären Glasübergangs konnte im Bulk zwar bei hygrothermischer jedoch nicht bei thermischer Alterung beobachtet werden. Die Entstehung des sekundären Glasübergangs in den EP-Schichten wird auf eine Phasentrennung im Epoxidnetzwerk während der thermischen Alterung der EP-Schichten zurückgeführt, ähnlich wie bei der hygrothermischen Alterung im Bulk⁸⁸⁾ (s. Abschnitt 5.3.3). In bevorzugten Bereichen des Epoxidnetzwerkes entsteht auch bei thermischer Alterung durch Umlagerungen mobiler Segmente eine Phase höherer Beweglichkeit, die sich im Auftreten des sekundären Glasübergangs bei $T_{g,2}$ widerspiegelt. Das Phasenwachstum und die Verschiebung des sekundären Glasübergangs zu höheren Temperaturen vollziehen sich durch weitere Segmentumlagerungen. Diese mobile Phase ist in die Matrixphase des EP-Netzwerkes eingebettet, die die niedrigere kooperative Beweglichkeit mit dem primären Glasübergang bei $T_{g,1}$ aufweist. Daß bei thermischer Alterung im Bulk kein zweiter Glasübergang beobachtet wird, mag daran liegen, daß die Phasenbildung durch die Substratwechselwirkung beschleunigt wird oder bevorzugt in Substratnähe abläuft bzw. induziert wird. Damit würde eine vergleichbare Phasentrennung im Bulk bei thermischen Bedingungen entsprechend lange dauern oder erst gar nicht ablaufen können. Für die „Beschleunigung“ der Phasentrennung in Substratnähe während der thermischen Alterung spricht dabei die stärkere/schnellere Verschiebung des sekundären Glasübergangs in den $5\text{ }\mu\text{m}$ -Schichten im Vergleich zu den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Schichten bzw. zur Ausbildung der Phasentrennung während der Alterung im Bulk.

Was die lokale Beweglichkeit in den EP-Schichten betrifft, so liegt die Aktivierungsenergie⁸⁹⁾ im Grundzustand (Abb. 5-33) im Mittel bei annähernd gleichen Werten wie im Bulk $E_a(\text{Bulk})|_{t=0\text{ d}} = 68 \pm 2\text{ kJ/mol}$ (vgl. Abb. 5-18). Eine substrat- bzw. schicht-dickenabhängige Abstufung ist im Grundzustand nicht festzustellen (s. Abb. 5-33).

⁸⁸⁾ Auch bei der hygrothermischen Alterung im Bulk zeigt sich bereits innerhalb von 4 d die Ausbildung eines zweiten Glasübergangs, der mit zunehmender Alterung zu höheren Temperaturen schiebt. Als Ursache für die Ausbildung des sekundären Glasübergangs konnte eine Separation (Phasentrennung) einer mobileren amorphen Phase in der EP-Matrix zugrunde gelegt werden.

⁸⁹⁾ Die Aktivierungsenergie wird als Maß für die mittlere Energie herangezogen, die zur Anregung der lokalen Bewegungen im EP-Netzwerk nötig ist. Die zugehörigen Arrhenius-Diagramme ($\log(\tau_{\max})$ vs. $1/T$), die die temperaturabhängige Verschiebung des Maximums $\tau_{\max}$ der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxid in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke wiedergeben, sind in Anhang 7.16.1 zusammengestellt. Die temperaturabhängige Verschiebung von $\tau_{\max}$ zeigt ein arrheniusartiges Verhalten und kann demnach über den funktionalen Zusammenhang: $\tau_{\max} = \tau_0 \cdot \exp(E_a/RT)$ (vgl. Abschnitt 3.2) beschrieben werden und somit die Aktivierungsenergie E_a für den jeweiligen Alterungszustand bestimmt werden.

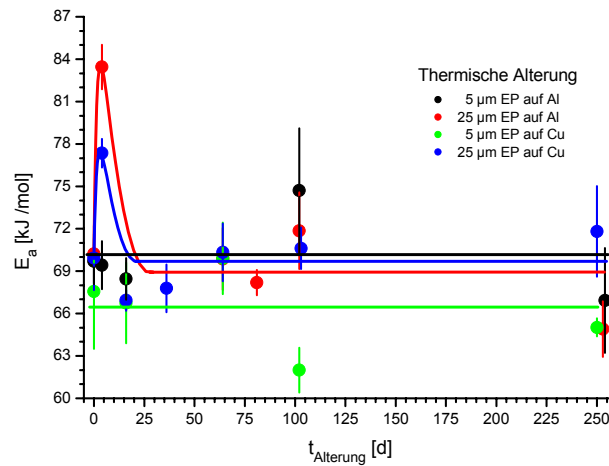


Abb. 5-33: Verlauf der Aktivierungsenergie des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxid während der thermischen Alterung bei 40 °C in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke

Auch hier fällt auf, daß die 5 µm-dicken EP-Schichten auf Metallen (offene Klebungen) im Grundzustand Aktivierungsenergien aufweisen, die in etwa denen der 25 µm-dicken EP-Schichten (offene Klebungen) entsprechen (s. Abb. 5-33), während in geschlossenen Klebungen ein massiver Unterschied zwischen den 25 µm- und 5 µm-dicken EP-Klebungen festzustellen ist (s. Kap. 4.4.3.1). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die molekulare Dynamik der 5 µm-dicken EP-Schichten der offenen Klebungen durch eine dynamische Glasübergangstemperatur im Grundzustand gekennzeichnet ist ($T_g \approx 135$ °C, s. Abb. 5-31), die weit über der in den 5 µm-dicken EP-Schichten der geschlossenen Klebungen ($T_g = 24,5 \pm 1$ °C) liegt (vgl. Kap. 4.4.3.1, Abb. 4-53). Demzufolge befinden sich die 5 µm-dicken EP-Schichten der offenen Klebungen bei Raumtemperatur im Glaszustand und die molekulare Dynamik wird durch ein Nebenrelaxationsgebiet (s. Anhang 7.14.1) geprägt, dessen Aktivierungsenergie im Grundzustand der Aktivierungsenergie der 25 µm-dicken Schichten sowohl in den offenen Klebungen (s. Abb. 5-33) als auch in den geschlossenen Klebungen (vgl. Kap. 4.4.3.1, Abb. 4-50c) entspricht.

Während die 25 µm-dicken EP-Schichten innerhalb der ersten Tage der thermischen Alterung einen starken Anstieg der Aktivierungsenergie verzeichnen, bleibt die Aktivierungsenergie für lokale Bewegungen in den 5 µm-dicken EP-Schichten weitgehend unbeeinflusst auf dem Niveau des Grundzustandes (s. Abb. 5-33). Im weiteren Verlauf der thermischen Alterung fällt die Aktivierungsenergie der 25 µm-Schichten jedoch wieder relativ schnell auf den Wert des Grundzustandes zurück und bleibt wie die Aktivierungsenergie der 5 µm-Schichten unter weiter fortwährenden thermischen Alterungsbedingungen annähernd stabil.

Der starke Anstieg der Aktivierungsenergie zu Beginn der thermischen Alterung im Bulk, der durch eine strukturelle Relaxation aus dem eingefrorenen thermodynamischen Nichtgleichgewicht (vgl. Abschnitt 5.3.2) erklärt wurde, liegt demnach

auch in den 25 μm -dicken EP-Schichten vor, unterbleibt aber völlig in den 5 μm -Schichten. Im Bulk hat sich bereits gezeigt, daß der relaxierte Zustand jedoch unter weiterer thermischer Alterung nicht stabil war und daher die Aktivierungsenergie wieder abnahm. Dieser Vorgang erfolgt in den 25 μm -Schichten bedeutend schneller und führt in den 5 μm -Schichten wahrscheinlich zur vollständigen Kompensation der strukturellen Relaxation und damit des Anstieges der Aktivierungsenergie zu Beginn der Alterung.

Im Unterschied zur thermischen Alterung des EP-Bulks – bei der im wesentlichen keine chemischen Modifikationen festgestellt wurden – deutet sich in den EP-Schichten die Ausbildung einer Alterungsbande bei $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ ähnlich wie bei der hygrothermischen Alterung des Bulks an (s. Abb. 5-34). Die Intensität der Bande ist dabei selbst nach 250 Tagen thermischer Alterung ausgesprochen schwach. Trotzdem zeichnet sich ab, daß die Alterungsbande in den 5 μm -Schichten vergleichsweise stärker ausgeprägt ist als in den 25 μm -Schichten und daß die Intensität der Bande in den EP-Schichten auf Kupfer etwas stärker ausfällt als in den Schichten auf Aluminium. Daneben ist im Bereich der Hydroxylbanden ($3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$) nach 250 Tagen ein leichter Zuwachs der OH-Bande zu beobachten (s. Abb. 5-35). Im Bereich der Epoxidbande (915 cm^{-1}) sind keine Unterschiede in den Spektren zu verzeichnen. Die EP-Schichten weisen wie der Bulk einen vollständigen Epoxid-Umsatz auf, der im Laufe der thermischen Alterung nicht beeinflußt wird (s. Abb. 5-36).

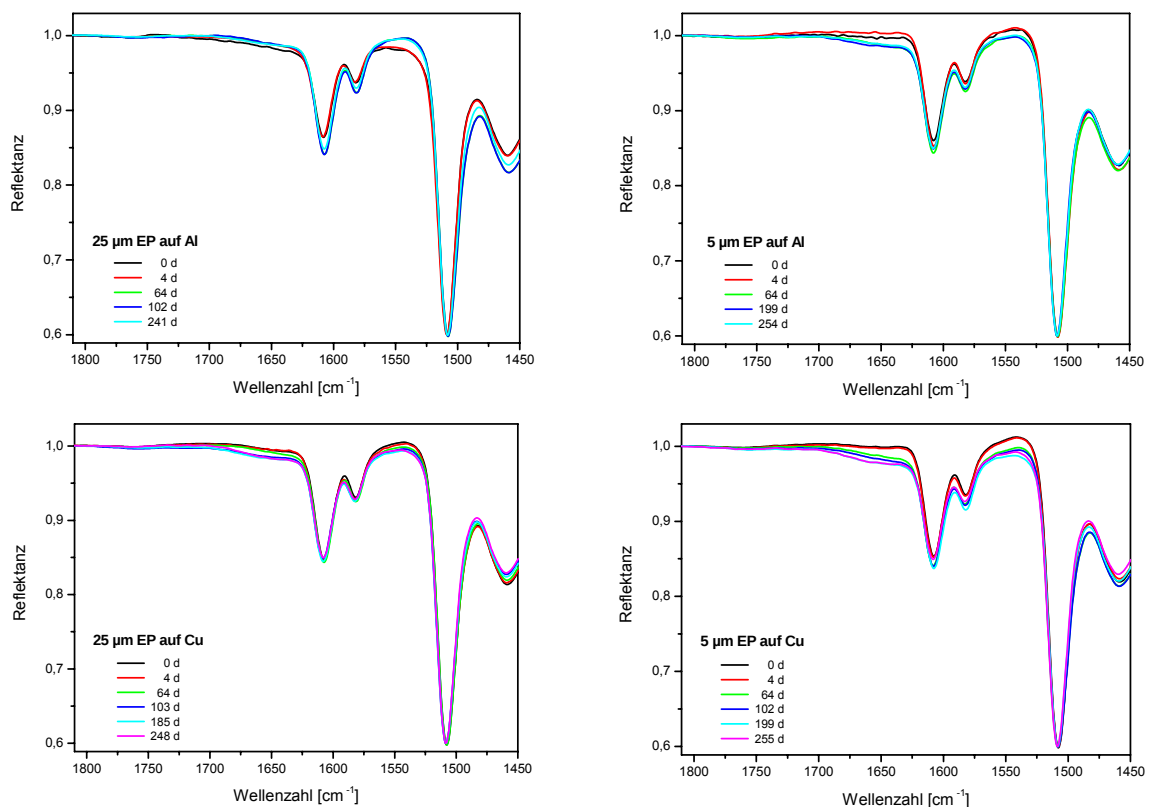


Abb. 5-34: IR-ATR-Spektren nachvernetzter Epoxidschichten auf Al und Cu während der thermischen Alterung bei 40 °C im Spektralbereich der Alterungsbande (1660 cm^{-1}).

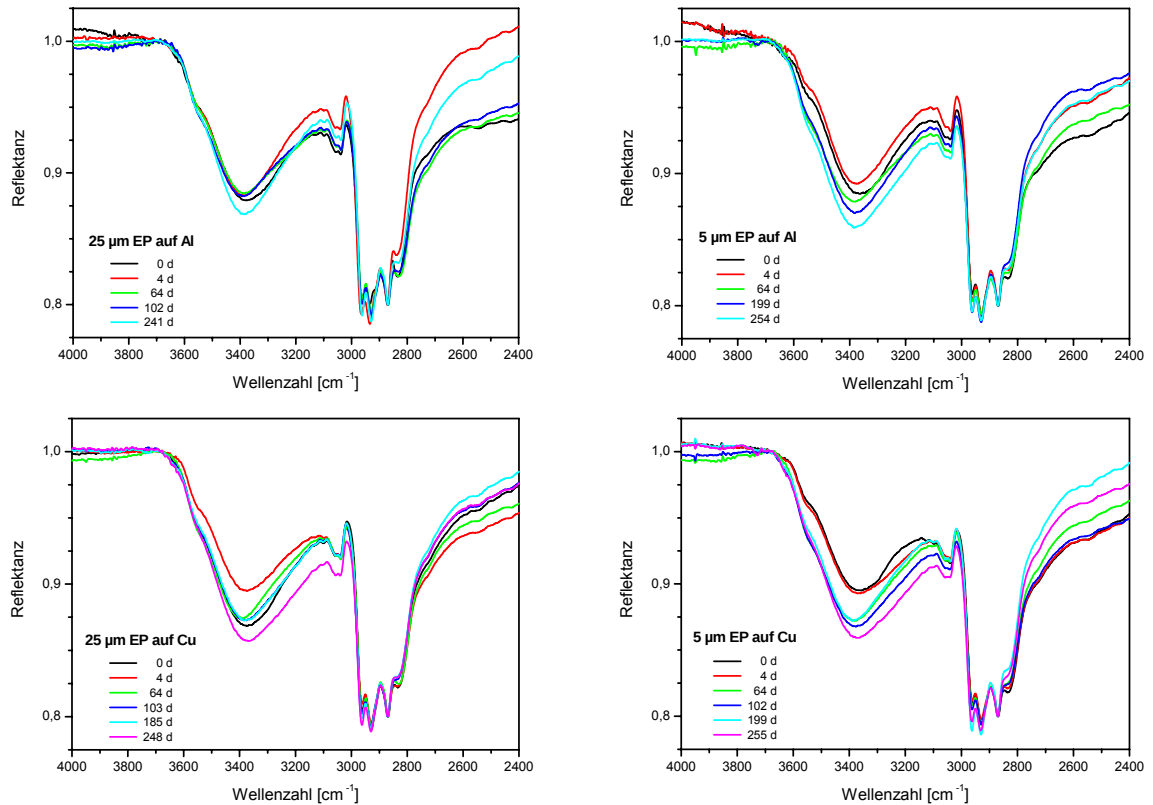


Abb. 5-35: IR-ATR-Spektren nachvernetzter Epoxidschichten auf Al und Cu während der thermischen Alterung bei 40 °C im Spektralbereich der Hydroxylbanden (3600 – 3100 cm^{-1}).

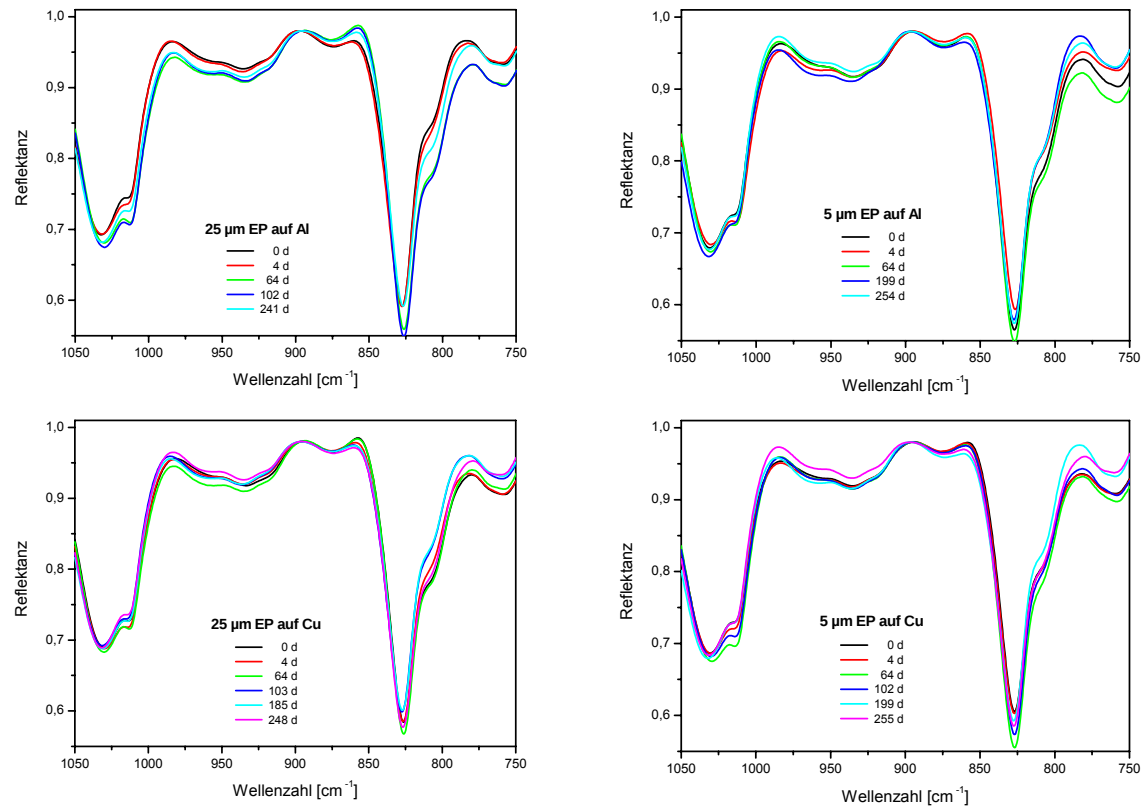


Abb. 5-36: IR-ATR-Spektren nachvernetzter Epoxidschichten auf Al und Cu während der thermischen Alterung bei 40 °C im Spektralbereich der Epoxidbande (915 cm^{-1}).

5.4.2 Hygrothermische Alterung der dünnen Epoxid-Schichten

Die hygrothermische Alterung mit anschließender „Rücktrocknung“ im Vakuum führt in den EP-Schichten zu einem moderaten Anstieg der primären dynamischen Glasübergangstemperatur⁹⁰⁾. Dieser Anstieg vollzieht sich innerhalb der ersten 20 – 30 d und erhöht die Glasübergangstemperatur gegenüber dem Grundzustand $T_{g1} = 134 \pm 2 \text{ °C}$ um 4 – 6 K. Im weiteren Verlauf der Alterung bleibt die primäre Glasübergangstemperatur dann weitgehend stabil (s. Abb. 5-37).

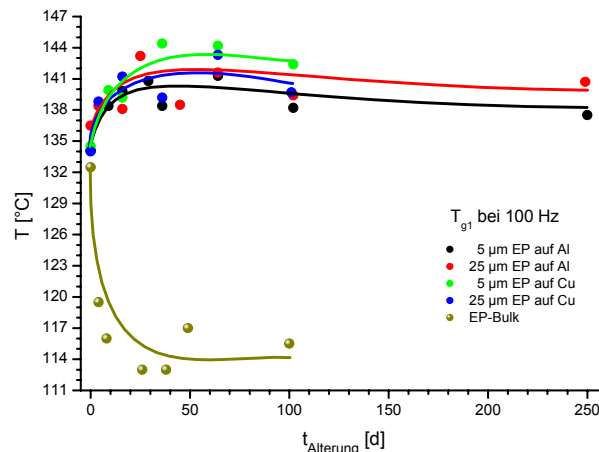


Abb. 5-37: Dynamische Glasübergangstemperatur des primären Glasübergangs bei 100 Hz im nachvernetzten Epoxid während der hygrothermischen Alterung in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxiddicke für im Vakuum „rückgetrocknete“ EP-Schichten, im Vergleich zum nachvernetzten EP-Bulk (nicht rückgetrocknet).

Die Zeitspanne, in der der Anstieg erfolgt, korreliert in etwa mit dem Abfall der Glasübergangstemperatur im Bulk, der durch die plastifizierende Wirkung des aufgenommenen Wassers begründet ist. Es ist davon auszugehen, daß die EP-Schichten während der hygrothermischen Alterung in ähnlicher Weise plastifiziert werden wie der Bulk und demzufolge die kooperative Beweglichkeit in den Schichten ebenfalls durch die Plastifizierung des Netzwerks erhöht wird. Die erhöhte Beweglichkeit begünstigt ihrerseits offensichtlich strukturelle Umlagerungen, die im plastifizierten Zustand zu einer höheren Packung im EP-Netzwerk führen. Nach der Rücktrocknung des Netzwerks bleibt dieser Zustand dichter Packung und damit niedriger kooperativer Beweglichkeit erhalten. Der Zustand niedriger kooperativer Beweglichkeit spiegelt sich dabei in der erhöhten Glasübergangstemperatur der EP-Schichten wider. Substrat- bzw. schichtdickenabhängige Abstufungen sind im Rahmen der Auswertegenauigkeit nicht zu erkennen.

Zusätzlich führt die hygrothermische Alterung in den EP-Schichten wie im Bulk bereits innerhalb des ersten Tages zur Ausbildung eines sekundären Glasüberganges, der im

⁹⁰⁾ Die dielektrischen Spektren $\varepsilon'(T)|_{f=100 \text{ Hz}}$ der EP-Schichten während der hygrothermischen Alterung sind in Anhang 7.15.2 zusammengestellt.

weiteren Verlauf der Alterung zu höheren Temperaturen verschoben wird und selbst nach der Rücktrocknung im Vakuum vorhanden bleibt⁹¹⁾ (s. Abb. 5-38). Im Vergleich zur thermischen Alterung fällt die Verschiebung des Glasübergangs allerdings bedeutend schwächer aus. Wie für den Bulk wird die Ausbildung des sekundären Glasübergangs auf die Phasentrennung im Epoxid während der hygrothermischen Alterung zurückgeführt (vgl. Abschnitt 5.3.3), d. h. induziert bzw. begünstigt durch die Plastifizierung des EP-Netzwerks während der Alterung kommt es zu Umlagerungen mobiler Segmente in bevorzugten Bereichen des Netzwerks. Diese Bereiche erlangen dadurch eine eigene kooperative Beweglichkeit, die höher ist als die der EP-Matrix. Auch nach der Rücktrocknung im Vakuum bleibt die kooperative Beweglichkeit der neuen mobileren Phase erhalten und spiegelt sich in der Ausbildung des sekundären Glasübergangs wider.

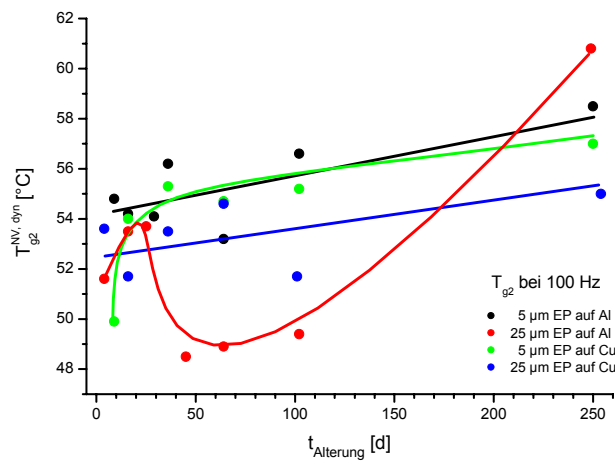


Abb. 5-38: Dynamische Glasübergangstemperatur des sekundären Glasübergangs bei 100 Hz im nachvernetzten Epoxid während der hygrothermischen Alterung in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke für im Vakuum rückgetrocknete Schichten.

Die lokale Beweglichkeit im EP-Netzwerk wird durch das Verhalten der Aktivierungsenergie während der hygrothermischen Alterung gekennzeichnet⁹²⁾. Die hygrothermische Alterung (mit anschließender „Rücktrocknung“ im Vakuum) führt in den EP-Schichten zu einem kontinuierlichen Abklingen der Aktivierungsenergie auf einen annähernd stabilen Wert (s. Abb. 5-39). Im Vergleich zum Bulk ist der leichte Anstieg der Aktivierungsenergie zu Beginn der hygrothermischen Alterung in den EP-Schichten nicht mehr nachweisbar. Es ist davon auszugehen, daß durch die plastifizierende Wirkung des aufgenommen Wassers während der hygrothermischen Alterung die

⁹¹⁾ Die dielektrischen Spektren $\varepsilon'(T)|_{f=100\text{ Hz}}$ der EP-Schichten während der hygrothermischen Alterung sind in Anhang 7.15.4 zusammengestellt.

⁹²⁾ Die zugehörigen Arrhenius-Diagramme ($\log(\tau_{\max})$ vs. $1/T$), die die temperaturabhängige Verschiebung des Maximums $\tau_{\max}$ der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxid in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke wiedergeben und aus denen die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt 3.2), sind in Anhang 7.16.2 zusammengestellt.

lokale Beweglichkeit in den EP-Schichten derart beeinflusst wird, daß das anfängliche Ansteigen der Aktivierungsenergie – wie es bei der hygrothermischen Alterung im Bulk beobachtet wird – vollständig kompensiert wird⁹³⁾. Im weiteren Verlauf der Alterung nimmt unter zunehmender plastifizierender Wirkung die lokale Beweglichkeit zu und damit die Aktivierungsenergie ab. Die Plastifizierung führt damit während der hygrothermischen Alterung zu einer Zunahme der lokalen Beweglichkeit, die auch nach der Rücktrocknung der EP-Schichten im Vakuum erhalten bleibt. Das Absinken der Aktivierungsenergie in den 25 μm -dicken EP-Schichten erfolgt analog zum Bulk, während in den 5 μm -Schichten ein deutlich stärkerer Abfall der Aktivierungsenergie zu verzeichnen ist. Damit scheint im Laufe der hygrothermischen Alterung die lokale Beweglichkeit in den 5 μm -Schichten offensichtlich stärker erhöht zu werden als in den dickeren Schichten bzw. im Bulk.

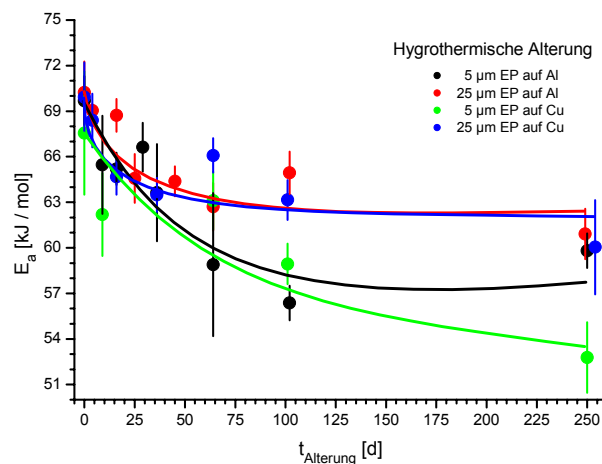


Abb. 5-39: Verlauf der Aktivierungsenergie des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxid während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C in Abhängigkeit von Substratmaterial und Epoxidstärke, für im Vakuum rückgetrocknete Schichten.

Ähnlich wie im Bulk bildet sich im Laufe der hygrothermischen Alterung in den EP-Schichten eine Alterungsbande bei $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ aus, die sich nach 64 d Alterung in den Spektren zeigt und nach 250 d deutlich an Intensität gewonnen hat. Substrat- bzw. schichtdickenabhängige Abstufungen sind nicht zu erkennen (s. Abb. 5-40). Im Bereich der Epoxidbande (915 cm^{-1}) sind während der Alterung keine Veränderungen festzustellen. Die EP-Schichten weisen damit einen vollständigen Umsatz auf, an dem sich im Laufe der hygrothermischen Alterung nichts ändert (s. Abb. 5-42). In vergleichbarer Weise wie bei der thermischen Alterung zeigen die EP-Schichten nach 250 d hygrothermischer Alterung eine Zunahme der Hydroxylbande ($3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$). Im Zeitraum bis 100 d ist allerdings keine systematische Zunahme zu erkennen (s. Abb. 5-41).

⁹³⁾ Der Anstieg der Aktivierungsenergie zu Beginn der hygrothermischen Alterung wird durch rein thermische Alterung verursacht. Dieser Beitrag wird jedoch bereits während der hygrothermischen Alterung im Bulk teilweise durch die plastifizierende Wirkung der Wasseraufnahme kompensiert.

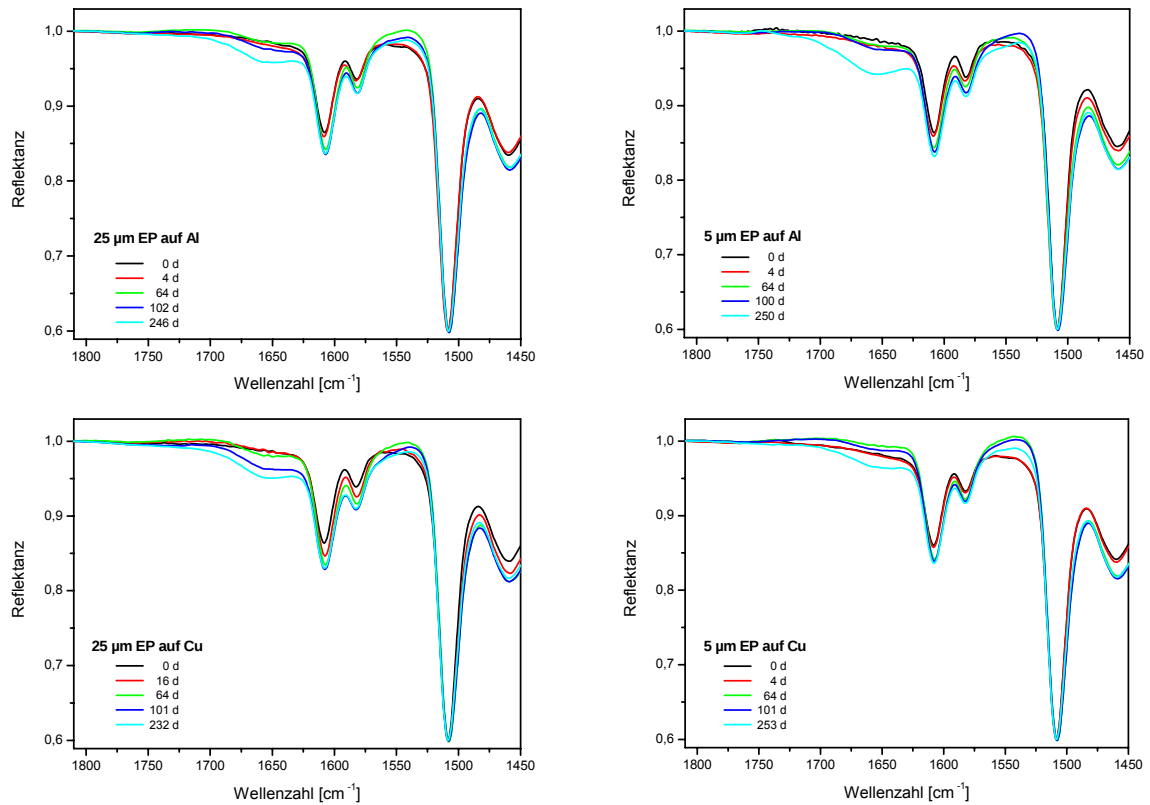


Abb. 5-40: IR-ATR-Spektren nachvernetzter Epoxidschichten auf Al und Cu während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C im Spektralbereich der Alterungsbande (1660 cm^{-1}).

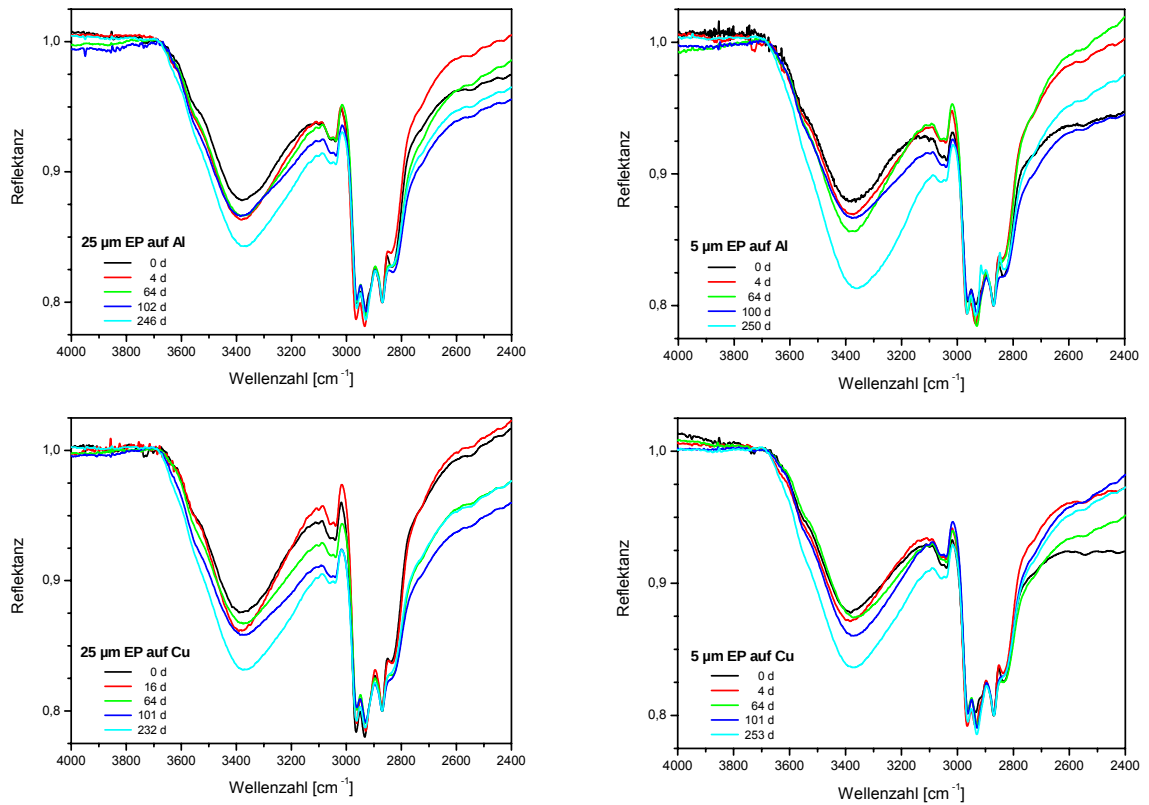


Abb. 5-41: IR-ATR-Spektren nachvernetzter Epoxidschichten auf Al und Cu während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C im Spektralbereich der Hydroxylbanden.

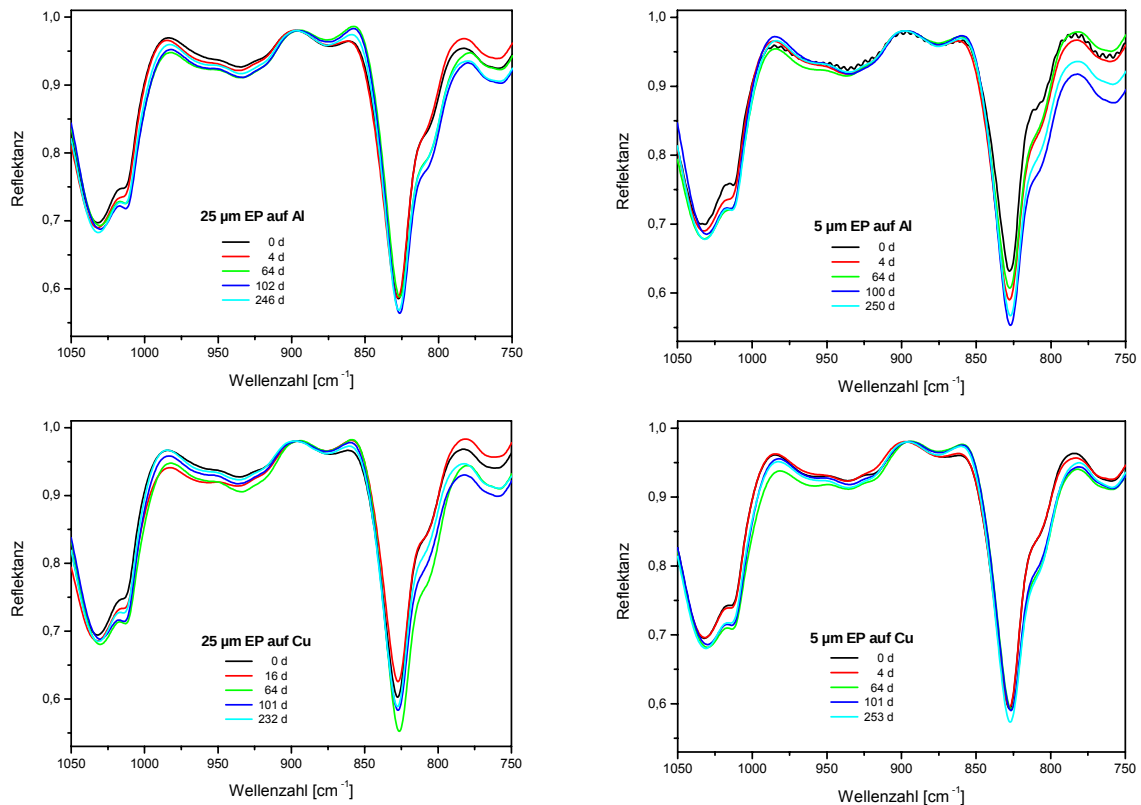


Abb. 5-42: IR-ATR-Spektren nachvernetzter Epoxidschichten auf Al und Cu während der hygrothermischen Alterung bei 40 °C im Spektralbereich der Epoxidbande (915 cm⁻¹).

5.4.3 Resumé

Wie im Bulk führt die thermische Alterung der EP-Schichten zu keiner signifikanten Beeinflussung des primären dynamischen Glasübergangs; seine Lage bleibt stabil. Im Unterschied zum Bulk kommt es jedoch während der thermischen Alterung zu einer Phasentrennung, die eine Phase mit erhöhter kooperativer Beweglichkeit in der EP-Matrix hervorruft. Diese äußert sich in der Ausbildung des sekundären Glasübergangs bei Temperaturen unterhalb des primären Glasübergangs der Matrix. Dabei wird die Phasentrennung in den EP-Schichten offensichtlich durch die Substratwechselwirkung begünstigt. Ferner kommt es zu Beginn der thermischen Alterung in den 25 μm-dicken Schichten wie im Bulk zu einer strukturellen Relaxation, die zum Absinken der lokalen Beweglichkeit führt. Dieser Zustand ist unter weiterer thermischer Alterung jedoch nicht stabil und die lokale Beweglichkeit nimmt wieder zu. Dieser Vorgang läuft in den 25 μm-dicken Schichten bedeutend schneller ab als im Bulk und führt in den 5 μm-dicken Schichten wahrscheinlich zur vollständigen Kompensation der strukturellen Relaxation. Darüber hinaus zeigen die EP-Schichten die Ausbildung einer Alterungsbande, die im Unterschied zum Bulk auf eine chemische Modifikation des EP-Netzwerkes infolge der thermischen Alterung hinweist und deren Intensität in dünnen

Schichten stärker ausgeprägt ist. Zudem ist eine Substratabhängigkeit in den dünnen Schichten auf Kupfer und Aluminium festzustellen.

Während der hygrothermischen Alterung kommt es in den EP-Schichten wie im Bulk zur Plastifizierung des EP-Netzwerkes durch das aufgenommene Wasser. Die dadurch erhöhte molekulare Beweglichkeit begünstigt strukturelle Umlagerungen im Netzwerk, die im plastifizierten Zustand zu einer höheren Packung im Netzwerk führen. Nach Rücktrocknung des Netzwerkes bleibt dieser Zustand dichter Packung und niedriger Beweglichkeit erhalten und führt zu den erhöhten Glasübergangstemperaturen der EP-Schichten. Weiterhin führt die hygrothermische Alterung zur Ausbildung eines sekundären Glasübergangs in den Epoxidschichten. Die zugrundeliegende Phasentrennung, die eine Phase höherer kooperativer Beweglichkeit in den EP-Schichten hervorruft, bleibt auch nach der Rücktrocknung der EP-Schichten im Vakuum erhalten. Darüber hinaus wird unter der plastifizierenden Wirkung des Wassers in den EP-Schichten eine Zunahme der lokalen Beweglichkeit im Laufe der hygrothermischen Alterung beobachtet, die in dünnen EP-Schichten verstärkt wird. Die chemischen Veränderungen der EP-Schichten äußern sich wie im Bulk in der Ausbildung einer Alterungsbande. Substrat- bzw. schichtdickenabhängige Einflüsse auf die Netzwerkstruktur sind während der hygrothermischen Alterung jedoch nicht zu erkennen.

5.5 Schlußfolgerungen

Die Alterung im Bulk des Epoxids hat gezeigt, daß die Art und der Verlauf der Alterungsprozesse in entscheidendem Maße zunächst einmal von den Alterungsbedingungen abhängen. Selbst die moderat gewählten Alterungsbedingungen der thermischen und hygrothermischen Alterung bei 40 °C, die einerseits den reinen Einfluß von Temperatur und andererseits den kombinierten Einfluß von Temperatur, Feuchte und Sauerstoff simulieren, führen zu Alterungserscheinungen unterschiedlicher Ausprägung im Epoxidbulk.

So zeigen sich im Bulk unter thermischer Alterung weder chemische Veränderungen der Klebstoffstruktur noch lassen sich signifikante Auswirkungen auf das kooperative Bewegungsvermögen des amorphen Epoxidnetzwerkes nachweisen. Zu Beginn der thermischen Alterung kommt es allerdings zu einer strukturellen Relaxation des EP-Netzwerkes, die einen Zustand geringerer molekularer Beweglichkeit bewirkt, und in deren Folge ein Absinken der lokalen Dynamik verursacht und zugleich die Breite der zugehörigen Relaxationszeitverteilung verringert wird. Dieser Zustand scheint unter anhaltender thermischer Belastung jedoch eine weitere strukturdynamische Veränderung zu erfahren, die die Anregung lokaler Beweglichkeit wieder begünstigt, d. h.

dieser Zustand ist unter fortwährenden thermischen Bedingungen nicht stabil. Hierbei wäre denkbar, daß es unter anhaltenden thermischen Bedingungen bereits bei 40 °C im Netzwerk lokal zu Kettenbrüchen/Destruktion kommen könnte, die lokal die Beweglichkeit im Netzwerk erhöhen würden, ohne das gesamte Netzwerk massiv zu schädigen.

Unter hygrothermischer Alterung kommt es im Epoxidbulk durch die physikalische Wechselwirkung des aufgenommenen Wassers zu einer reversiblen Plastifizierung des Netzwerkes. Die dadurch erhöhte molekulare Beweglichkeit verursacht die Absenkung des (primären) Glasübergangs und induziert bzw. beschleunigt die Auflösung der während der Vernetzungsreaktion gebildeten Nahordnungsbereiche (Bereiche erhöhter Packungsdichte). Zudem kommt es unter hygrothermischer Alterung zu einer Phasentrennung, die eine amorphe Phase mit erhöhter kooperativer Beweglichkeit in der EP-Matrix hervorruft. Diese äußert sich in der Ausbildung eines sekundären Glasübergangs bei Temperaturen unterhalb des primären Glasübergangs der EP-Matrix. Die strukturelle Relaxation, die unter thermischen Alterungsbedingungen zum Absinken der lokalen Beweglichkeit führt, wird bei hygrothermischer Alterung durch die überlagerte Plastifizierung des Netzwerkes kompensiert. Die Plastifizierung wirkt sich dabei so stark aus, daß eine Zunahme der lokalen Beweglichkeit während der hygrothermischen Alterung beobachtet wird. Darüber hinaus gibt es Anzeichen, daß die hygrothermische Alterung auch zu chemischen Modifikationen im Netzwerk führt, die sich in der Entstehung einer neuen Absorptionsbande im IR-Spektrum ankündigt.

Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, daß mit dem Übergang vom Bulk zu dünnen EP-Schichten auf Kupfer und Aluminium eine Veränderung des Alterungsverhaltens des Epoxidsystems verbunden ist.

So zeigt sich, daß während der thermischen Alterung in dünnen Schichten der (primäre) Glasübergang gegenüber dem Bulk erhöht ist, wobei der Grad der Erhöhung offensichtlich vom Substratmaterial abhängt. D. h., daß die kooperative Beweglichkeit in den dünnen Schichten im Vergleich zum Bulk zwar erniedrigt ist, im Laufe der thermischen Alterung wie im Bulk aber weitgehend unbeeinflusst bleibt. Allerdings zeigt sich, im Unterschied zur thermischen Alterung im Bulk, in den dünnen Schichten die Ausbildung eines sekundären Glasübergangs, der durch die Entstehung einer zweiten amorphen Phase höherer kooperativer Beweglichkeit in der Matrixphase des EP-Netzwerkes erklärt wird. Die Substratwechselwirkung scheint die Phasenbildung in den Epoxidschichten dabei zu beschleunigen. Ferner kommt es zu Beginn der thermischen Alterung in den 25 µm-dicken Schichten wie im Bulk zu einer strukturellen Relaxation, die zum Absinken der lokalen Beweglichkeit führt. Dieser Zustand ist unter weiterer thermischer Alterung jedoch nicht stabil und die lokale Beweglichkeit nimmt wieder zu. Dieser Vorgang läuft in den 25 µm-dicken Schichten bedeutend schneller

ab als im Bulk und führt in den 5 μm -dicken Schichten wahrscheinlich zur vollständigen Kompensation der strukturellen Relaxation. Zudem zeigen die EP-Schichten im Unterschied zum Bulk die Ausbildung einer Alterungsbande, die auf eine chemische Modifikation des EP-Netzwerkes infolge der thermischen Alterung hinweist und deren Intensität in dünnen Schichten stärker ausgeprägt ist. Darüber hinaus ist eine Substratabhängigkeit in den dünnen Schichten auf Kupfer und Aluminium festzustellen.

Ein direkter Vergleich der gewonnenen Ergebnisse hygrothermisch gealterter Epoxidschichten mit den Ergebnissen der Alterung im EP-Bulk ist nicht möglich, da die EP-Schichten im Vakuum eine gewisse Rücktrocknung erfahren haben und die Ergebnisse im Bulk auf nicht rückgetrockneten Proben basieren. Trotzdem kann man daraus schließen, daß die EP-Schichten während der hygrothermischen Alterung in ähnlicher Weise plastifiziert werden wie der Bulk. Durch die Plastifizierung des EP-Netzwerkes wird dabei die kooperative Beweglichkeit erhöht. Dies begünstigt ihrerseits strukturelle Umlagerungen, die zu einer höheren Packung im EP-Netzwerk führen. Nach der Rücktrocknung des Netzwerkes bleibt dieser Zustand dichter Packung und damit niedriger kooperativer Beweglichkeit erhalten und spiegelt sich in erhöhten Glasübergangstemperaturen der Epoxidschichten wider. Auch führt die hygrothermische Alterung in den Epoxidschichten zur Ausbildung eines sekundären Glasübergangs. Die zugrunde liegende Phasentrennung, die eine Phase höherer kooperativer Beweglichkeit hervorruft, bleibt auch nach der Rücktrocknung der EP-Schichten im Vakuum erhalten. Zudem wird in den EP-Schichten unter der plastifizierenden Wirkung des Wassers eine Zunahme der lokalen Beweglichkeit im Laufe der hygrothermischen Alterung beobachtet, die in dünneren EP-Schichten verstärkt wird. Die chemischen Veränderungen der EP-Schichten bei hygrothermischer Alterung äußern sich hingegen wie im Bulk, in der Ausbildung einer Alterungsbande. Dabei zeigt sich weder eine Substrat- noch eine Schichtdickenabhängigkeit.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung der vorgestellten Arbeit bestand darin, die molekulare Dynamik für ein Epoxid(EP)- und ein Polyurethan(PU)-System im Bulk und in dünnen Schichten auf Metallen während der Vernetzung und in den ausgebildeten Polymernetzwerken zu analysieren. Zudem sollte das Polymerverhalten im Epoxidbulk und in dünnen Epoxidschichten auf Metallen unter thermischer und hygrothermischer Alterung untersucht werden.

Das Augenmerk der Untersuchungen liegt auf der molekularen Dynamik der Polymernetzwerke sowie deren Entstehung im Bulk und in dünnen Schichten. Dies ist darin begründet, daß mit der Kenntnis der molekularen Dynamik – wie in der Einleitung (Kap. 1) geschildert – ein Zugang gegeben ist, das Eigenschaftsverhalten von Klebstoffen, insbesondere in dem für die Haftung maßgeblichen Grenzschichtbereich (der sog. Interphase) zwischen Substrat und Klebstoffinnerem, zu verstehen.

Dabei stützen sich die obigen Untersuchungsvorhaben auf den Ansatz, daß mit abnehmender Klebstoffdicke, d. h. in dünnen Schichten, die Polymerdynamik in Klebungen mehr und mehr das Eigenschaftsbild der Polymer-Substrat-Interphase abbildet. Infolgedessen kann durch den Vergleich von Bulk und dünnen Schichten die unterschiedliche Ausbildung und Alterung der Polymerdynamik in Bulk und Interphase herausgearbeitet werden.

Zwei Themenschwerpunkte werden in dieser Arbeit vertiefend verfolgt:

1. In welcher Weise verändert sich die molekulare Dynamik im EP- und PU-System beim Übergang vom Bulk hin zu dünnen Schichten und inwieweit wird dieses Verhalten von unterschiedlichen Metallsubstraten beeinflusst.
2. Wie wirken sich die thermische und die hygrothermische Alterung auf die molekulare Dynamik im EP-Bulk und in dünnen EP-Schichten auf Aluminium und Kupfer aus.

Um eine vergleichende Betrachtung der molekularen Dynamik zwischen Bulk und den dünnen Schichten unter dem zusätzlichen Einfluß verschiedener Metallsubstrate anstreben zu können, erfolgten die Untersuchungen sowohl für das reaktive EP-System (Abschnitt 4.1.1) als auch für das reaktive PU-System (Abschnitt 4.1.2) an eigens entwickelten Metall-Polymer-Sandwichklebungen (Abschnitt 4.2) unterschiedlicher Dicke. Die Bulkproben (250 μm -dicke Klebungen) wie auch die dünnen Schichten (25 μm -dicke und 5 μm -dicke Klebungen) werden in gleicher Weise dielektrisch spektroskopiert. Das experimentelle Vorgehen umfaßt folgende Punkte (Abschnitt 2.2, Kap. 4):

- Charakterisierung der molekularen Dynamik während der Vernetzungsreaktion der Klebstoffsysteme bei Raumtemperatur in Hinblick darauf, die ablaufende Reaktionskinetik und die Entstehung des kooperativen Bewegungsvermögens zu analysieren.
- Charakterisierung der ausgebildeten Netzwerkdynamik der Raumtemperatur(RT)-vernetzten Klebstoffsysteme.
- Untersuchung der Auswirkung einer Nachvernetzung auf die Polymerdynamik der Klebstoffsysteme.

Die Untersuchung des Alterungsverhaltens sieht vor, das Epoxid auf metallisierte Substrate (Aluminium und Kupfer) in verschiedener Dicke ($25\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$) zu applizieren (Abschnitt 5.2.4) und die erzeugten dünnen EP-Schichten auf Metallen im nachvernetzten Zustand dem Alterungsverhalten im nachvernetzten EP-Bulk gegenüberzustellen. Hierzu werden die Proben während der thermischen und hygrothermischen Alterung mittels DSC und DES hinsichtlich molekularer Beweglichkeit und Polymerdynamik charakterisiert und auftretende chemische Veränderungen ir-spektroskopisch erfaßt (Kap. 5).

Folgende Erkenntnisse werden aus den experimentellen Befunden gewonnen:

- Die Vernetzungsreaktion sowohl im Epoxid- als auch im Polyurethansystem führt ausgehend von niedermolekularen Systemen annähernd gleicher molekularer Dynamik zum Aufbau polymerer Netzwerke mit deutlich unterschiedlicher makromolekularer Beweglichkeit. Dabei wird der strukturelle Aufbau in beiden Reaktivklebstoffsystemen bei gleicher Vernetzungstemperatur maßgeblich durch die Struktur, die Funktionalität und den Chemismus von Harz und Härter vorbestimmt. Im Falle des Epoxidsystems führt die Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur zur Verglasung des Klebstoffs, das kooperative Bewegungsvermögen ist eingefroren, ehe ein chemischer Umsatz von 100 % erreicht wird. Im Unterschied dazu läuft die Vernetzungsreaktion des Polyurethansystems bei RT nahezu vollständig ab und führt zu einem viskoelastischen Polymernetzwerk mit bei RT vorhandener kooperativer Dynamik (Abschnitt 4.3.1).
- Der RT-vernetzte Zustand des EP-Bulks ist durch einen dynamischen Glasübergang bei $62\ ^\circ\text{C}$ gekennzeichnet und weist eine lokale Dynamik auf, die durch zwei Nebenrelaxationsgebiete (β und γ) bestimmt ist (vgl. Abschnitt 4.3.2.1) ($E_{a,\beta} = (64 \pm 1)\ \text{kJ/mol}$, $\tau_{0,\beta} = (2,6 \cdot 10^{-17} \pm 1,9 \cdot 10^{-17})\ \text{s}$, $E_{a,\gamma} = (48 \pm 4)\ \text{kJ/mol}$, $\tau_{0,\gamma} = (3,2 \cdot 10^{-16} \pm 2,3 \cdot 10^{-16})\ \text{s}$).
Hingegen liegt der dynamische Glasübergang im RT-vernetzten PU-Bulk bei $7,5\ ^\circ\text{C}$ und verleiht dem PU-Netzwerk seine viskoelastischen Eigenschaften

aufgrund der bei RT vorhandenen kooperativen Beweglichkeit des Netzwerkes (Abschnitt 4.3.2.2).

- Die Nachvernetzung schränkt das kooperative Bewegungsvermögen wie auch die lokale Dynamik im EP-Netzwerk gegenüber dem RT-vernetzten Zustand weiter ein (Abschnitt 4.3.4.1). Dies führt zu einer massiven Erhöhung des dynamischen Glasübergangs im EP-Bulk auf $T_{g,NV}(EP-Bulk) = 131,5\text{ °C}$ und zum Anstieg der Aktivierungsenergie der lokalen Netzwerkdynamik ($E_{a,\beta'} = (72,5 \pm 1)\text{ kJ/mol}$, $\tau_{0,\beta'} = 1,45 \cdot 10^{-18}\text{ s}$).

Im PU-Bulk steigt der dynamische Glasübergang infolge der Nachvernetzung nur leicht an ($T_{g,NV}(PU-Bulk) = 13,5\text{ °C}$). Die Auswirkungen der Nachvernetzung fallen im Polyurethan gegenüber dem Epoxid bedeutend schwächer aus (Abschnitt 4.3.4.2), weil die RT-Vernetzung im Polyurethan bereits zu einem annähernd vollständigen Umsatz der reaktiven Gruppen von Harz und Härter geführt hat, während im Epoxid die RT-Vernetzung bei einem Umsatz von $(71 \pm 1)\%$ eingefroren ist. Eine Umsatzsteigerung auf 100 % durch die Nachvernetzung wirkt sich dementsprechend im Epoxid bedeutend stärker auf die Einschränkung der Netzwerkdynamik aus als im Polyurethan.

- Die $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Epoxidklebungen weisen ein analoges Polymerverhalten zum Bulk auf. Dabei zeigt sich der zeitliche Verlauf der Vernetzung und damit der Vorgang der Verglasung als gleichwertig zum Bulk (Abschnitt 4.4.1.1). Hieraus resultiert für die $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken EP-Klebungen ein EP-Netzwerk, das eine gleichwertige kooperative sowie lokale Dynamik im RT-vernetzten (Abschnitt 4.4.2.1) wie auch im nachvernetzten Zustand (Abschnitt 4.4.3.1) im Vergleich zum Bulk besitzt. Signifikante substratspezifische Einflüsse auf die molekulare Dynamik im EP-Netzwerk sind in den $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Klebungen nicht feststellbar. Die dynamische Glasübergangstemperatur der $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Klebungen liegt im RT-vernetzten Zustand im Mittel bei $T_{g,RT}^{10Hz}(25\mu\text{m}) = (62,5 \pm 3)\text{ °C}$ und die Aktivierungsenergie der Nebenrelaxationsgebiete (β und γ) bei $E_{a,\beta}(25\mu\text{m}) = (64,5 \pm 1)\text{ kJ/mol}$ und bei $E_{a,\gamma}(25\mu\text{m}) = (45 \pm 3)\text{ kJ/mol}$. Im nachvernetzten Zustand ist die dynamische Glasübergangstemperatur in den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen – wie im Bulk – deutlich angestiegen und liegt im Mittel bei $T_{g,NV}^{10Hz}(25\mu\text{m}) = (130 \pm 3)\text{ °C}$. Ebenfalls ist die lokale Dynamik im nachvernetzten Zustand – wie im Bulk – nur noch durch ein Nebenrelaxationsgebiet β' geprägt, dessen Aktivierungsenergie $E_{a,\beta'}(25\mu\text{m}) = (72,3 \pm 1)\text{ kJ/mol}$ beträgt.
- Die $5\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Epoxidklebungen sind durch eine Netzwerkstruktur gekennzeichnet, deren Dynamik sich stark vom EP-Bulk und von den $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken EP-Klebungen unterscheidet (Abschnitt 4.4.1.1, 4.4.2.1, 4.4.3.1). Die Vernetzungsreaktion des Epoxidsystems wird in den $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen gehemmt, wodurch die

Verglasung des Epoxids bei RT ausbleibt und die Dynamik des RT-vernetzten Netzwerkes sowohl in seiner kooperativen als auch in seiner lokalen Beweglichkeit gegenüber dem Bulk deutlich erhöht bleibt. Zudem wird eine Substratabhängigkeit festgestellt, die sich in den unterschiedlichen dynamischen Glasübergangstemperaturen ausdrückt (T_g -Werte der $5\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Metallklebungen im RT-vernetzten Zustand: $T_{g,\text{Cu}} = -12 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{g,\text{Au}} = -13 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{g,\text{Al}} = -20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$). Die Nachvernetzung bewirkt zwar eine Erhöhung des Glasübergangs, allerdings bleibt die dynamische Glasübergangstemperatur mit einem Wert von $T_{g,\text{NV}}(5\text{ }\mu\text{m}) = 24,5 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ immer noch deutlich unter der des nachvernetzten Epoxidbulks $T_{g,\text{NV}}(\text{Bulk}) = 131,5 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ zurück. Demzufolge zeichnen sich die $5\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Klebungen auch im nachvernetzten Zustand weiterhin durch eine hohe kooperative und lokale Dynamik des EP-Netzwerkes aus. Darüber hinaus hat die Nachvernetzung zu einer Aufhebung der substratspezifischen Unterschiede der Struktur- und Dynamik geführt, die in den $5\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen im RT-vernetzten Zustand ausgeprägt waren.

- Die $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken PU-Klebungen weisen näherungsweise das gleiche dynamische Polymerverhalten auf wie der PU-Bulk. Dabei bildet sich sowohl im Bulk als auch in den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen eine substratspezifische Abstufung aus, die in den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen stärker ausgeprägt ist. Diese resultiert aus dem Vernetzungsprozeß, der einerseits substratabhängig und andererseits schichtdickenabhängig beeinflusst wird (Abschnitt 4.4.1.2, 4.4.2.2). Die $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen für Kupfer weisen die höchsten Glasübergangstemperaturen mit $T_{g,\text{Cu}}(25\text{ }\mu\text{m}) = (11 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ auf, gefolgt von den Al-Klebungen mit T_g -Werten von $T_{g,\text{Al}}(25\text{ }\mu\text{m}) = (7 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ und den Au-Klebungen mit dem niedrigsten $T_{g,\text{Au}}(25\text{ }\mu\text{m}) = (5 \pm 0,5)\text{ }^\circ\text{C}$. Im Bulk zeigt sich insbesondere für den Kontakt mit den Cu-Substraten ($T_{g,\text{Cu}}(\text{Bulk}) = (10 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$) ein gegenüber den Al- und Au-Substraten erhöhter Glasübergang, während die Al- und Au-Klebungen ($T_{g,\text{Al}}(\text{Bulk}) = (7,5 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{g,\text{Au}}(\text{Bulk}) = (7 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$) annähernd gleiche T_g -Werte für den Bulk aufweisen. In den $5\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Klebungen führt die Vernetzungsreaktion zu einer Dynamik, die gegenüber dem Bulk und den $25\text{ }\mu\text{m}$ -dicken PU-Klebungen erhöht ist und das Ausmaß der Erhöhung vom jeweiligen Substratmaterial abhängt. Dementsprechend fällt die Absenkung des Glasübergangs im Polyurethan für die Al- und Cu-Klebungen deutlich schwächer aus ($T_{g,\text{Cu}}(5\text{ }\mu\text{m}) = (8,3 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{g,\text{Al}}(5\text{ }\mu\text{m}) = (6,3 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$) als in den Au-Klebungen ($T_{g,\text{Au}}(5\text{ }\mu\text{m}) = (-15 \pm 1,5)\text{ }^\circ\text{C}$).
- Die Nachvernetzung schränkt in den dünneren Klebungen wie im PU-Bulk die molekulare Dynamik des PU-Netzwerkes ein, wobei auch hier das Maß der Einschränkung vom jeweiligen Substratmaterial abhängt. Dies führt zu einer Änderung der substratspezifischen Abstufung der dynamischen Glasübergangstemperatur im Bulk und in den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen von $\text{Cu} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Au}$ im RT-

vernetzten Zustand zu $\text{Cu} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Al}$ im nachvernetzten Zustand. In den $5\text{ }\mu\text{m}$ -dicken PU-Klebungen ist die Dynamik gegenüber dem Bulk und den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Klebungen weiterhin erhöht. Zudem bleibt die Abstufung der Glasübergangstemperaturen wie im RT-vernetzten Zustand aufgrund des verstärkten Abfalls der Glasübergangstemperatur in den Au-Klebungen bei Verringerung der Klebdicke von $25\text{ }\mu\text{m}$ auf $5\text{ }\mu\text{m}$ erhalten (Abschnitt 4.4.3.2).

- Die thermische Alterung des nachvernetzten EP-Bulks führt über den beobachteten Zeitraum von 100 Tagen weder zu chemischen Veränderungen der Klebstoffstruktur noch lassen sich signifikante Auswirkungen auf das kooperative Bewegungsvermögen des EP-Netzwerkes feststellen. Jedoch erfährt das EP-Netzwerk zu Beginn der thermischen Alterung eine strukturelle Relaxation die eine Verringerung der lokalen Netzwerkdynamik zur Folge hat. Dieser Zustand ist unter anhaltender thermischer Belastung allerdings nicht stabil, so daß die lokale Beweglichkeit teilweise wieder rückgewonnen wird.
- Die hygrothermische Alterung verursacht im EP-Bulk eine reversible Plastifizierung des Netzwerkes. Bedingt durch die erhöhte molekulare Beweglichkeit der EP-Matrix kommt es einerseits zur Auflösung der während der Vernetzungsreaktion gebildeten Nahordnungsbereiche (Bereiche erhöhter Packungsdichte) und andererseits zu einer Phasentrennung. Es entsteht dabei eine amorphe Phase mit hoher molekularer Beweglichkeit, die in die EP-Matrix mit niedrigerer molekularer Beweglichkeit eingebettet ist. Die strukturelle Relaxation, die unter thermischer Alterung anfänglich zum Absinken der lokalen Beweglichkeit führt, wird bei hygrothermischer Alterung durch den Effekt der Plastifizierung überkompensiert, so daß eine Zunahme der lokalen Beweglichkeit erfolgt. Weiterhin ruft die hygrothermische Alterung des EP-Bulks auch eine chemische Modifikation des Netzwerkes hervor.
- In den dünnen EP-Schichten kommt es in Anwesenheit der metallischen Substrate bereits während der thermischen Alterung zu einer Phasentrennung, die ebenfalls eine amorphe Phase höherer molekularer Beweglichkeit in der EP-Matrix erzeugt. Damit wird die Phasenbildung in den EP-Schichten offensichtlich durch die Substratwechselwirkung beschleunigt. Ferner erweist sich der Zustand erniedrigter lokaler Dynamik, der sich zu Beginn der thermischen Alterung durch eine strukturelle Relaxation aus dem „eingefrorenen“ thermodynamischen Nichtgleichgewicht einstellt, in den dünnen Schichten unter andauernder thermischer Alterung als weniger stabil als im Bulk, so daß die lokale Beweglichkeit in den $25\text{ }\mu\text{m}$ -Schichten schneller ansteigt als im Bulk und wahrscheinlich die strukturelle Relaxation in den $5\text{ }\mu\text{m}$ -Schichten vollständig kompensiert. Auch sind in den dünnen Schichten bereits chemische Modifikationen des EP-Netzwerkes festzustellen, deren Intensität in den dünneren Schichten zunimmt.

- Bei der hygrothermischen Alterung kommt es in den dünnen EP-Schichten wie im Bulk infolge der Plastifizierung ebenfalls zur Zunahme der kooperativen Dynamik des EP-Netzwerkes. Weiterhin stellt sich auch eine Phasentrennung in den EP-Schichten ein, die wie im Bulk eine amorphe Phase höherer kooperativer Beweglichkeit erzeugt. Ebenso bewirkt die hygrothermische Alterung die Zunahme der lokalen Beweglichkeit in den dünnen EP-Schichten. Der Gewinn an lokaler Beweglichkeit fällt in den dünneren Schichten dabei stärker aus als im Bulk. Die chemischen Veränderungen der EP-Schichten verlaufen hingegen qualitativ wie im Bulk.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen dieser Arbeit, daß die molekulare Dynamik polymerer Netzwerke in Klebungen im komplexen Zusammenspiel zwischen Substrat und Klebstoff entsteht. Das führt zu einem Struktur- und Eigenschaftsgradienten zum Substrat hin und verursacht die unterschiedliche Dynamik im Bulk und in dünnen Schichten. Für Epoxid- und Polyurethanklebung konnte gezeigt werden, daß sich die molekulare Dynamik in dünnen Schichten gegenüber dem Bulk erhöht, wobei das Ausmaß der Erhöhung vom Metallsubstrat und vom Klebstoff abhängt.

Ferner wurde erstmals das Alterungsverhalten im Epoxidbulk und in dünnen Epoxidschichten auf Metallen in Hinblick auf molekulardynamische Strukturveränderungen untersucht und damit ein neuer Beitrag zum Verständnis thermischer und hygrothermischer Alterung von Epoxiden geleistet.

Aus den vorgelegten Resultaten lassen sich folgende Schwerpunkte für zukünftige Arbeiten ableiten:

- Weiterentwicklung der Dielektrischen Spektroskopie und der modulierten Differenzkalorimetrie zur Untersuchung submikroskopischer Klebstoffschichten insbesondere im reaktiven Zustand.
- Erweiterung der Auswertemethode dielektrischer Spektren, die es ermöglichen, die Relaxationszeitverteilung durch standardisierte Verfahren zu errechnen.
- Erweiterung des Bildes über Netzwerkdynamik in reaktiven Klebstoffen im ungealterten Zustand sowie während der Alterung durch korrespondierende Untersuchungsverfahren, wie z. B. Brillouin-Spektroskopie, NMR und AFM (Phasenkontrast und μ -E-Moduli).
- Entwicklung von Korrelationen zwischen den Eigenschaften von Netzwerkstruktur/-dynamik und dem resultierenden mechanischen Verhalten eines Klebverbundes.
- Übertragbarkeit künstlicher Alterung auf die natürliche Alterung von Metallklebungen mit dem Aspekt, die Langzeitbeständigkeit von Klebungen besser vorauszusagen.

7 Anhang

7.1 Bestimmung der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ aus dem dielektrischen Verlustspektrum

Zur Ermittlung der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ eines beliebigen Relaxationsgebietes wird das dielektrische Verlustspektrum $\varepsilon''(\omega)$ über eine Summe von Debye-Relaxatoren angenähert. Es gilt:

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_i \text{Debye}_i = \sum_{k=1}^n \left[\frac{\omega \tau_{\text{debye},k}}{1 + (\omega \tau_{\text{debye},k})^2} \cdot \Delta \varepsilon_{\text{debye},k} \right] = \Delta \varepsilon \cdot \sum_{k=1}^n \left[\frac{\omega \tau_{\text{debye},k}}{1 + (\omega \tau_{\text{debye},k})^2} \cdot g_k \right] \quad (1)$$

Mit den Gewichtungsfaktoren g_k der Relaxationstärke $\Delta \varepsilon$ des Relaxationsgebietes und den Relaxationszeiten τ_k der Debye-Relaxatoren kann die Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ in guter Näherung wie folgt beschrieben werden:

$$G(\tau) \cong g_k(\tau_{\text{debye},k}) \quad (2)$$

Dabei hat sich gezeigt, daß – im Falle des nachvernetzten Epoxids (s. Abb. 7-1) – mit einer Anzahl von $n = 3$ Debye-Relaxatoren, die logarithmisch äquidistant verteilt sind, eine bestmögliche Annäherung des dielektrischen Verlustspektrums erreicht werden kann. Nur zwei Relaxatoren pro Dekade führen zu einem unzureichenden Ergebnis, während eine Anzahl von mehr als drei Debye-Relaxatoren qualitativ keine Verbesserung zeigt (s. Abb. 7-1). Vielmehr stellt sich für mehr als drei Debye-Relaxatoren eine Verschlechterung ein, die sich allerdings erst in der ermittelten Relaxationszeitverteilung $g_k(\tau_{\text{debye},k})$ bemerkbar macht (s. Abb. 7-2). Dies resultiert daraus, daß der Fit aufgrund der zu hohen Anzahl von Fitparametern überbestimmt ist und damit zu statistischen Schwankungen der Gewichtungsfaktoren g_k führt. Für die Ermittlung der „diskreten“ Relaxationsverteilung $g_k(\tau_{\text{debye},k})$ werden die dielektrischen Verlustspektren demnach pro Dekade durch drei äquidistantverteilte Debye-Relaxatoren – in ihrer Position fest vorgegeben – angenähert. Der Verlauf der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ wird erhalten, indem die diskrete Relaxationszeitverteilung $g_k(\tau_{\text{debye},k})$ durch ein Polynom 6-ter Ordnung angenähert wird [177].

Die Auswertung der derart gewonnenen Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ erfolgt über die Lage des Maximums und die Breite der Verteilung [177]. Die Maximumslage τ_{max} der Relaxationszeitverteilung wird dabei numerisch bestimmt. Die Breite der Verteilung wird bei 80 % der Höhe der Verteilung ermittelt und ist definiert als der logarithmische Abstand zwischen den beiden Flankenwerten der Verteilung. Der logarithmische

Abstand vom Relaxationszeitmaximum zum rechten bzw. linken Flankenwert der Verteilung wird als Breite der rechten bzw. linken Flanke bezeichnet (s. Abb. 7-3).

Damit eine vergleichende Betrachtung der Relaxationszeitverteilungen möglich wird, werden die aus den dielektrischen Verlustspektren ermittelten Relaxationszeitverteilungen normiert und zwar jeweils auf den Maxiamlwert der Verteilung [177]. Anhand der Breite und der Lage der Relaxationszeitverteilung können dann beispielsweise die Auswirkungen der Alterung auf die Relaxationsvorgänge lokaler Molekül-segmentbewegungen im Epoxidnetzwerk verfolgt werden (s. Abschnitt 5.3).

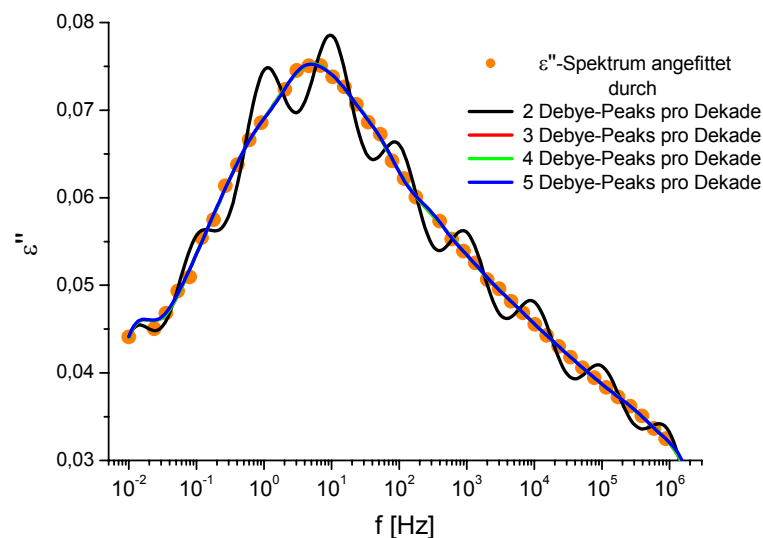


Abb. 7-1: Dielektrisches Verlustspektrum (nachvernetztes Epoxid, $T = -40\text{ °C}$) angefitet durch eine Summe von Debye-Relaxatoren (Erklärung s. Text)

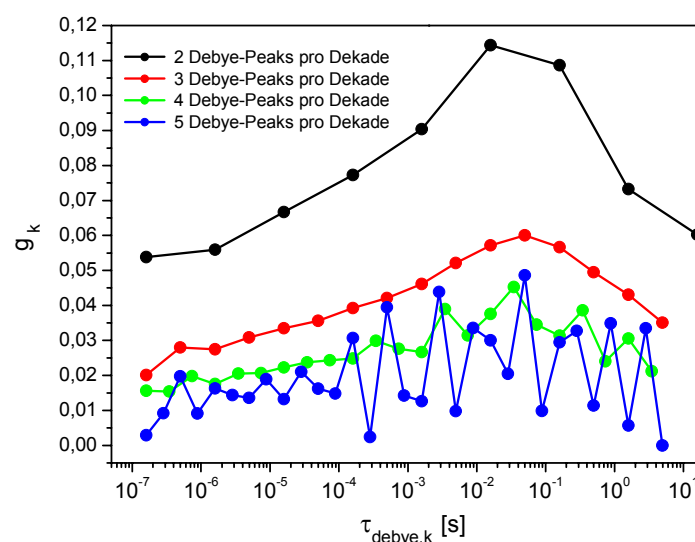
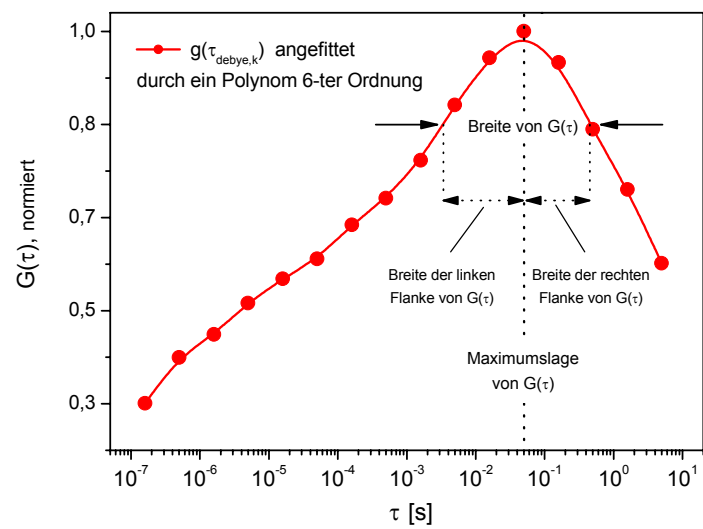


Abb. 7-2: Diskrete Relaxationszeitverteilungen $g_k(\tau_{\text{debye},k})$, ermittelt aus dem dielektrischen Verlustspektrum in Abb. 7-1 mit einer unterschiedlichen Anzahl an Debye-Relaxatoren (Erklärung s. Text)

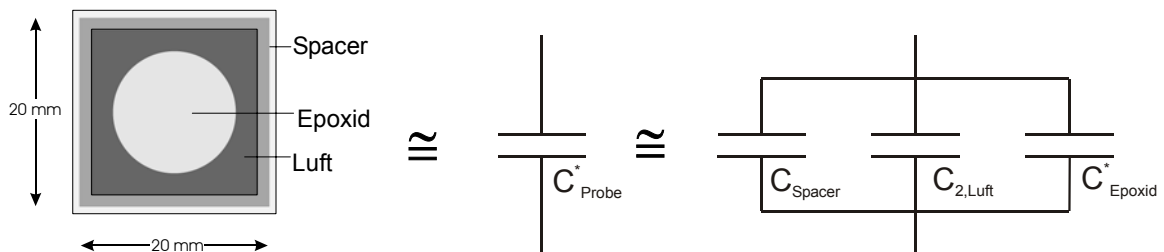
Abb. 7-3: Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ mit charakteristischen Größen für die Auswertung

7.2 Ermittlung der Dielektrischen Funktion bei bekannter Probengeometrie

Für die Kondensatorproben, an denen das elektrische Wechselfeld als sinusförmige Spannung U^* anliegt, wird der Strom nach Betrag und Phase im Vergleich zur Anregung gemessen, und somit kann über die komplexe Wechselstrom-Impedanz Z^* die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ der jeweiligen Probe bestimmt werden. Von Interesse ist allerdings der Beitrag des Dielektrikums, der nur vom Klebstoffsystem bzw. der untersuchten Substanz verursacht wird, d. h. die Beiträge, die von Spacern und den vorhandenen Streukapazitäten herrühren, müssen durch Messungen am Leerkondensator (Kondensator ohne Probensubstanz) berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Leerkondensatormessung und unter Zuhilfenahme von adäquaten Ersatzschaltbildern ist über den Vergleich der Kapazität des Probenkondensators mit derjenigen des Leerkondensators die komplexe dielektrische Funktion des Klebstoffs/der Untersuchungssubstanz $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega)$ ermittelbar.

Für die Geometrie der Kondensator-Sandwich-Probe (s. Abb. 4-12, S. 69) ergeben sich folgende Zusammenhänge für die Berechnung der dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega)$:

Die Impedanz des Probenkondensators Z_{Probe}^* wird über das dargestellte Ersatzschaltbild beschrieben:



$$\frac{U_{\text{Probe}}^*}{I_{\text{Probe}}^*} = Z_{\text{Probe}}^* = \frac{1}{i\omega \cdot C_{\text{Probe}}^*} = \frac{1}{i\omega \cdot (C_{\text{Epoxid}}^* + C_{\text{Spacer}} + C_{2,\text{Luft}} + C_{\text{Streu}})} \quad (1)$$

Da die komplexe Wechselstromimpedanz Z_{Probe}^* über die Verknüpfung von angelegter Spannung U_{Probe}^* und meßbarem Strom I_{Probe}^* als indirekte Meßgröße zur Verfügung steht und die Kapazitäten für Spacer C_{Spacer} , Luft C_{Luft} und Streueffekte C_{Streu} über eine Leermessung bestimmt werden können, läßt sich der kapazitive Anteil des Epoxid-Klebstoffes C_{Epoxid}^* wie folgt berechnen:

Mit der Kapazität der Leermessung⁹⁴⁾

$$\begin{aligned} C_{\text{Leer}} &= C_{\text{Spacer}} + C_{1,\text{Luft}} + C_{\text{Streu}} \\ \Leftrightarrow C_{\text{Spacer}} + C_{\text{Streu}} &= C_{\text{Leer}} - C_{1,\text{Luft}} \end{aligned} \quad (2)$$

folgt für den kapazitiven Beitrag des EP-Klebstoffs im Probenkondensator (vgl. Gl. (1))

$$\begin{aligned} C_{\text{Epoxid}}^* &= C_{\text{Probe}}^* - (C_{\text{Spacer}} + C_{\text{Streu}}) - C_{2,\text{Luft}} \\ &\stackrel{(2)}{=} C_{\text{Probe}}^* - (C_{\text{Leer}} - C_{1,\text{Luft}}) - C_{2,\text{Luft}} \\ &= C_{\text{Probe}}^* - C_{\text{Leer}} + (C_{1,\text{Luft}} - C_{2,\text{Luft}}) \\ &\stackrel{(4)}{=} C_{\text{Probe}}^* - C_{\text{Leer}} + \varepsilon_0 \frac{V_{\text{Epoxid}}}{d^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Dabei wird in $C_{2,\text{Luft}}$ das gegenüber $C_{1,\text{Luft}}$ reduzierte Luftvolumen durch die eingebrachte Epoxidschicht berücksichtigt ($|C_{2,\text{Luft}}| < |C_{1,\text{Luft}}|$):

$$\begin{aligned} C_{1,\text{Luft}} &= \varepsilon_0 \frac{A_{1,\text{Luft}}}{d} = \varepsilon_0 \frac{A_{\text{Sandwich}} - A_{\text{Spacer}}}{d} & d: \text{Abstand der Kondensatorelektroden} \\ & & \cong \text{der Dicke des Klebfilms} \\ C_{2,\text{Luft}} &= \varepsilon_0 \frac{A_{2,\text{Luft}}}{d} = \varepsilon_0 \frac{A_{\text{Sandwich}} - A_{\text{Epoxid}} - A_{\text{Spacer}}}{d} \end{aligned}$$

Somit ergibt sich:

$$C_{1,\text{Luft}} - C_{2,\text{Luft}} = \varepsilon_0 \frac{A_{1,\text{Luft}} - A_{2,\text{Luft}}}{d} = \varepsilon_0 \frac{A_{\text{Epoxid}}}{d} = \varepsilon_0 \frac{V_{\text{Epoxid}}}{d^2} \quad (4)$$

⁹⁴⁾ Die Kapazität der Leermessung C_{Leer} kann trotz des verwendeten Teflon-Spacers als reelle Größe beschrieben werden, da eine Kontrollmessung im Temperatur- und Frequenzbereich der angestrebten Untersuchungen ein verlustfreies Verhalten zeigt. ($C_{\text{Leer}} = 1,53 \cdot 10^{-11} \text{ F}$ für die $250 \mu\text{m}$ dicken Schichten)

Aus Gl. (3) folgt über die allgemeine Beziehung eines Plattenkondensators

$$C_{\text{Epoxyd}}^* = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{A_{\text{Epoxyd}}}{d}, \text{ die dielektrische Funktion des Klebstoffsystems:}$$

$$\varepsilon_{\text{Epoxyd}}^* = \varepsilon'_{\text{Epoxyd}} - i\varepsilon''_{\text{Epoxyd}} = \frac{C_{\text{Epoxyd}}^*}{\varepsilon_0 \frac{A_{\text{Epoxyd}}}{d}} = \frac{C_{\text{Epoxyd}}^*}{C_0} = \frac{C'_{\text{Epoxyd}} + iC''_{\text{Epoxyd}}}{C_0},$$

wobei C_0 einer Vakuum-Vergleichs-Kapazität entspricht:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{V_{\text{Epoxyd}}}{d^2} \left\{ \begin{array}{l} C_0 = \varepsilon_0 \frac{A_{\text{Epoxyd}}}{d} \\ A_{\text{Epoxyd}} = \frac{V_{\text{Epoxyd}}}{d} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} V_{\text{Epoxyd}} = 30 \mu\text{l} \text{ für } d = 250 \mu\text{m}, \\ = 3 \mu\text{l} \text{ für } d = 25 \mu\text{m}, \\ = 0,6 \mu\text{l} \text{ für } d = 5 \mu\text{m} \end{array}$$

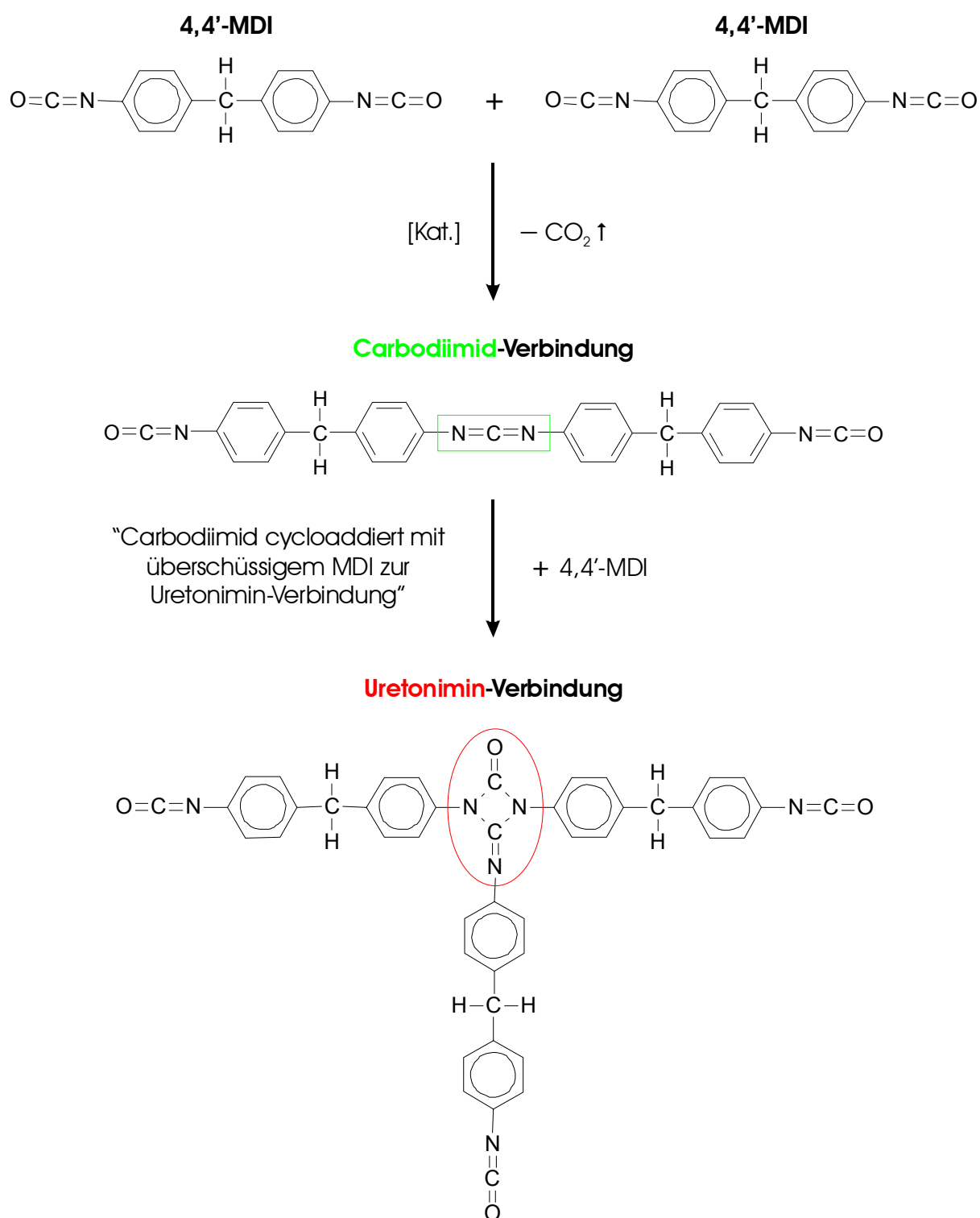
Mit diesen Ableitungen sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Klebstoffsystems bestimmbar und können weiter ausgewertet werden.

Somit erfordert die Berechnung der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon_{\text{Epoxyd}}^* = \frac{C_{\text{Epoxyd}}^*}{C_0} \stackrel{(3)}{=} \frac{1}{C_0} \cdot (C_{\text{Probe}}^* - C_{\text{Leer}}) + 1$$

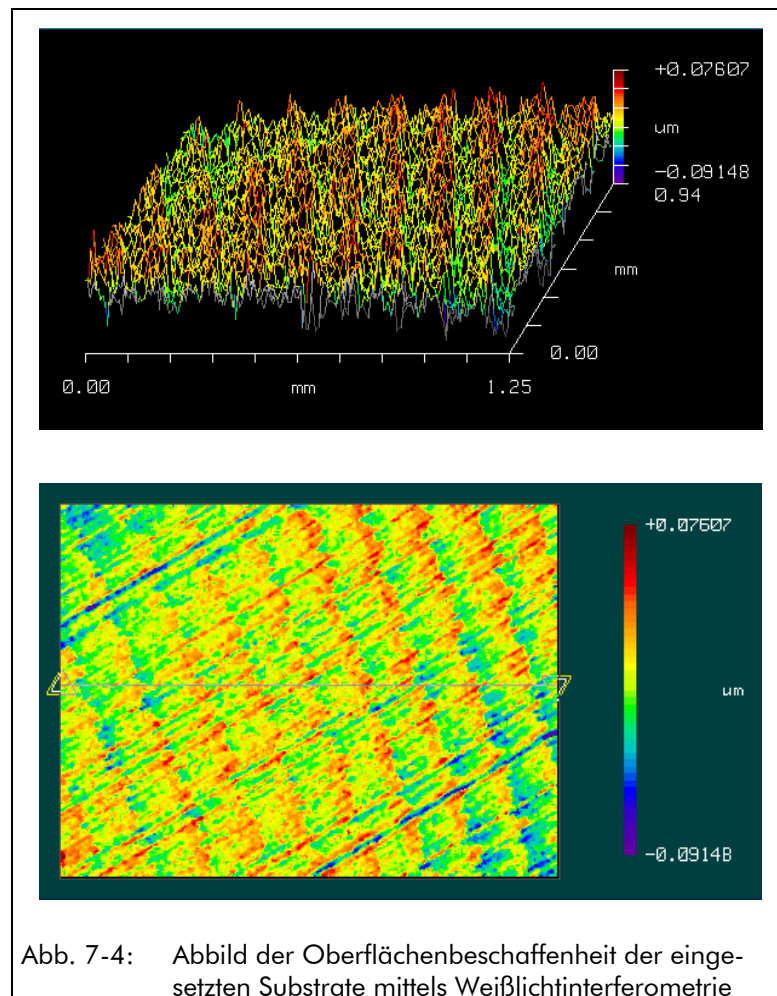
die Messung der komplexen Probenkapazität der Sandwichprobe C_{Probe}^* sowie die zusätzliche Messung des nur mit der Teflonspacermaske gefüllten leeren Sandwichs C_{Leer} .

7.3 Chemische Darstellung der Uretonimin-Verbindung im DesmodurCD



7.4 Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Substrate der Kondensatorsandwichproben

Zur Beurteilung der Oberflächenqualität der eingesetzten Substrate wurde die Oberfläche der Computerfestplatten mittels Weißlichtinterferometrie begutachtet. Nachfolgende Abbildungen spiegeln die charakteristische Oberflächenbeschaffenheit der Substrate wider:



Oberflächenspezifische Kennwerte der eingesetzten Substrate:

$$\begin{aligned} \text{Mittenrauhwert } R_a &= 16 \text{ nm} \\ \text{RMS - Wert} &= 20 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\text{Mittenrauhwert: } R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - \bar{Y}|$$

$$\text{RMS-Wert: } \text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}$$

$$\text{Mittlere Höhe: } \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$$

7.5 Auswertung dielektrischer Verlustspektren $\varepsilon''(\omega)$ für Epoxid- und Polyurethan-Klebungen

Zur quantitativen Auswertung der Relaxationsspektren $\varepsilon''(\omega)$ werden diese durch eine geeignete Fitfunktion angenähert und die daraus erhaltenen Fitparameter (insbesondere das Relaxationszeitmaximum $\tau_{\max}$ und die DC-Leitfähigkeit σ_{DC}) als quantifizierende Größen herangezogen. Dazu wird in unserem Fall unter Verwendung der WinFit – Software [178] der Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon''(\omega)$ im Frequenzbereich von min. 10^{-2} Hz bis max. $3 \cdot 10^{+6}$ Hz angefitet. Bei der in diesem Programm zur Anwendung kommenden Fitfunktion handelt es sich um eine zusammengesetzte Funktion bestehend aus zwei Hauptanteilen:

- a) dem Leitfähigkeitsterm σ_{DC} und
- b) der Havriliak Negami (HN) Funktion, mit der die Relaxationsgebiete beschrieben werden können.

Die Wahl der Anteile der Fitfunktion, ob beispielsweise ein Leitfähigkeitsanteil und/oder ein oder zwei HN-Terme zum Einsatz kommen, hängt von der Form der Relaxationsspektren $\varepsilon''(\omega)$ des jeweils untersuchten Probenzustandes und dem jeweiligen Klebstoffsystem ab (s Tab. 7-1).

Klebstoff	Zustand	Fitanteile	
		DC-Anteil	HN-Peak(s)
Epoxid	RT-Vernetzung	✓	2
Epoxid	Charakterisierung des RT-vernetzten Zustandes	—	2
Epoxid	Charakterisierung des nachvernetzten Zustandes	—	1
Polyurethan	RT-Vernetzung	✓	1
Polyurethan	Nachvernetzung	✓	1
Polyurethan	Charakterisierung des nachvernetzten Zustandes	✓	1

Tab. 7-1 Zusammensetzung der Fitfunktion (1) zur Auswertung der dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\omega)$ je nach untersuchtem Klebstoffsystem und zu untersuchendem Zustand

Für die verwendete Fitfunktion [178] gilt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i \cdot \underbrace{\left(\frac{\sigma_{\text{DC}}}{\omega \varepsilon_0} \right)^N}_{\text{DC-Anteil}} + \sum_{k=1}^2 \underbrace{\left[\frac{\Delta \varepsilon_k}{\left(1 + (i\omega \tau_{k, \text{Dipol}})^{\alpha_k} \right)^{\beta_k}} \right]}_{\text{HN-Funktion}} + \varepsilon_{\infty k} \quad (1)$$

worin (s. Abb. 7-5) N die Steigung (in unserem Fall $N = 1$) des niederfrequenten Anstiegs in ε'' bestimmt, ω die Kreisfrequenz und ε_0 die Permeabilität des Vakuums sind. Der HN-Anteil nähert das dielektrische Relaxationsgebiet, worin $\Delta \varepsilon$ die Differenz

aus relaxierter Permittivität $\varepsilon_{\text{stat.}}$ und unrelaxierter Permittivität ε_{∞} ist. τ ist die Relaxationszeit und α und β sind Formparameter, wobei α die Steigung des Relaxationspeaks in $\log(\varepsilon'')$ vs. $\log(\omega)$ auf der niederfrequenten Seite und β die Asymmetrie des Peaks beeinflusst. k gibt die Anzahl der HN-Peaks im betrachteten Relaxationsspektrum an.

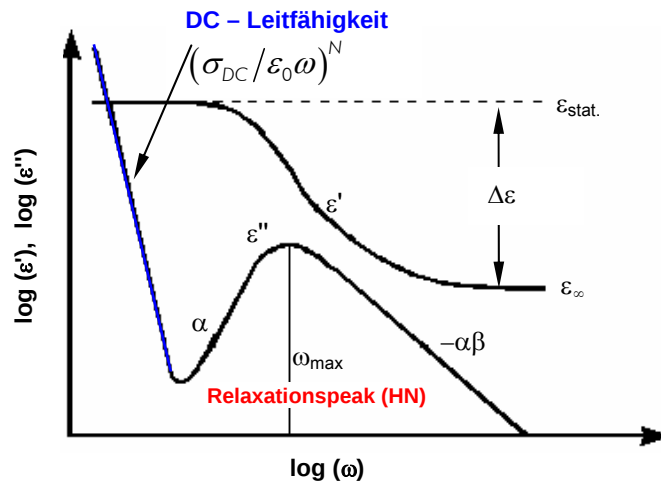


Abb. 7-5 Erläuterung der Fitparameter der verwendeten Fitfunktion, hier für einen HN-Peak.

Durch den verwendeten Fitalgorithmus (kombinierter Gauss-Newton-Algorithmus⁹⁵⁾, werden die Fitparameter nun derart angepaßt, daß die mittlere quadratische Abweichung (MSD) jeden Datenpunktes i mit der Fitfunktion einem relativen Minimum zustrebt.

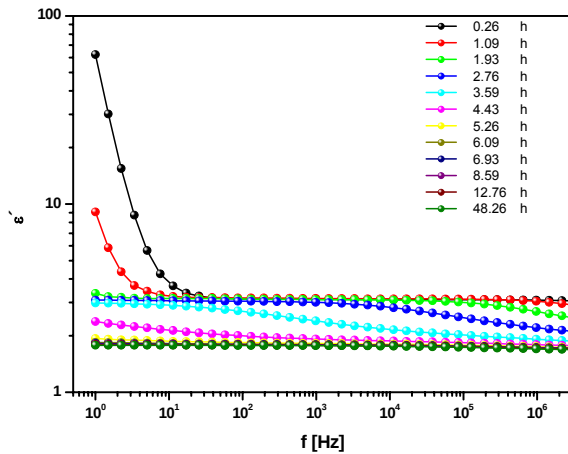
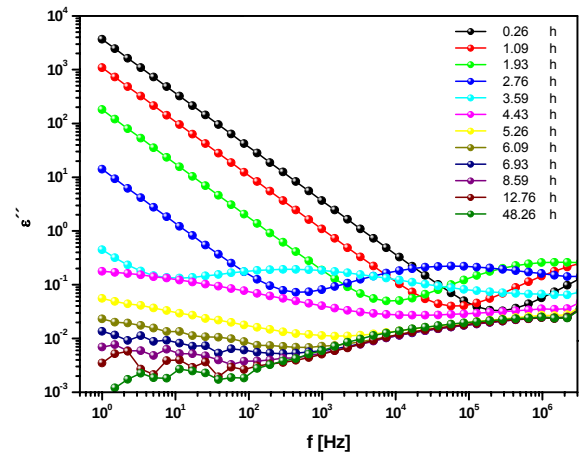
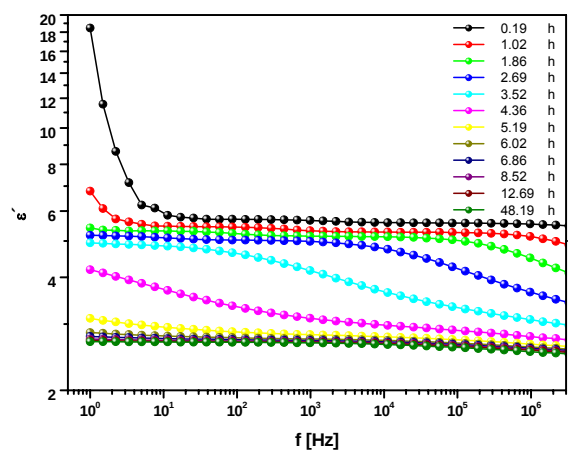
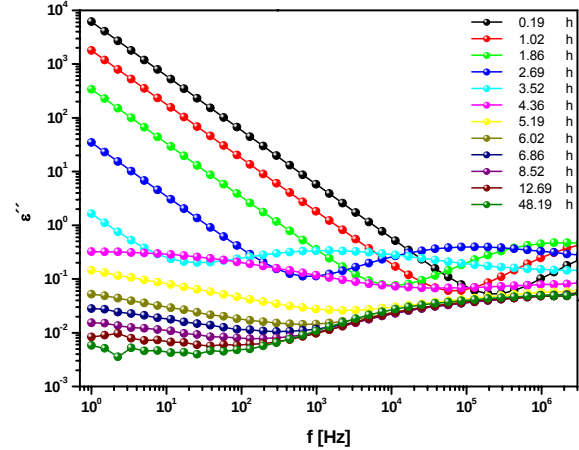
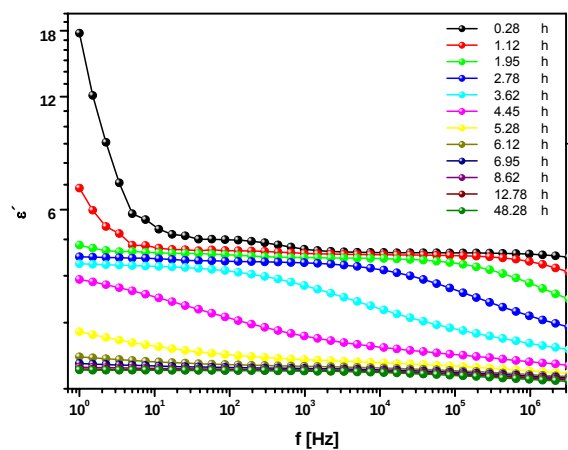
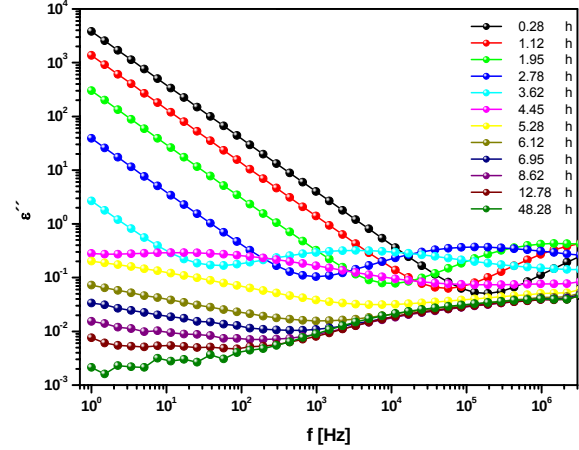
$$\text{MSD}(\sigma_0, N, \Delta\varepsilon, \varepsilon_{\infty}, \tau, \beta) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^I [\varepsilon''(\omega_i, \sigma_0, N, \Delta\varepsilon, \varepsilon_{\infty}, \tau, \beta) - \varepsilon''_{\text{DES}}(\omega_i)]^2}}{i-1} \quad (2)$$

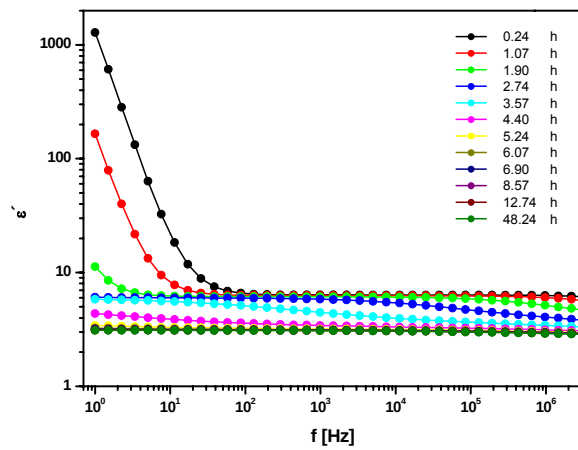
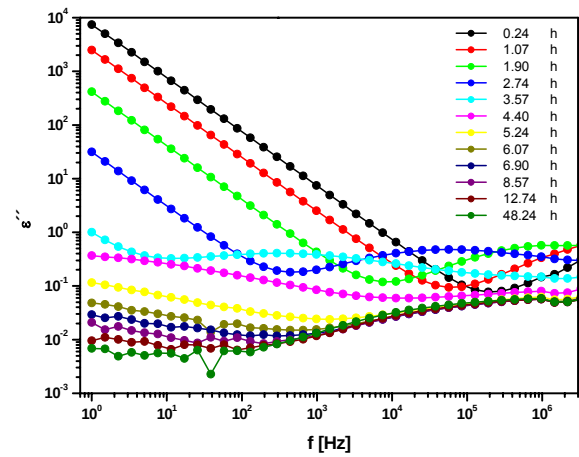
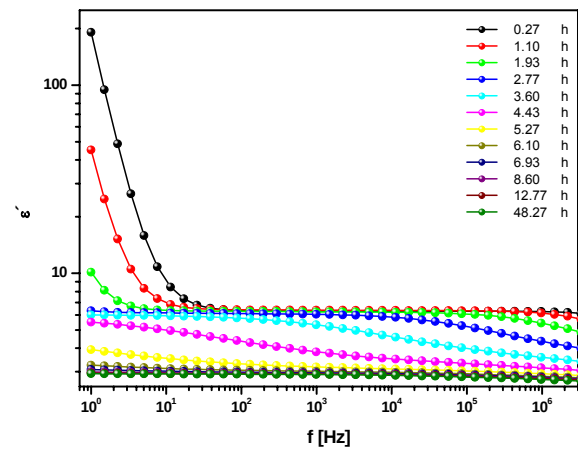
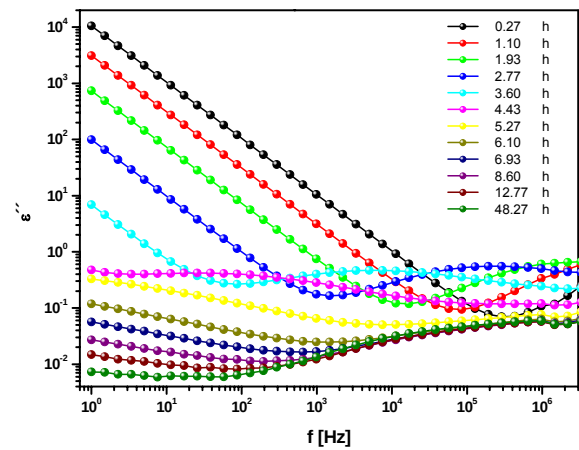
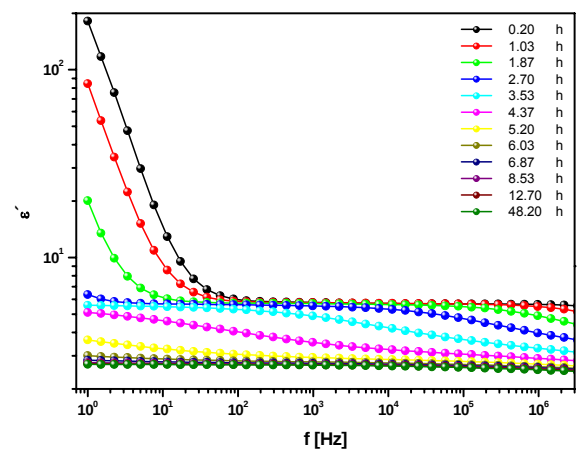
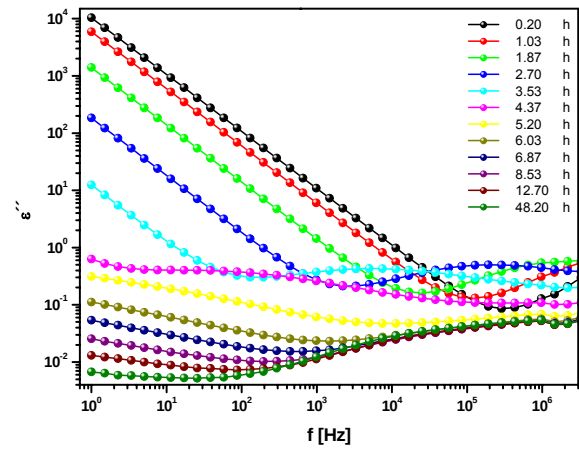
Die MSD gibt demnach den Mittelwert der quadratischen Abweichungen der einzelnen Datenmeßpunkte zur Fitfunktion in y -Richtung wieder.

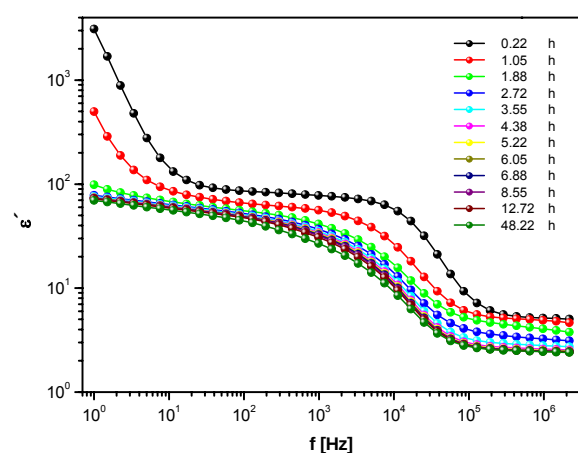
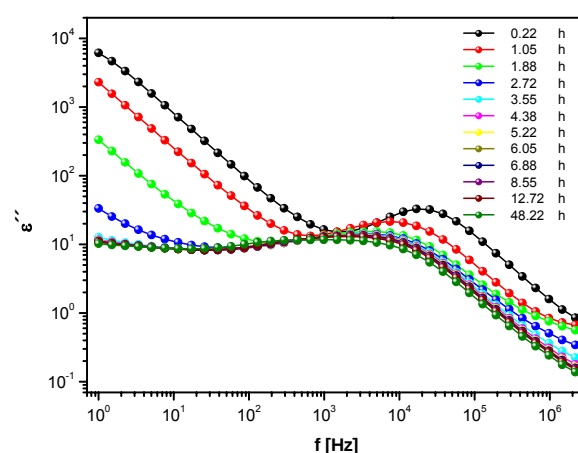
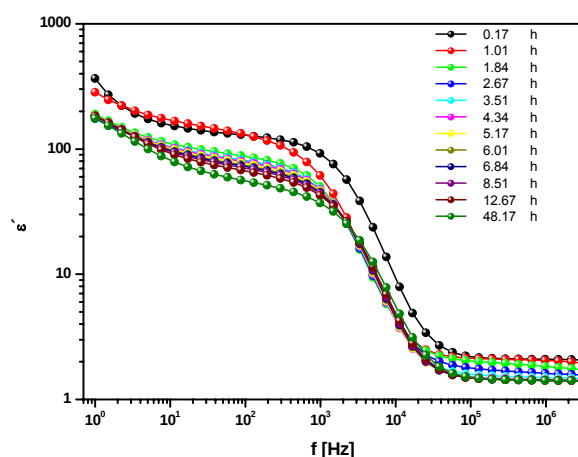
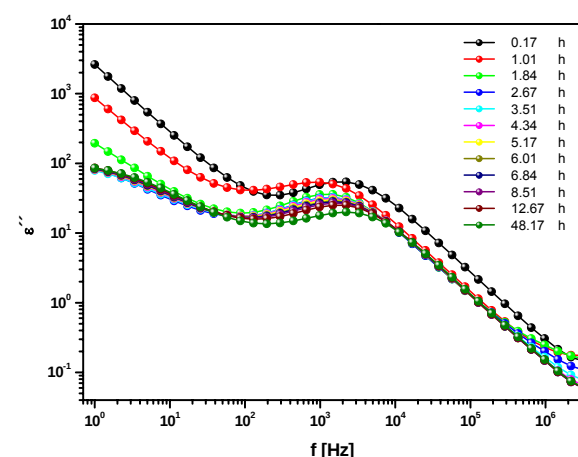
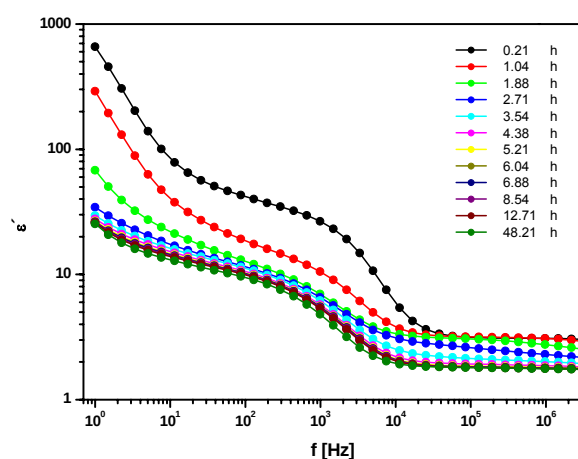
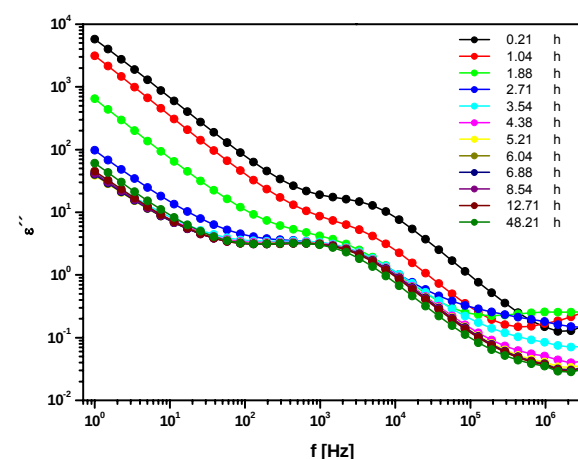
⁹⁵⁾ WinFit beginnt mit dem Gauss-Algorithmus und wenn ein Bereich kleiner Konvergenz erreicht wird, wird zum Newton-Algorithmus gewechselt.

7.6 Dielektrische Verlustspektren der Klebstoffsysteme während der Vernetzung bei Raumtemperatur

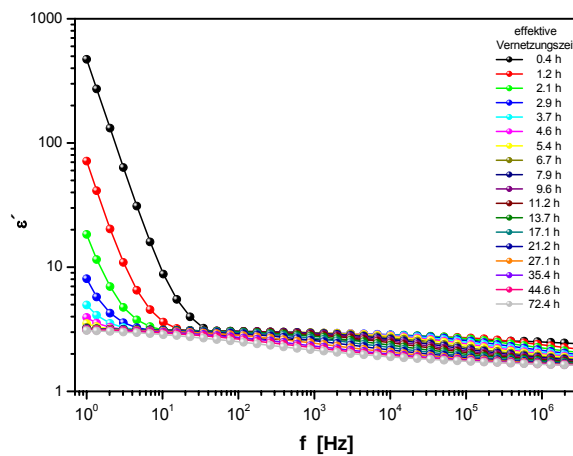
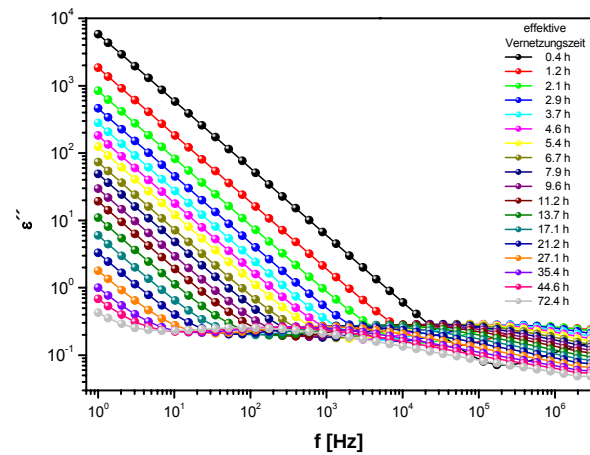
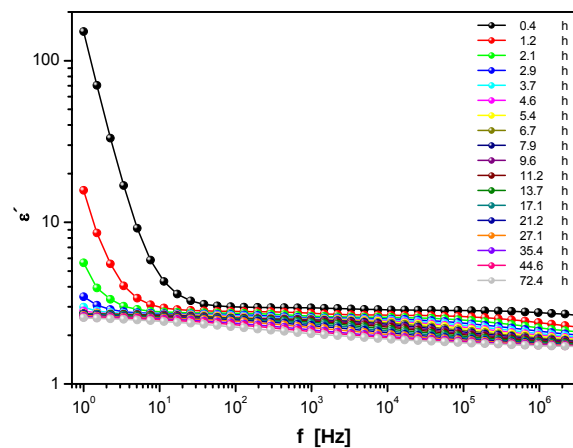
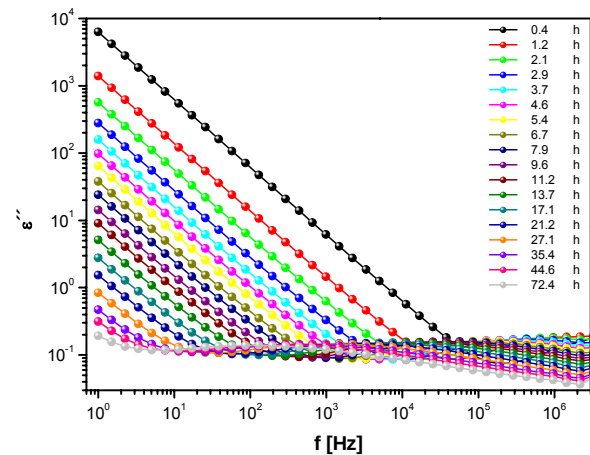
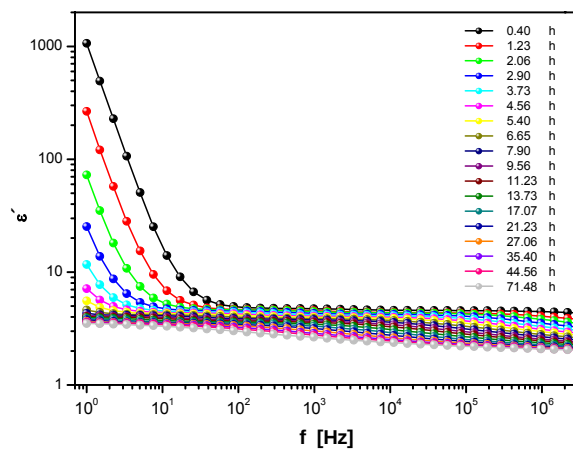
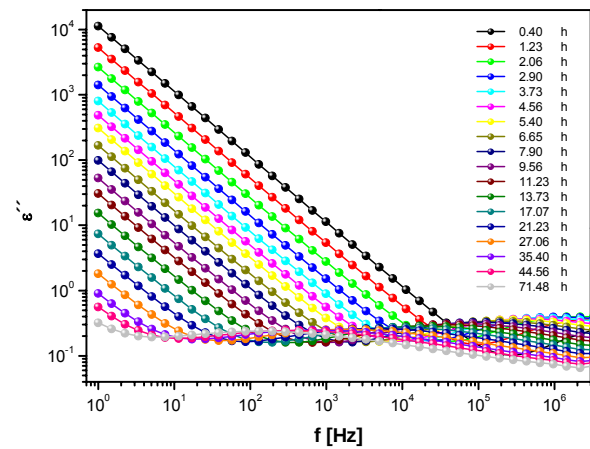
7.6.1 Dielektrische Spektren während der Vernetzung des Epoxid(EP)-Systems bei RT in Klebungen unterschiedlicher Klebdicke (250 μm , 25 μm , 5 μm) und verschiedener Substrate (Al, Au, Cu)

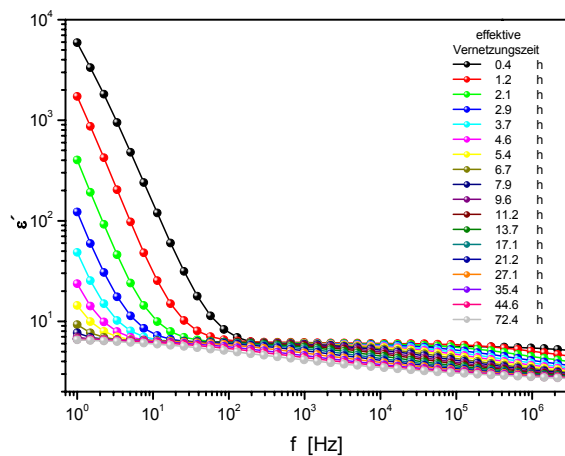
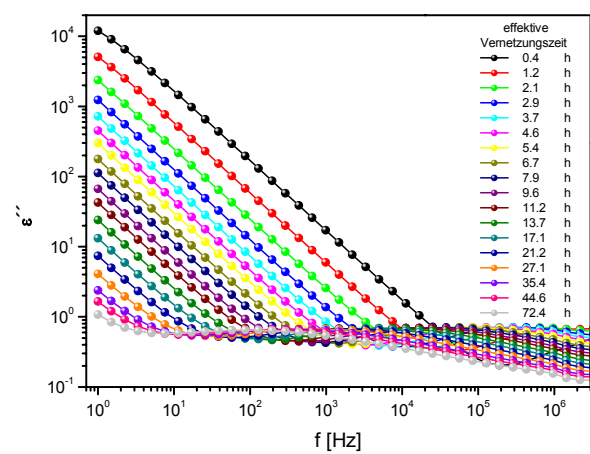
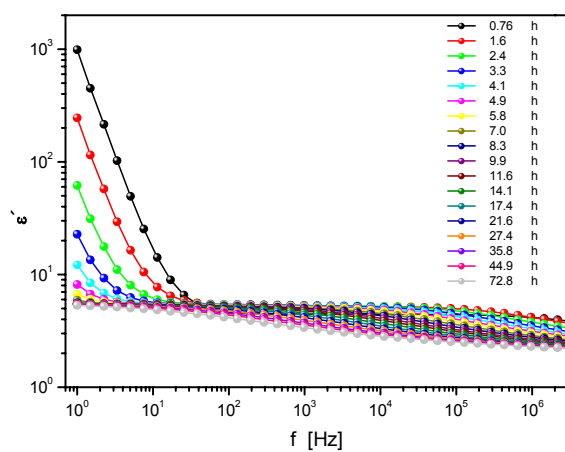
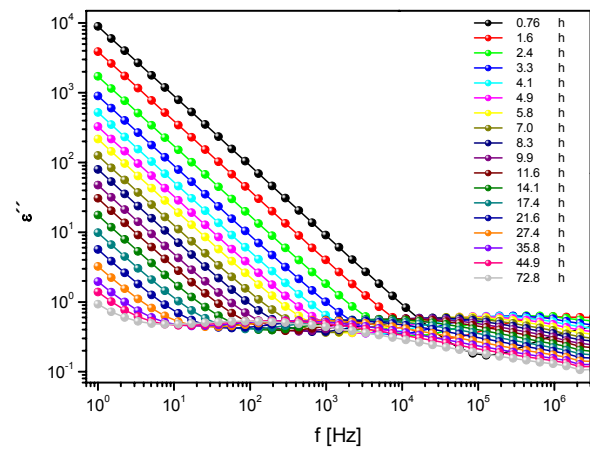
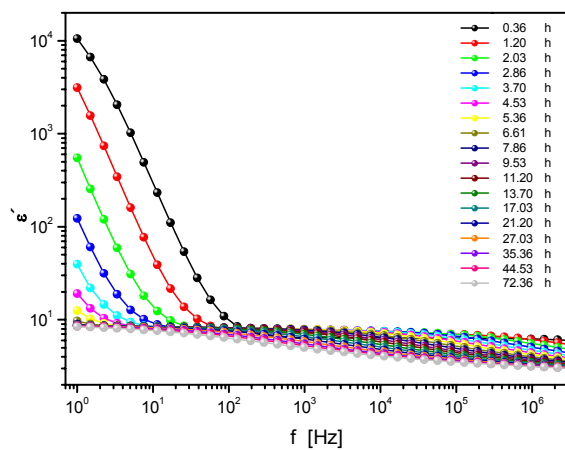
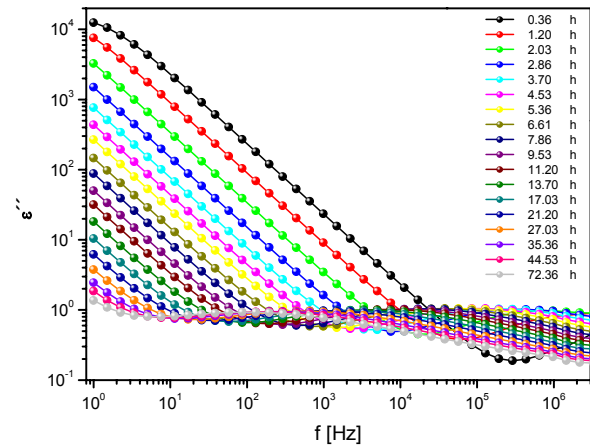
Al-Klebung, 250 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Al-Klebung, 250 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ Au-Klebung, 250 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Au-Klebung, 250 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ Cu-Klebung, 250 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Cu-Klebung, 250 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

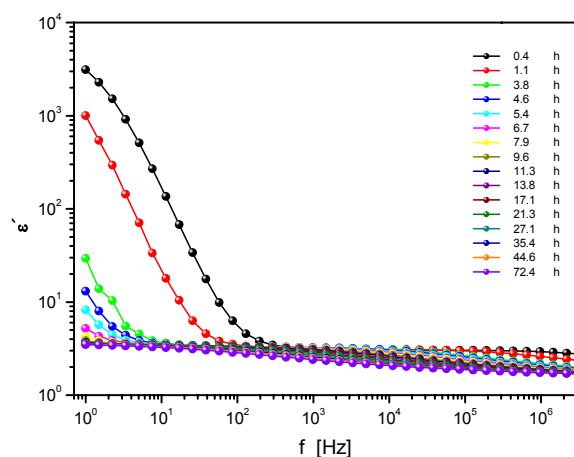
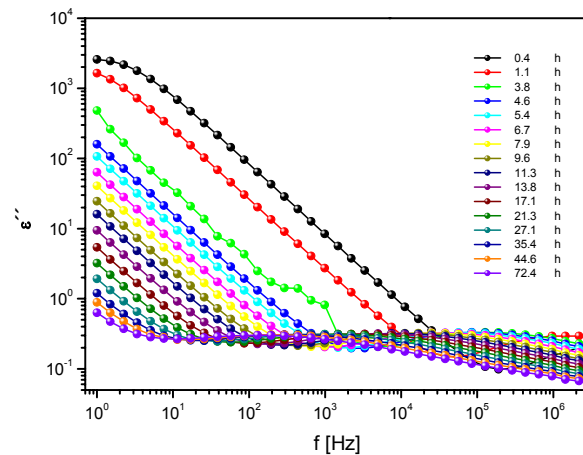
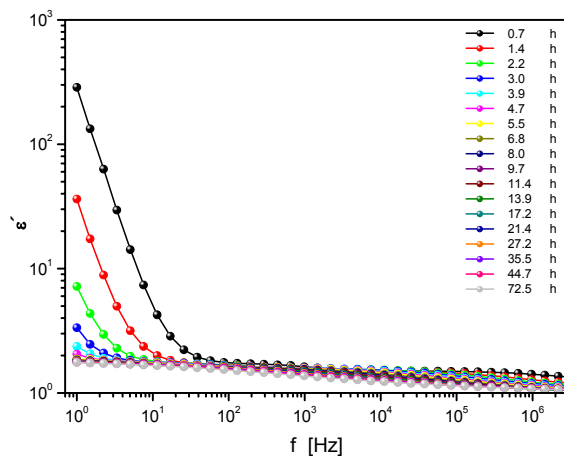
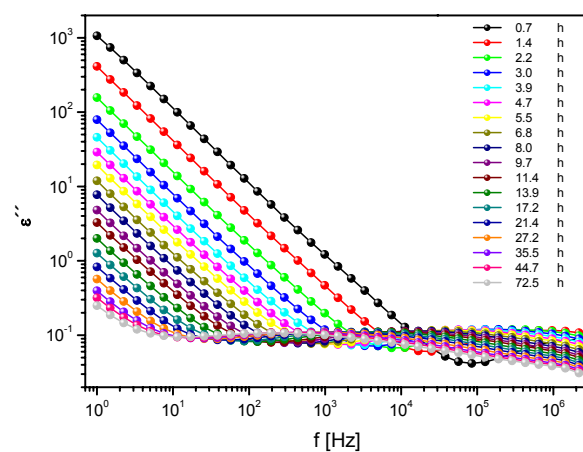
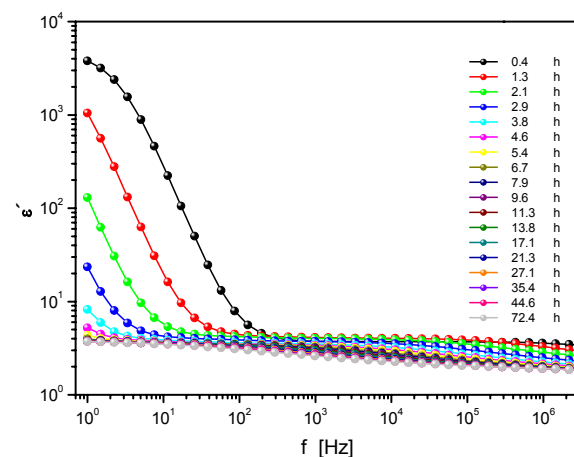
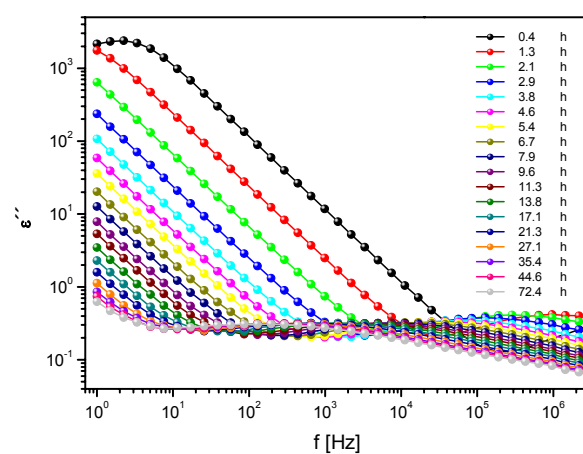

 Al-Klebung, 25 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

 Al-Klebung, 25 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

 Au-Klebung, 25 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

 Au-Klebung, 25 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

 Cu-Klebung, 25 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

 Cu-Klebung, 25 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

Al-Klebung, 5 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Al-Klebung, 5 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ Au-Klebung, 5 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Au-Klebung, 5 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ Cu-Klebung, 5 μm EP: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Cu-Klebung, 5 μm EP: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

7.6.2 Dielektrische Spektren während der Vernetzung des Polyurethan(PU)-Systems bei RT in Klebungen unterschiedlicher Klebdicke (250 μm , 25 μm , 5 μm) und verschiedener Substrate (Al, Au, Cu)

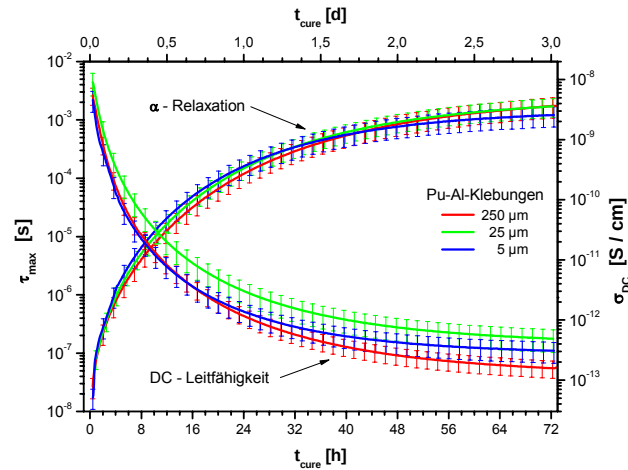
Al-Klebung, 250 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Al-Klebung, 250 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ Au-Klebung, 250 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Au-Klebung, 250 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$ Cu-Klebung, 250 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$ Cu-Klebung, 250 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$


Al-Klebung, 25 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

Al-Klebung, 25 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

Au-Klebung, 25 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

Au-Klebung, 25 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

Cu-Klebung, 25 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

Cu-Klebung, 25 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

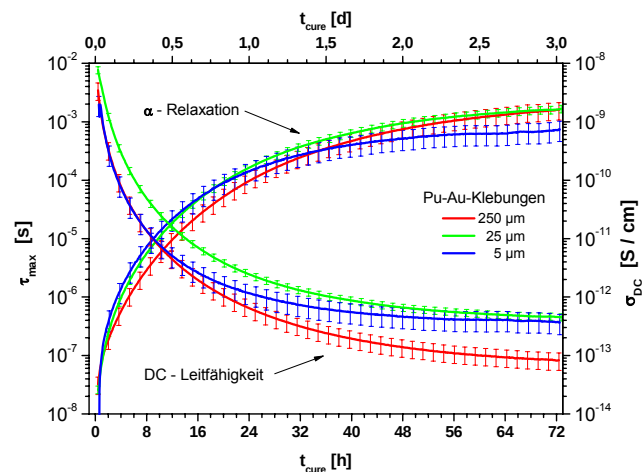

 Al-Klebung, 5 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

 Al-Klebung, 5 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

 Au-Klebung, 5 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

 Au-Klebung, 5 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

 Cu-Klebung, 5 μm PU: $\varepsilon'(f, t_{\text{cure}})$

 Cu-Klebung, 5 μm PU: $\varepsilon''(f, t_{\text{cure}})$

7.7 DC-Leitfähigkeit und α -Relaxationszeit RT-vernetzender Polyurethan-Klebungen

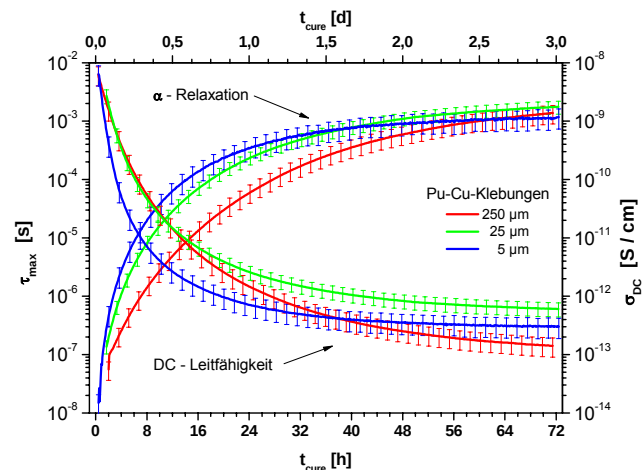
Die nachfolgenden Abbildungen geben den Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(t_{cure})$ wie den Verlauf der α -Relaxationszeit $\tau_{max}(t_{cure})$ während der RT-Vernetzung des Polyurethans (PU's) für Metall-Klebungen (Al, Au, Cu) unterschiedlicher Klebdicke (250 μm , 25 μm , 5 μm) wieder.



Al-PU-Klebungen, RT-Vernetzung



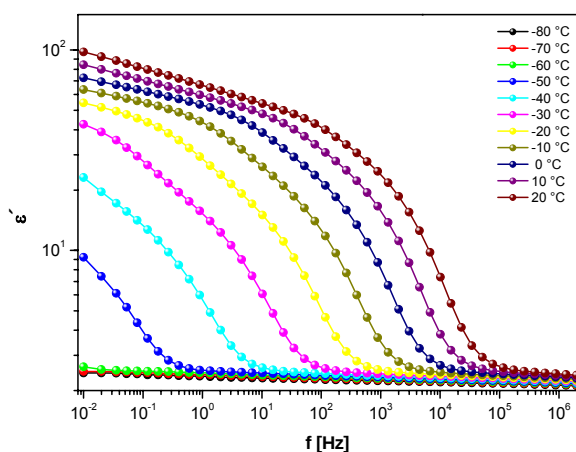
Au-PU-Klebungen, RT-Vernetzung



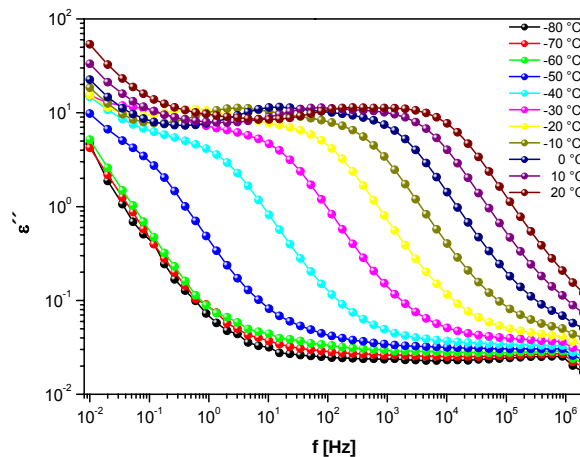
Cu-PU-Klebungen, RT-Vernetzung

7.8 Dielektrische Spektren RT-vernetzter 5 μm -Epoxid-Klebungen

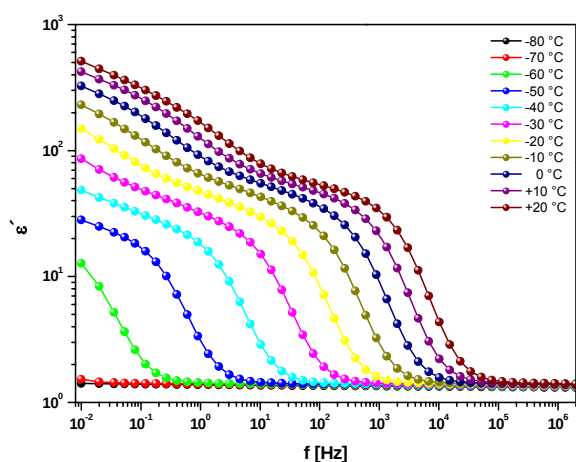
Dielektrische Spektren $\varepsilon'(f,T)$ und $\varepsilon''(f,T)$ des Raumtemperatur(RT)-vernetzten Epoxids in 5 μm -dicken Epoxid-Metall-Klebungen (Al, Au, Cu):



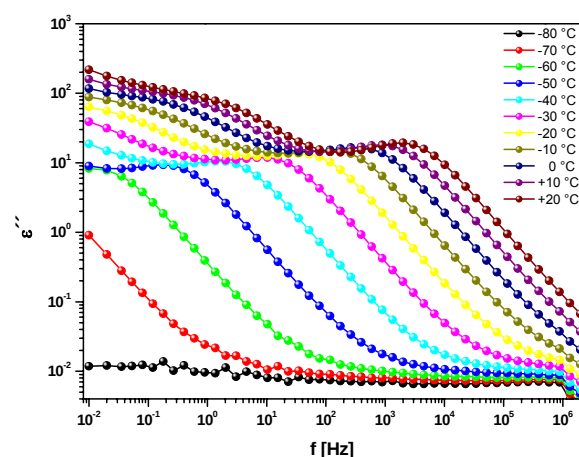
Al-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt: $\varepsilon'(f, T)$



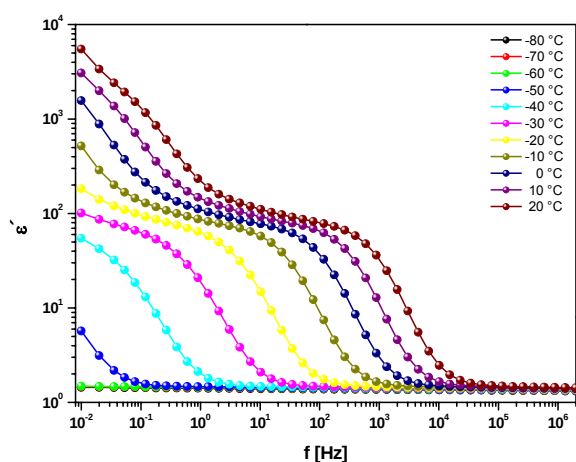
Al-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt: $\varepsilon''(f, T)$



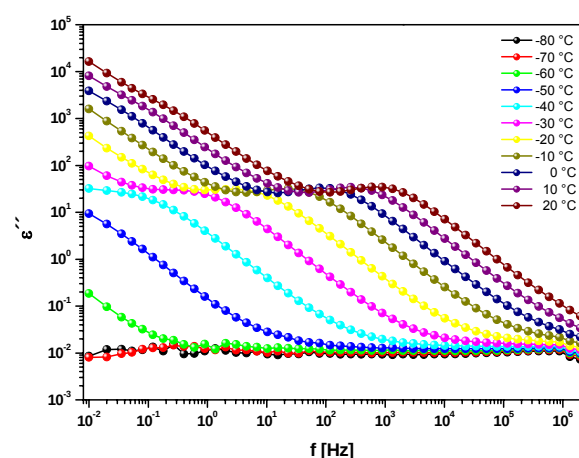
Au-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt: $\varepsilon'(f, T)$



Au-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt: $\varepsilon''(f, T)$



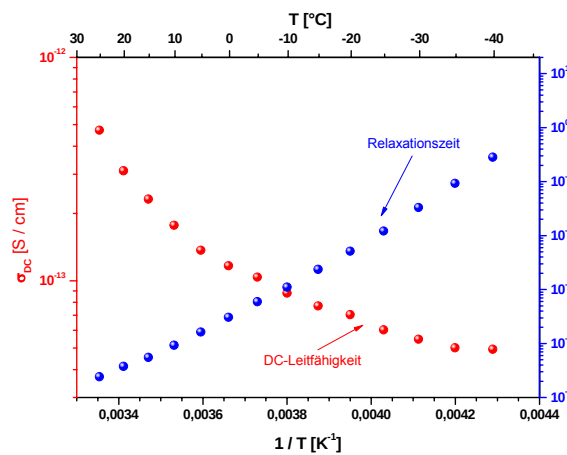
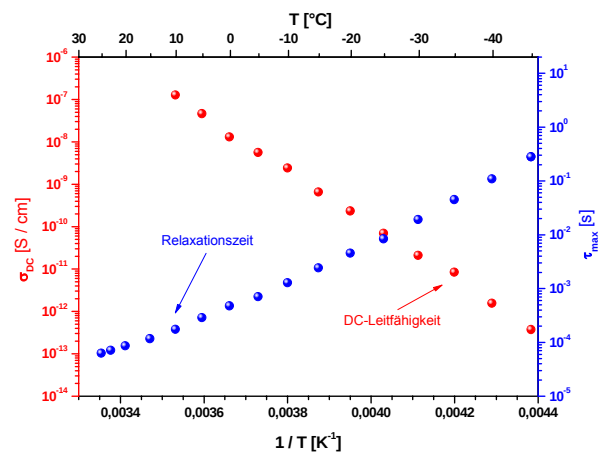
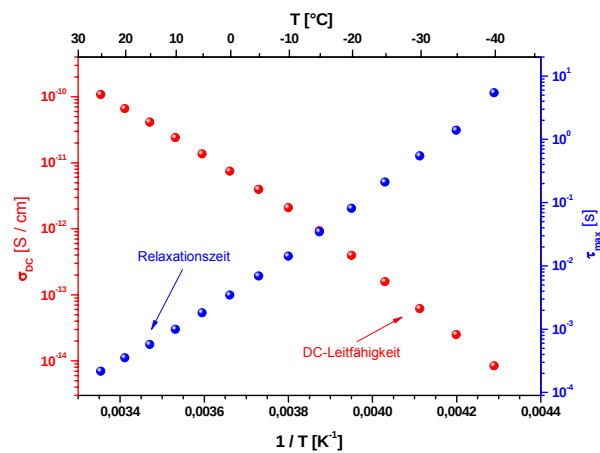
Cu-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt: $\varepsilon'(f, T)$



Cu-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt: $\varepsilon''(f, T)$

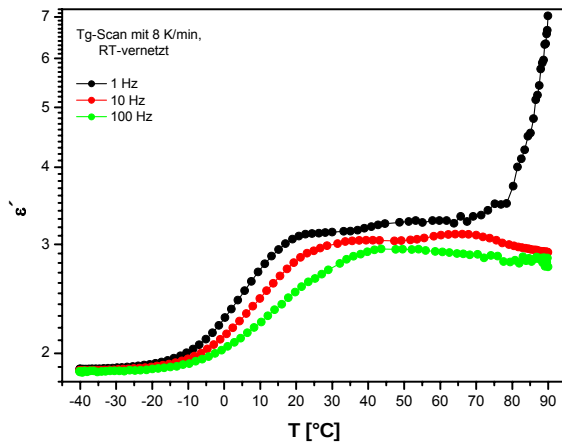
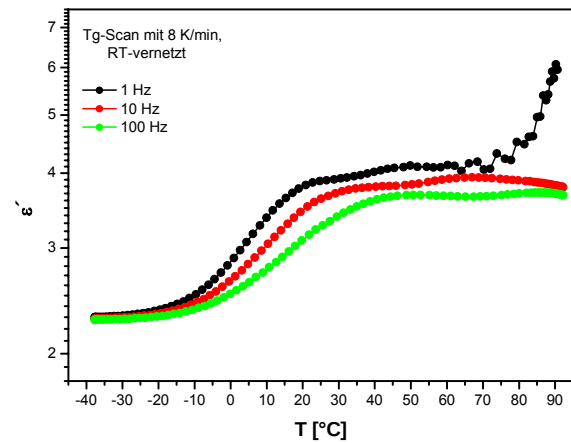
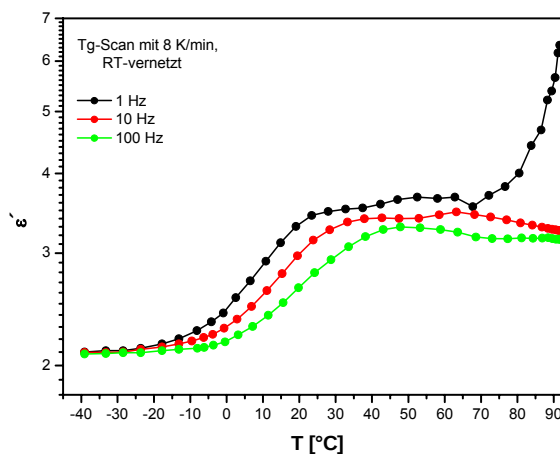
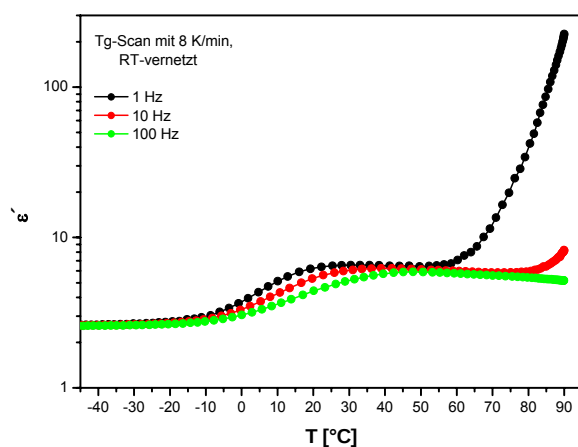
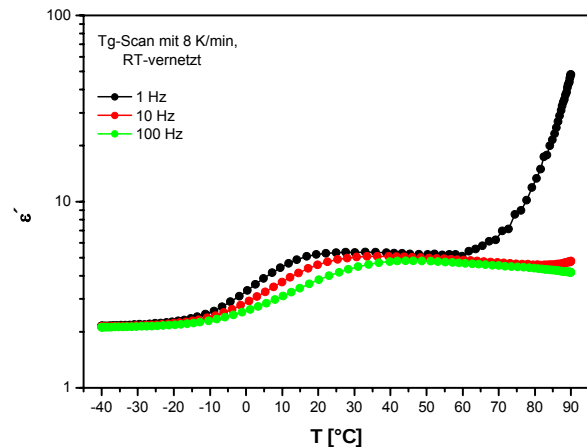
7.9 DC-Leitfähigkeit und α -Relaxationszeit RT-vernetzter 5 μm -Epoxid-Klebungen

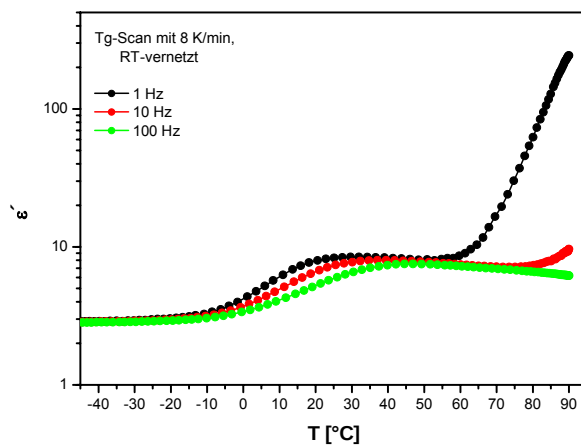
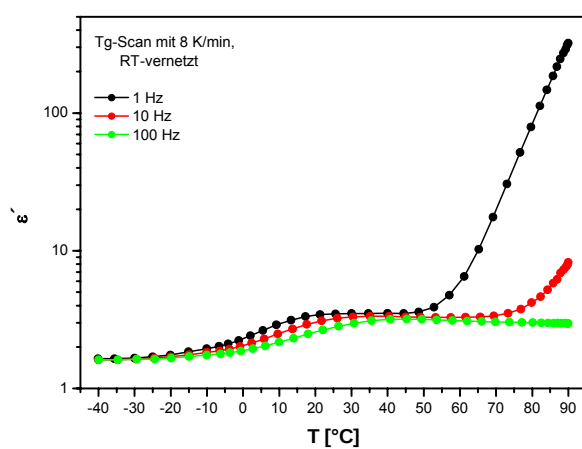
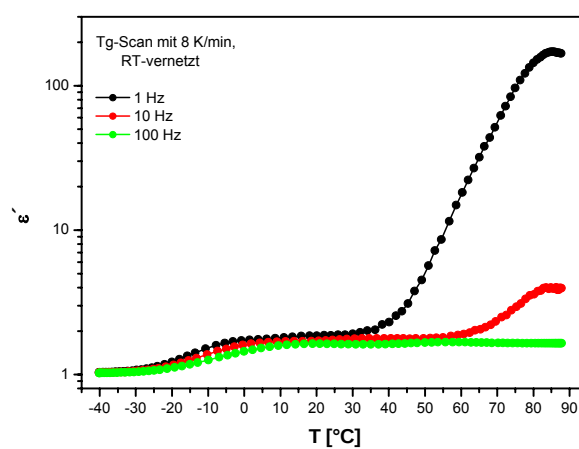
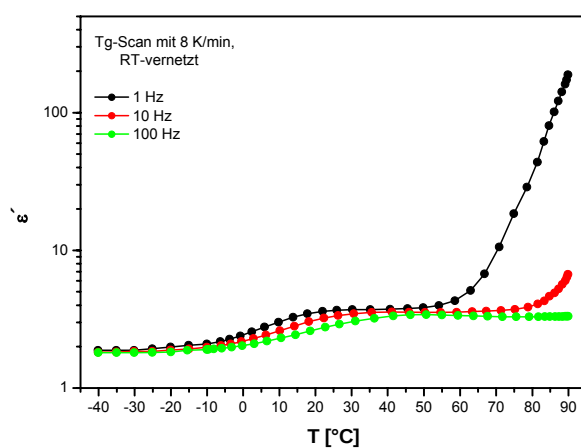
Die nachfolgenden Abbildungen geben das temperaturabhängige Relaxationszeitverhalten $\tau_{\max}(T)$ und den temperaturabhängigen Verlauf der DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}}(T)$ des Raumtemperatur(RT)-vernetzten Epoxids für 5 μm -dicke Epoxid-Metall-Klebungen (Al, Au, Cu) wieder.

Al-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetztAu-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetztCu-Klebung, 5 μm EP, RT-vernetzt

7.10 DES-Aufheizscans an RT-vernetzten Polyurethan-Klebungen

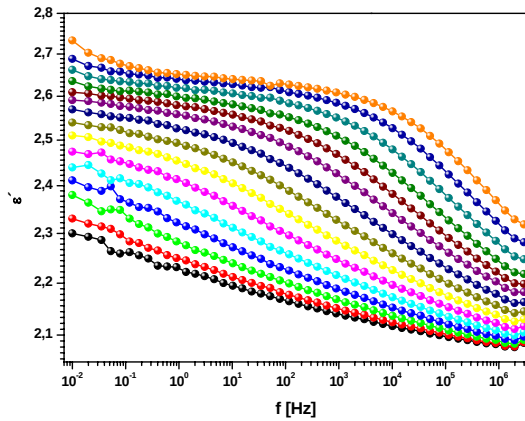
DES-Aufheizscans (8 K/min) an RT-vernetzten (72 h bei 23 °C) Polyurethan(PU)-Klebungen – Charakterisieren den dynamischen Glasübergang im Polyurethan an Klebungen unterschiedlicher Klebdicke (250 μm , 25 μm , 5 μm) und unterschiedlicher Substrate (Al, Au, Cu).

Al-Klebung, 250 μm PU: $\epsilon'(T)$ Au-Klebung, 250 μm PU: $\epsilon'(T)$ Cu-Klebung, 250 μm PU: $\epsilon'(T)$ Al-Klebung, 25 μm PU: $\epsilon'(T)$ Au-Klebung, 25 μm PU: $\epsilon'(T)$

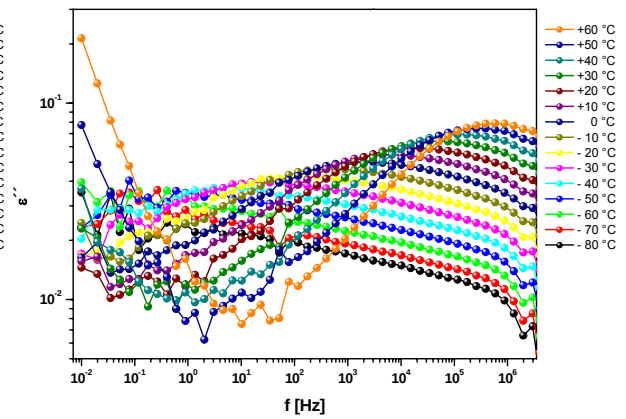
Cu-Klebung, 25 μm PU: $\epsilon'(T)$ Al-Klebung, 5 μm PU: $\epsilon'(T)$ Au-Klebung, 5 μm PU: $\epsilon'(T)$ Cu-Klebung, 5 μm PU: $\epsilon'(T)$

7.11 Dielektrische Spektren nachvernetzter Epoxid-Klebungen

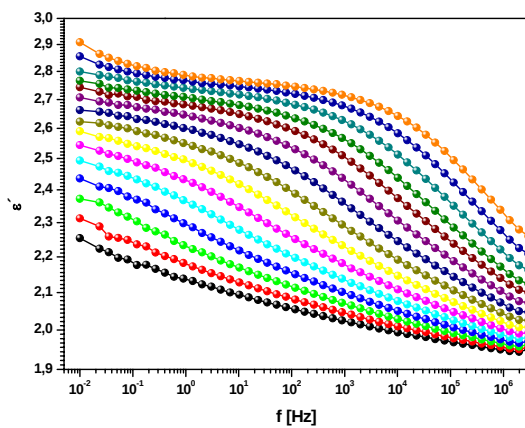
Dielektrische Spektren nachvernetzter Epoxidklebungen unterschiedlicher Klebdicke ($250\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$) und verschiedener Substrate (Al, Cu, Au):



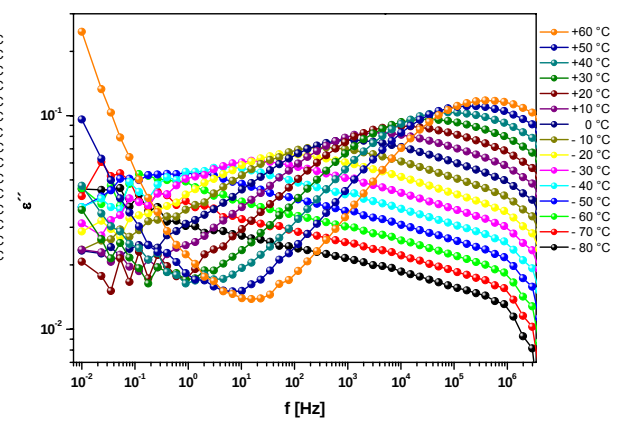
Al-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$



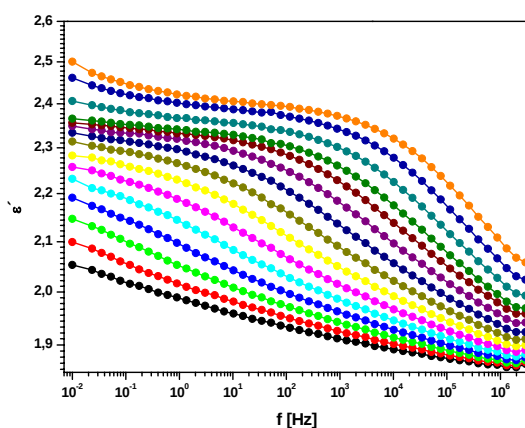
Al-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$



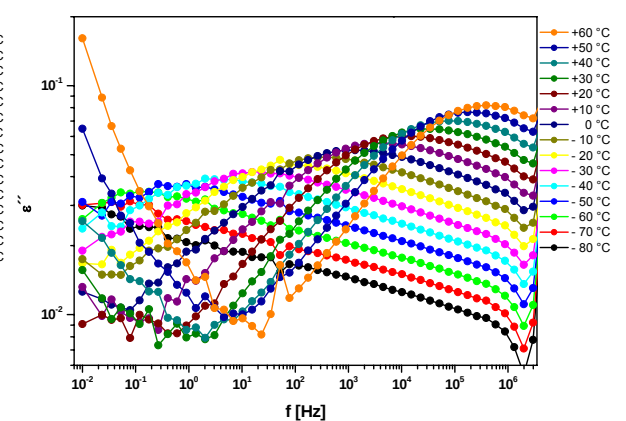
Au-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$



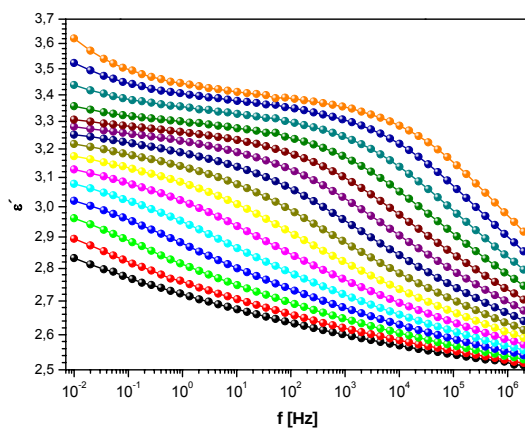
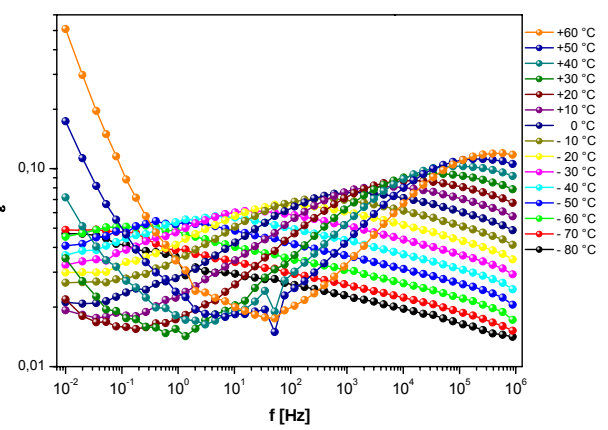
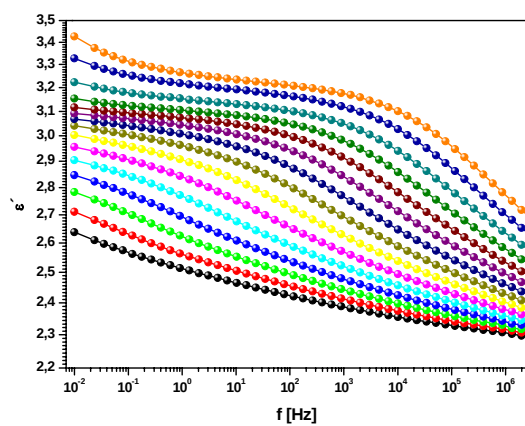
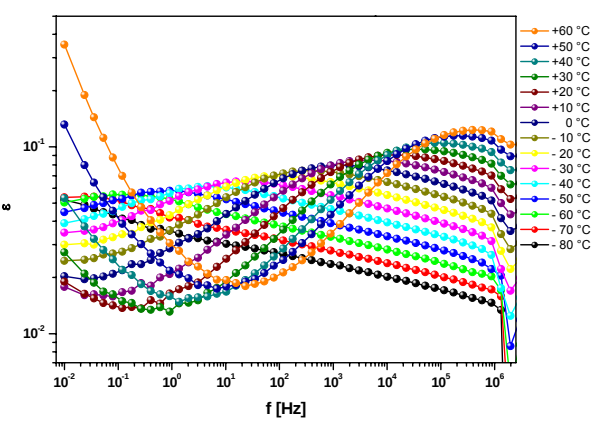
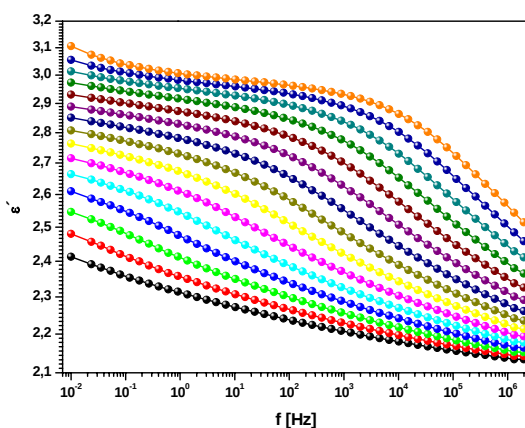
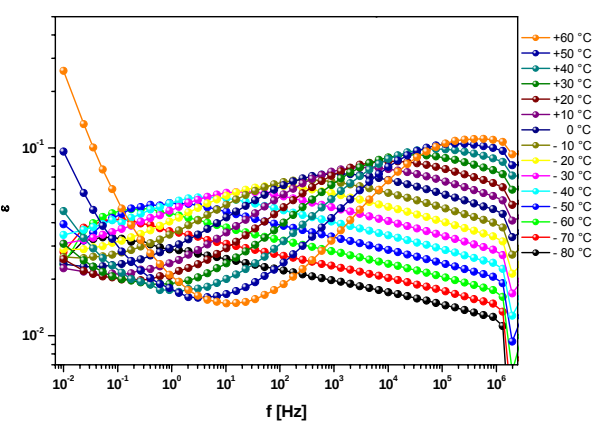
Au-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$

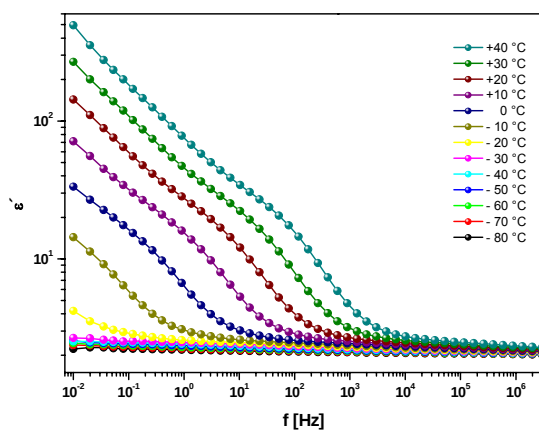
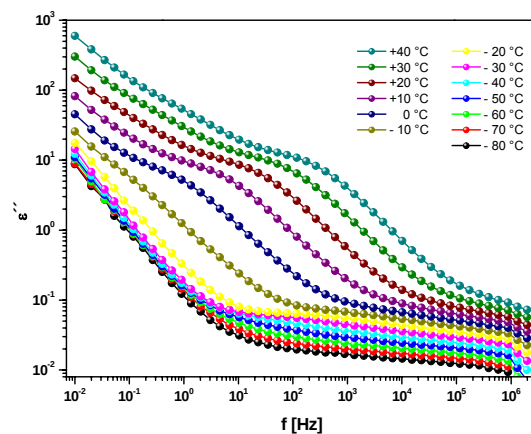
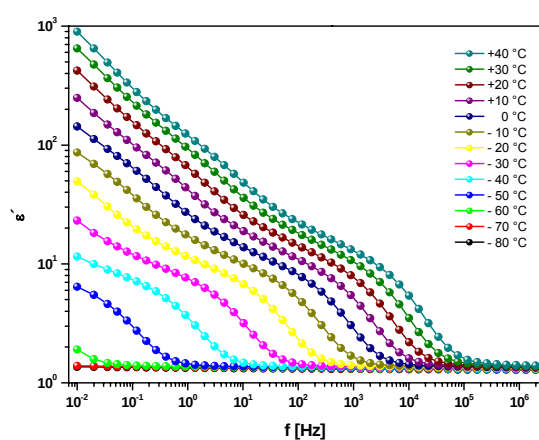
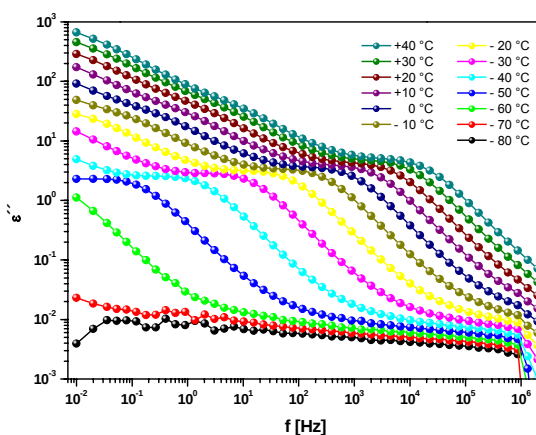
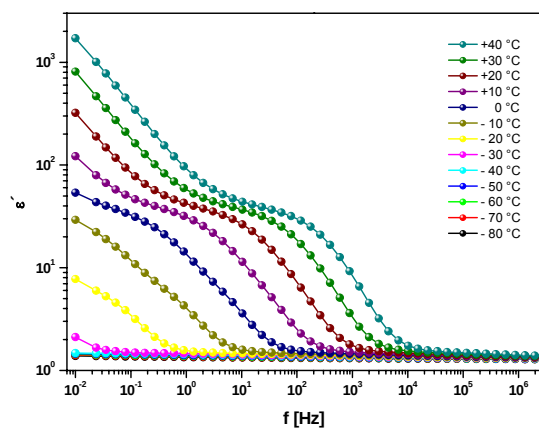
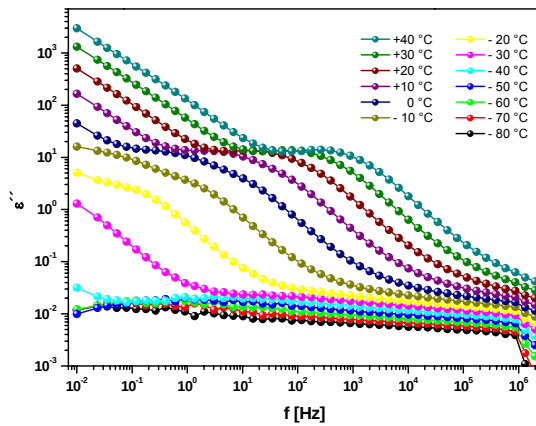


Cu-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$



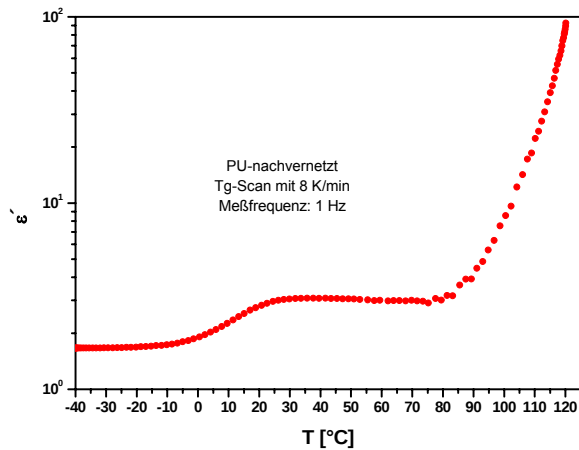
Cu-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$


Al-Klebung, 25 μm EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$

Al-Klebung, 25 μm EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$

Au-Klebung, 25 μm EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$

Au-Klebung, 25 μm EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$

Cu-Klebung, 25 μm EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$

Cu-Klebung, 25 μm EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$

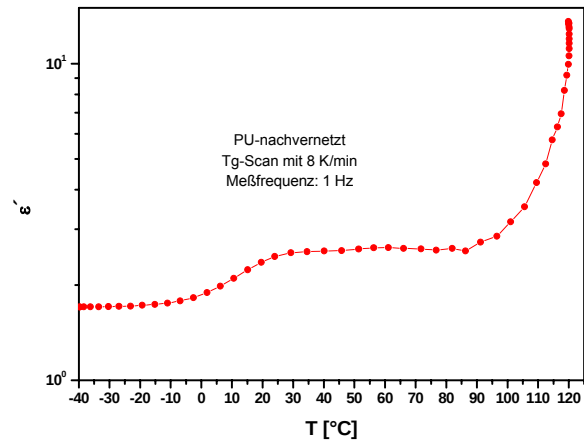
Al-Klebung, 5 μm EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$ Al-Klebung, 5 μm EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$ Au-Klebung, 5 μm EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$ Au-Klebung, 5 μm EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$ Cu-Klebung, 5 μm EP, NV: $\varepsilon'(f, T)$ Cu-Klebung, 5 μm EP, NV: $\varepsilon''(f, T)$

7.12 DES-Aufheizscans an nachvernetzten Polyurethan-Klebungen

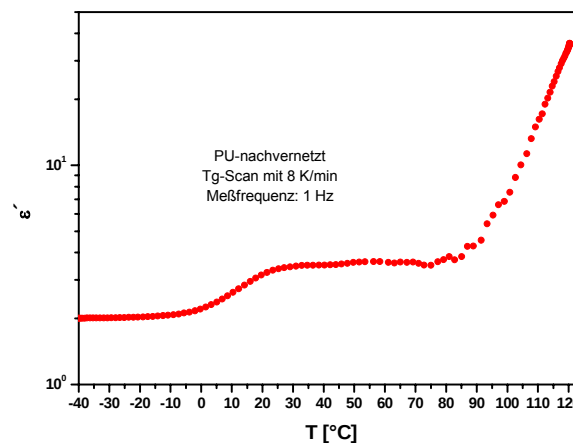
DES-Aufheizscans (8 K/min) an nachvernetzten (72 h bei 23 °C und anschließend 4 h bei 90 °C) Polyurethan(PU)-Klebungen – Charakterisieren den dynamischen Glasübergang im Polyurethan an Klebungen unterschiedlicher Klebdicke (250 μm , 25 μm , 5 μm) und unterschiedlicher Substrate (Al, Au, Cu).



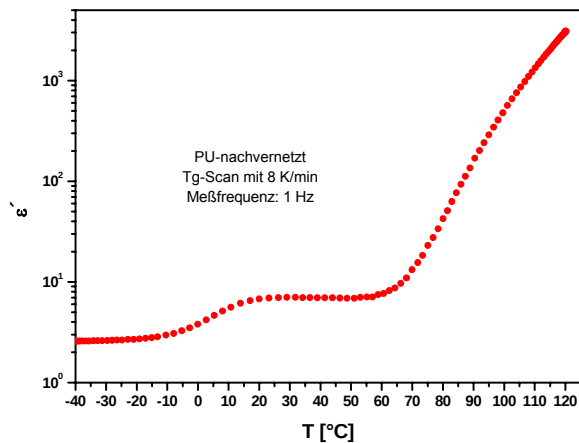
Al-Klebung, 250 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$



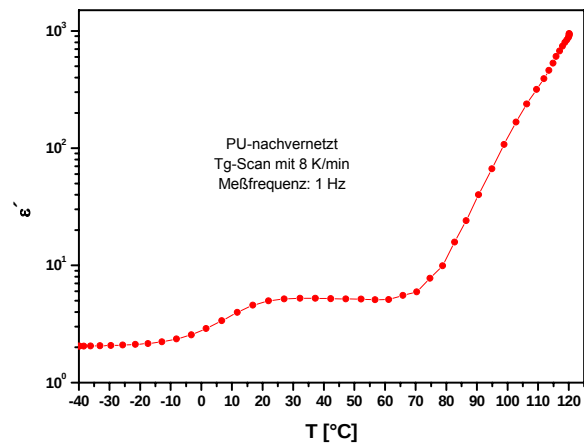
Au-Klebung, 250 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$



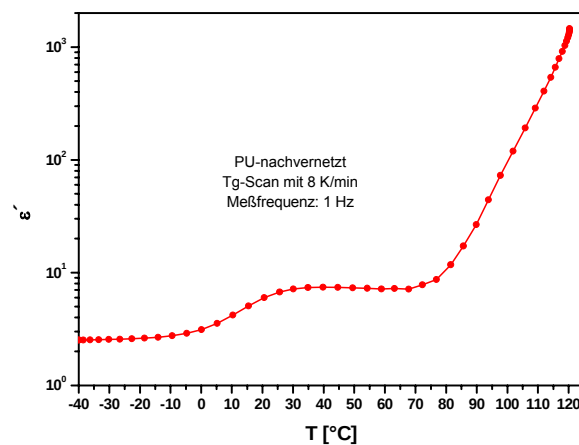
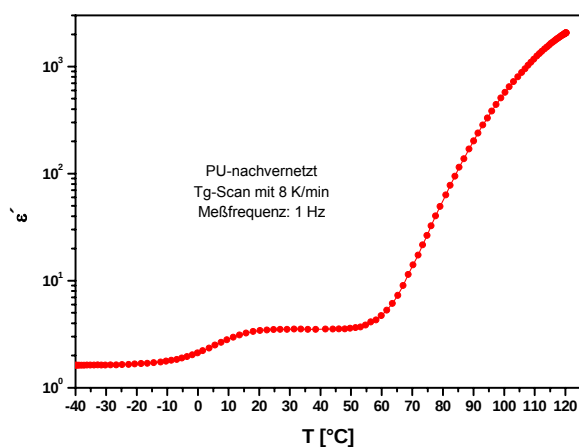
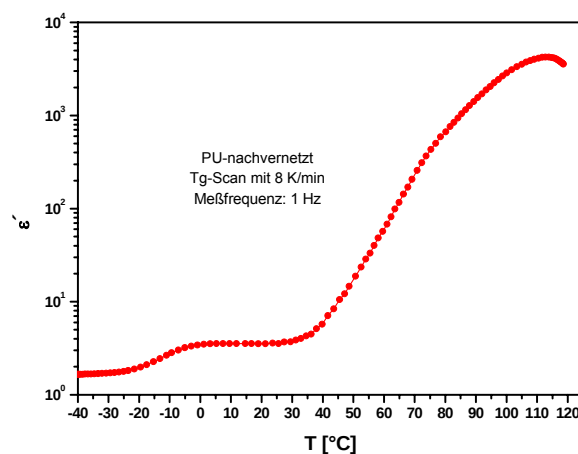
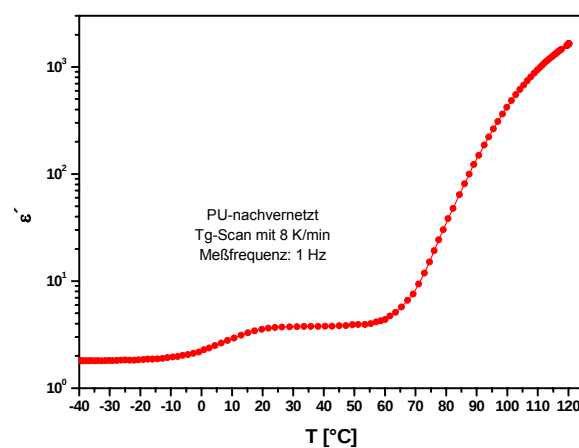
Cu-Klebung, 250 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$



Al-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$

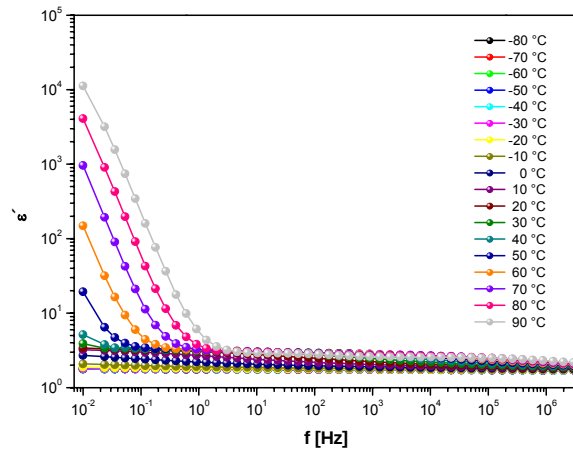


Au-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$

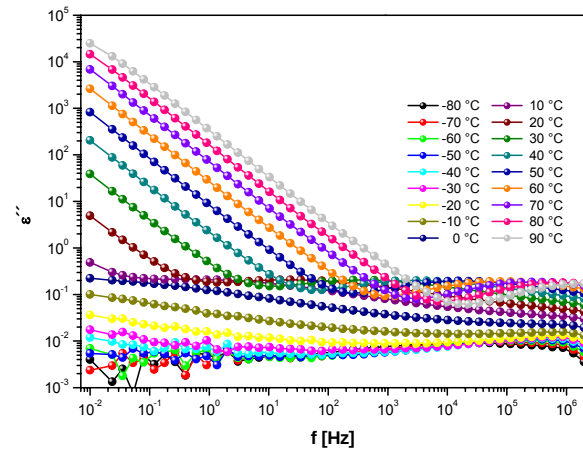
Cu-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$ Al-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$ Au-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$ Cu-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon'(T)$

7.13 Dielektrische Spektren nachvernetzter Polyurethan-Klebungen

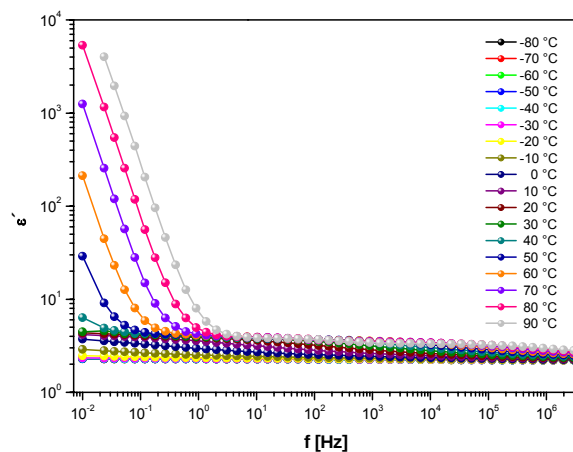
Dielektrische Spektren nachvernetzter Polyurethanklebungen unterschiedlicher Klebdicke ($250\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$) und verschiedener Substrate (Al, Au, Cu):



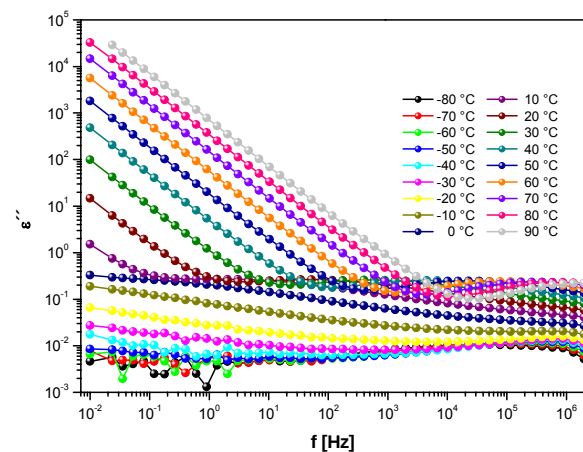
Al-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$



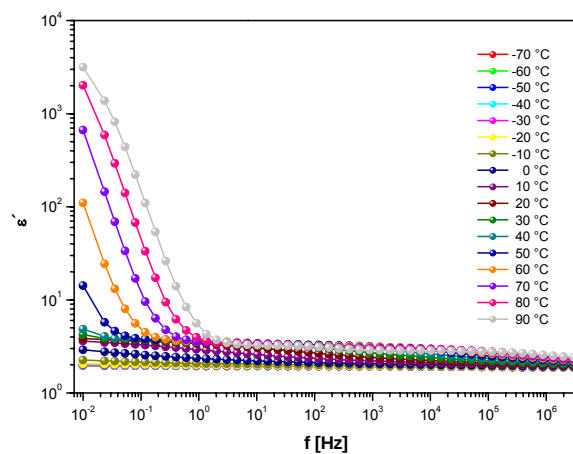
Al-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$



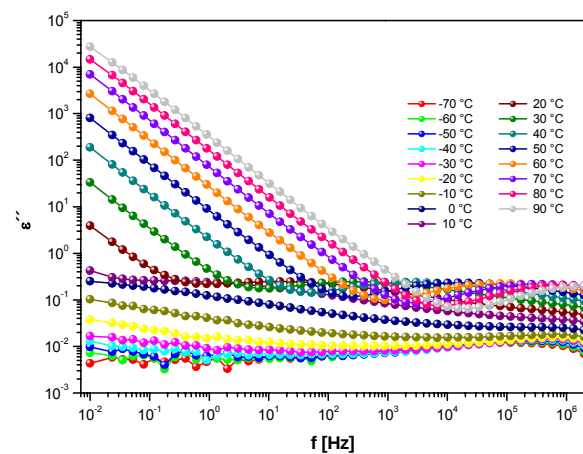
Au-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$



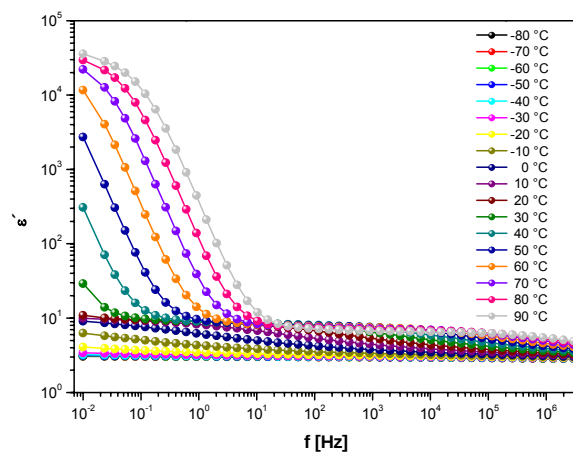
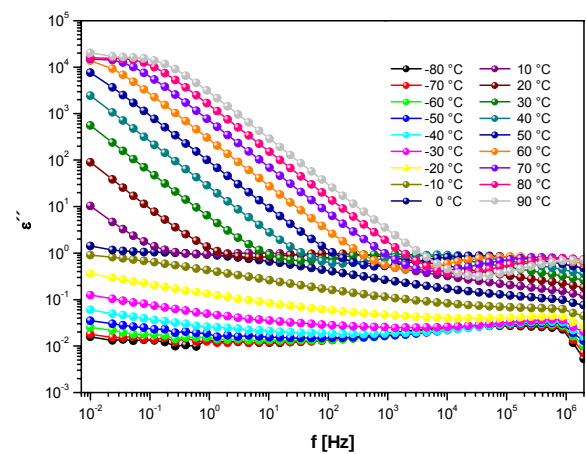
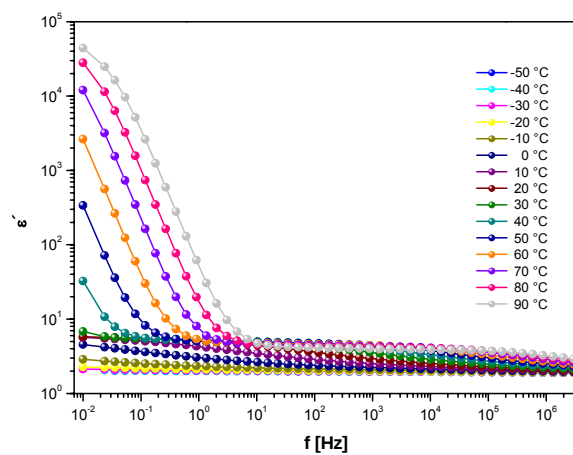
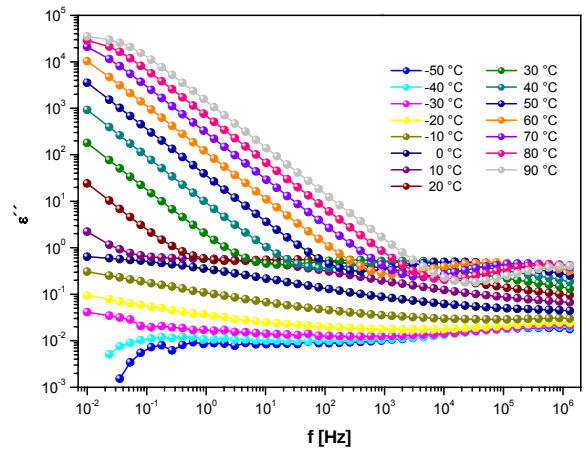
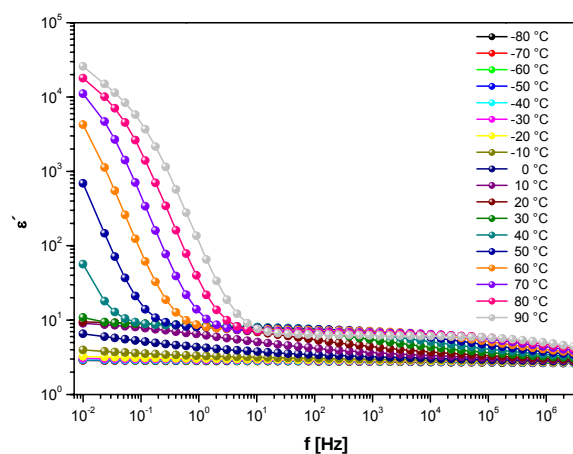
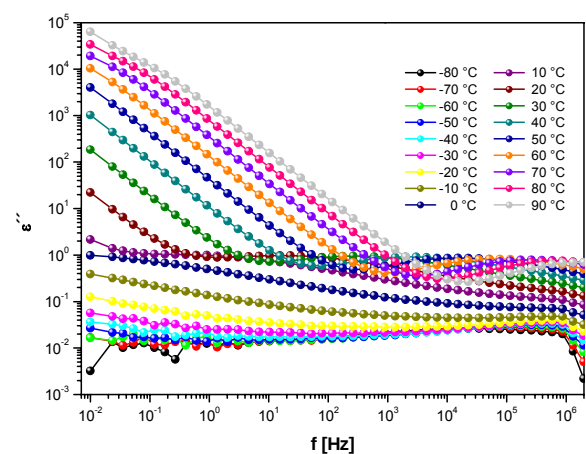
Au-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$

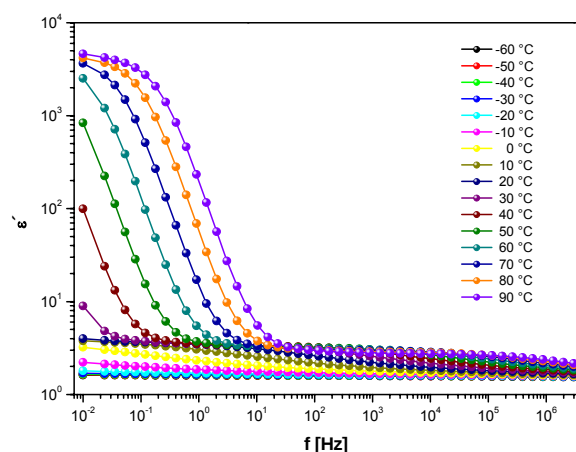
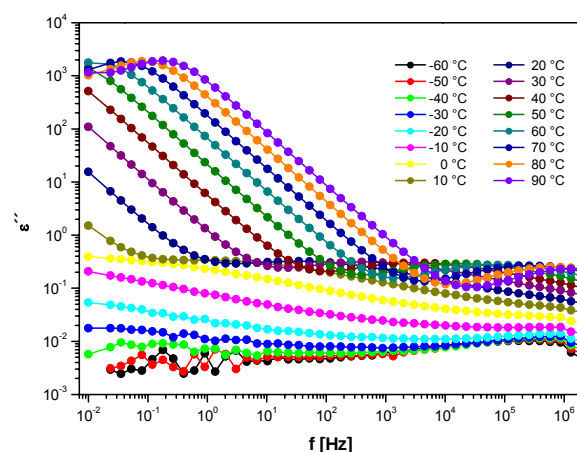
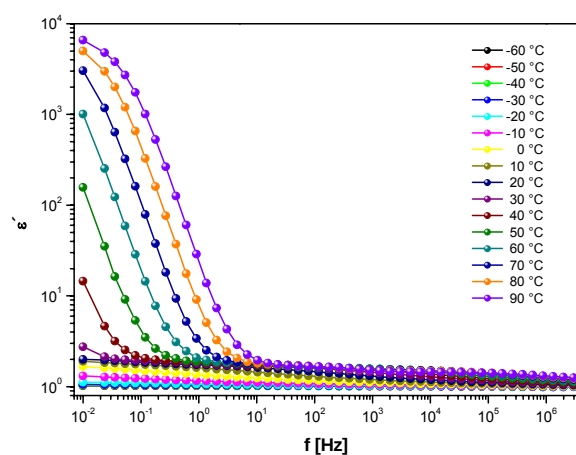
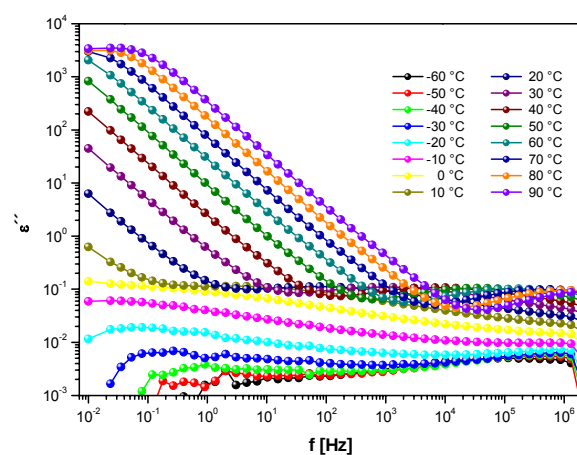
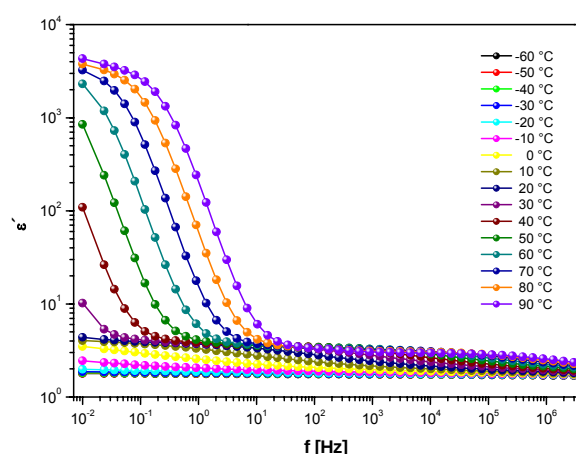
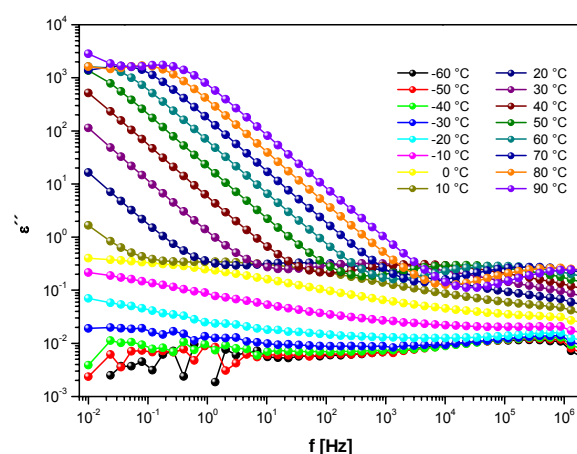


Cu-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$



Cu-Klebung, $250\ \mu\text{m}$ PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$

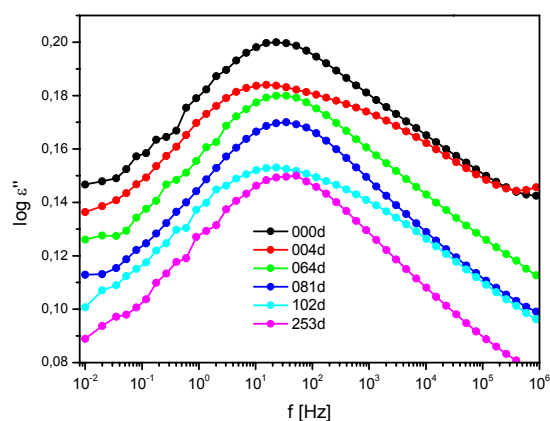

Al-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$

Al-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$

Au-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$

Au-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$

Cu-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$

Cu-Klebung, 25 μm PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$

Al-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$ Al-Klebung, 5 μm PU, NV, NV: $\varepsilon''(f, T)$ Au-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$ Au-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$ Cu-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon'(f, T)$ Cu-Klebung, 5 μm PU, NV: $\varepsilon''(f, T)$

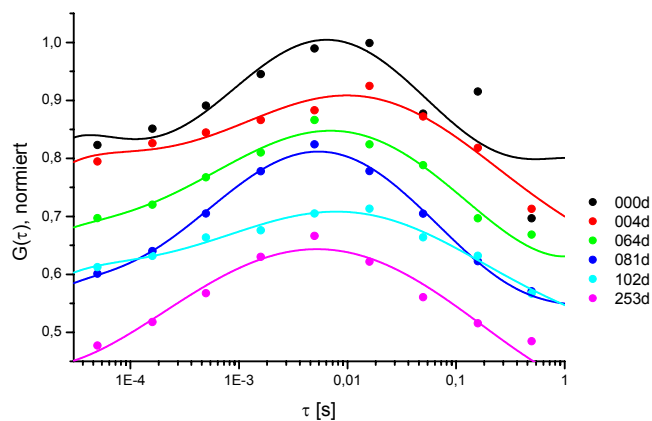
7.14 Relaxationszeitverteilungen dünner nachvernetzter Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung

Gegenüberstellung von $\varepsilon''(f)$ -Spektren und den daraus ermittelten „Relaxationszeitverteilungen“ $G(\tau)$ bei -30 °C für dünne nachvernetzte Epoxid-Schichten ($25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) auf Metallen (Al, Cu) während thermischer und hygrothermischer Alterung bis zu 250 d für das vorhandene Nebenrelaxationsgebiet. Sowohl die $\varepsilon''(f)$ -Spektren als auch die Relaxationszeitverteilungen $G(\tau)$ sind vertikal gegeneinander verschoben.

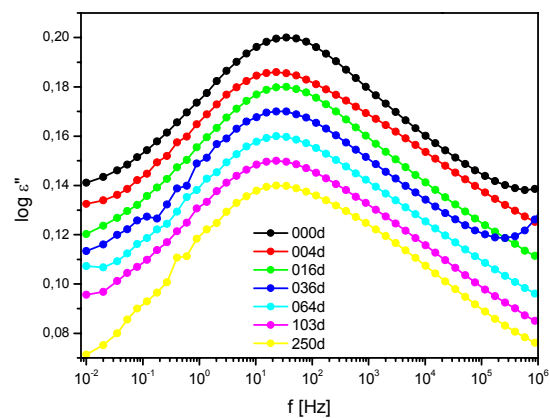
7.14.1 Thermische Alterung



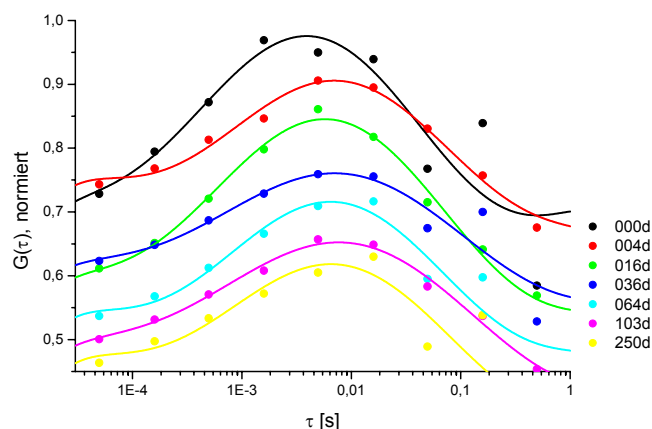
25 μm EP auf Al, thermische Alterung: $\varepsilon''(f)$



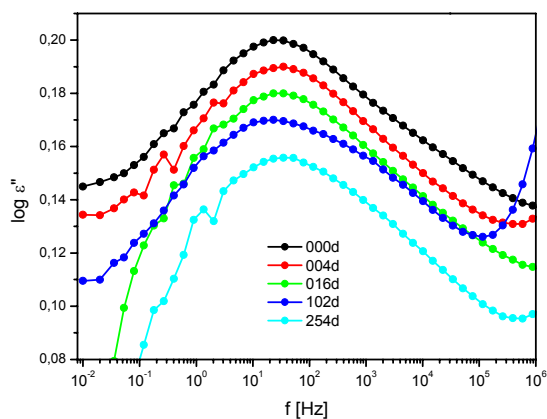
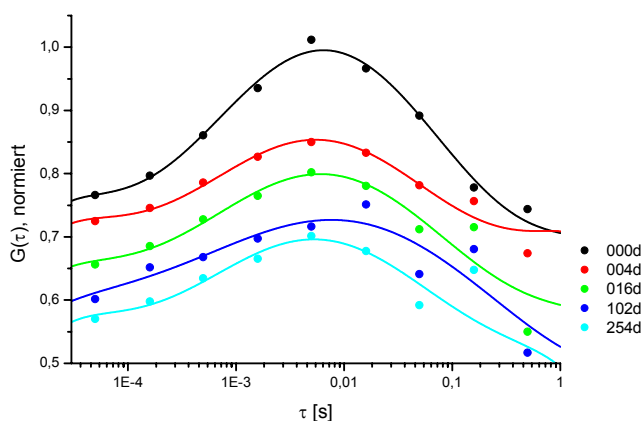
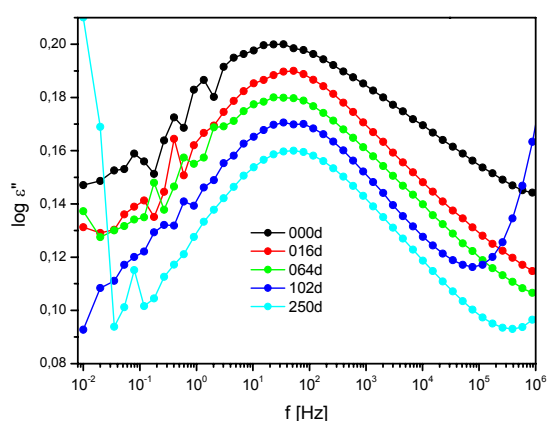
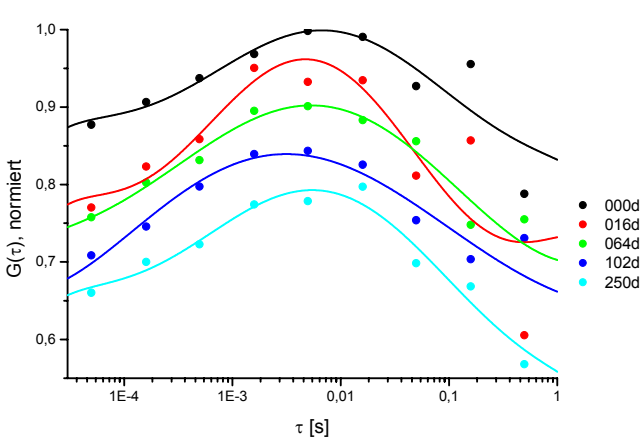
25 μm EP auf Al, thermische Alterung: $G(\tau)$



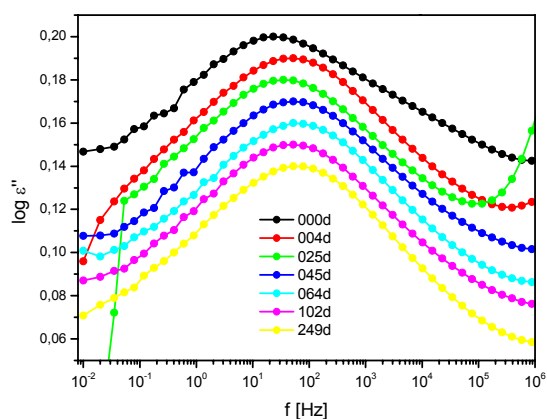
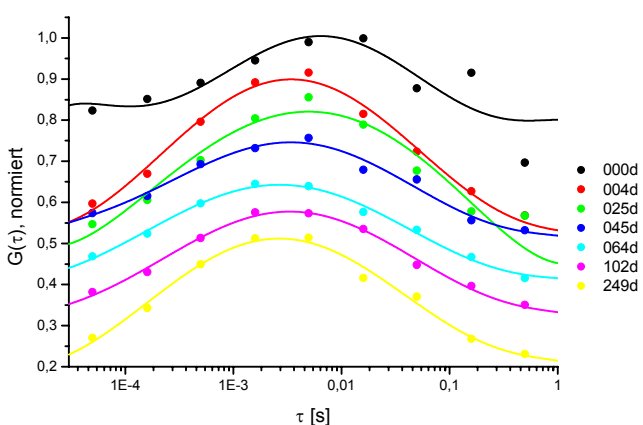
25 μm EP auf Cu, thermische Alterung: $\varepsilon''(f)$

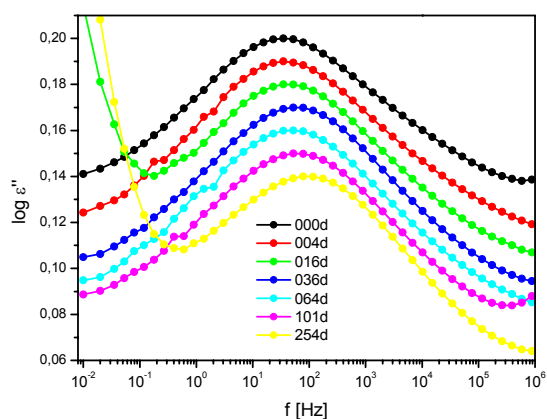


25 μm EP auf Cu, thermische Alterung: $G(\tau)$

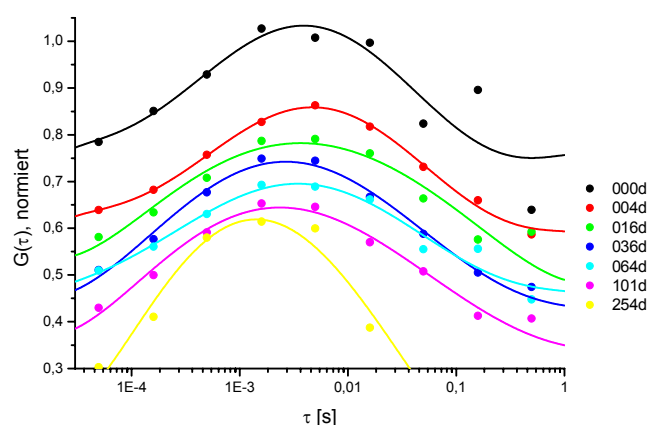
5 μm EP auf Al, thermische Alterung: $\varepsilon''(f)$ 5 μm EP auf Al, thermische Alterung: $G(\tau)$ 5 μm EP auf Cu, thermische Alterung: $\varepsilon''(f)$ 5 μm EP auf Cu, thermische Alterung: $G(\tau)$

7.14.2 Hygrothermische Alterung

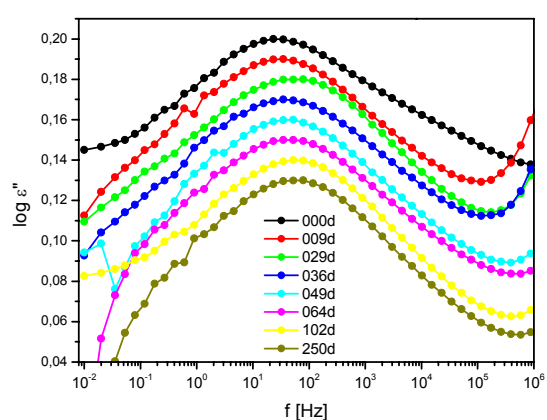
25 μm EP auf Al, hygrothermische Alterung:
 $\varepsilon''(f)$ 25 μm EP auf Al, hygrothermische Alterung: $G(\tau)$



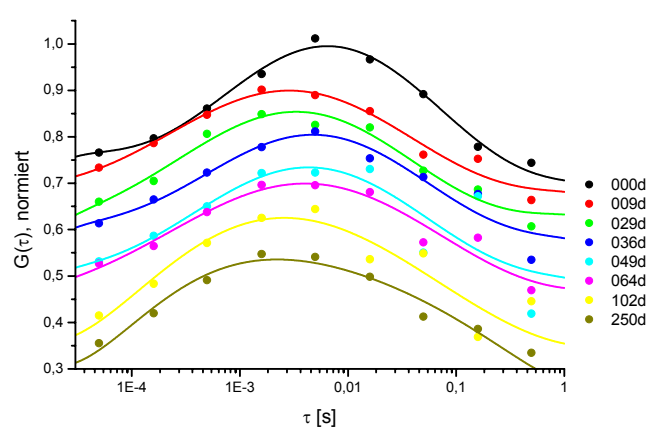
25 μm EP auf Cu, hydrothermische Alterung: $\varepsilon''(f)$



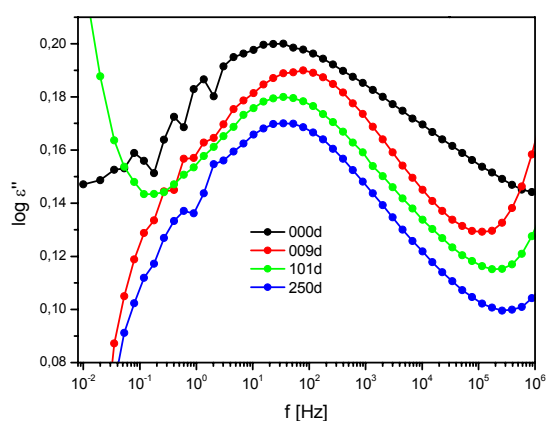
25 μm EP auf Cu, hydrothermische Alterung: $G(\tau)$



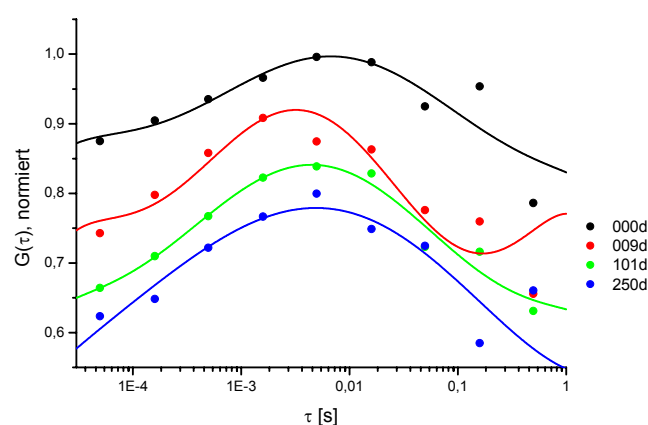
5 μm EP auf Al, hydrothermische Alterung: $\varepsilon''(f)$



5 μm EP auf Al, hydrothermische Alterung: $G(\tau)$



5 μm EP auf Cu, hydrothermische Alterung: $\varepsilon''(f)$

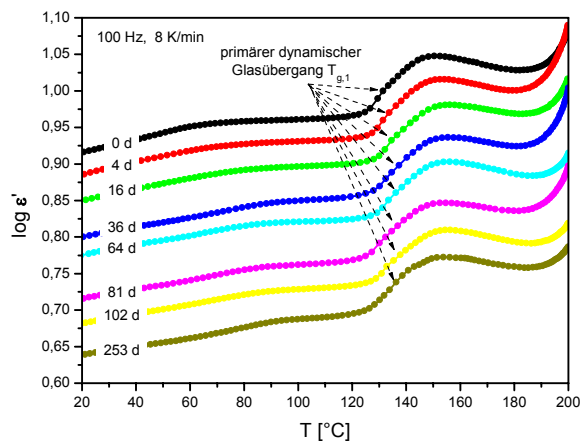


5 μm EP auf Cu, hydrothermische Alterung: $G(\tau)$

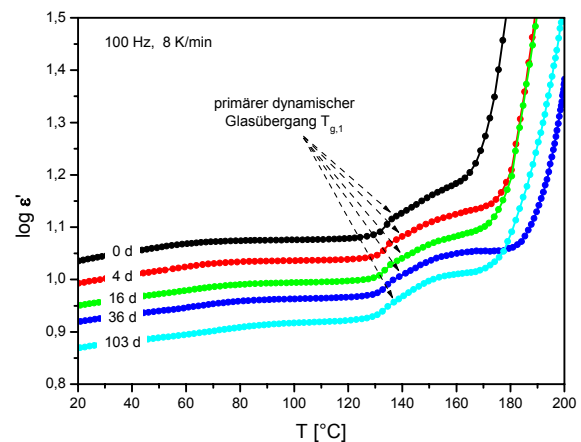
7.15 DES-Aufheizkurven von dünnen nachvernetzten Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung

Zusammenstellung der dielektrischen Spektren $\varepsilon'(T)|_{f=100\text{ Hz}}$ für dünne nachvernetzte Epoxid-Schichten ($25\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$) auf Metallen (Al und Cu) während thermischer und hygrothermischer Alterung. Die $\varepsilon'(T)$ -Spektren in den Abbildungen sind vertikal gegeneinander verschoben und zeigen den primären dynamischen Glasübergang (T_{g1}) sowie den sekundären dynamischen Glasübergang (T_{g2}) bei 100 Hz.

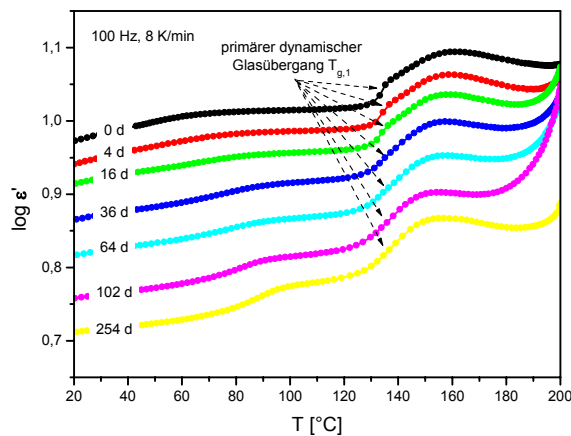
7.15.1 Primärer Glasübergang während thermischer Alterung



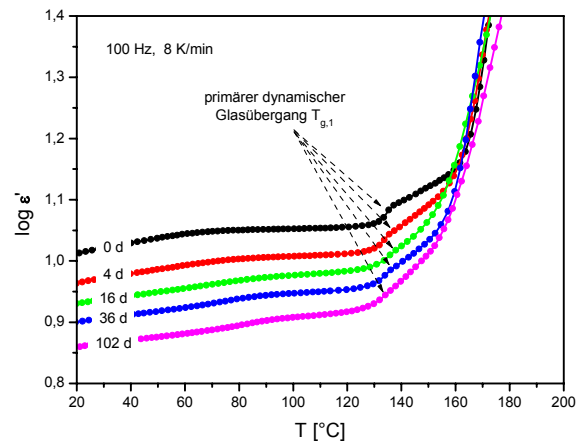
25 μm EP auf Al, thermische Alterung, (T_{g1})



25 μm EP auf Cu, thermische Alterung, (T_{g1})

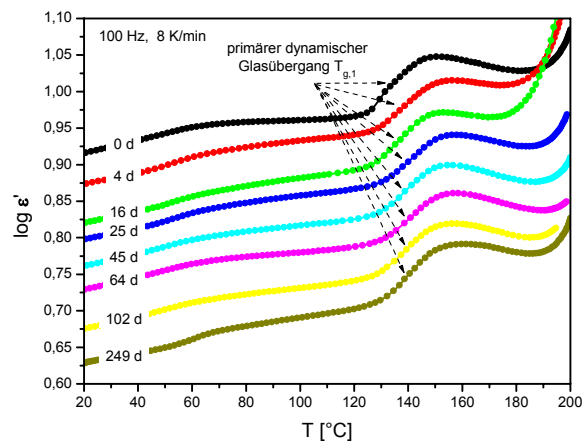


5 μm EP auf Al, thermische Alterung, (T_{g1})

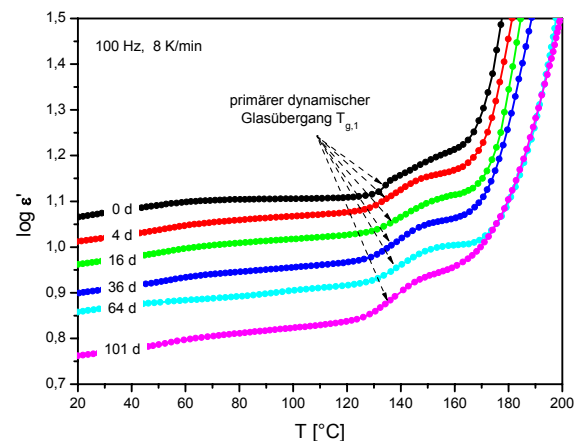


5 μm EP auf Cu, thermische Alterung, (T_{g1})

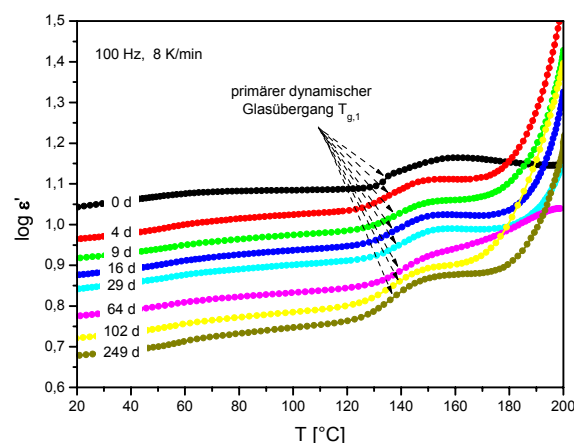
7.15.2 Primärer Glasübergang während hygrothermischer Alterung



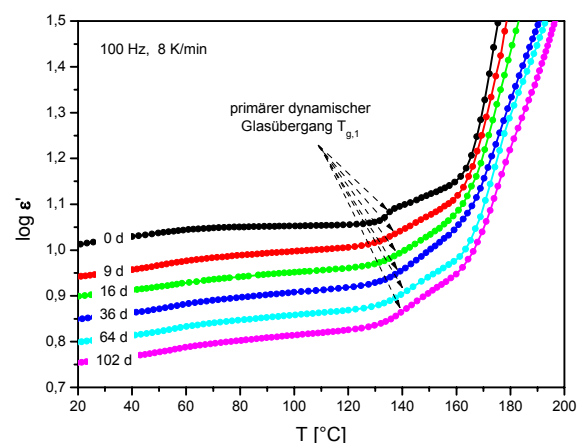
25 µm EP auf Al, hygrothermische Alterung, (T_{g1})



25 µm EP auf Cu, hygrothermische Alterung, (T_{g1})

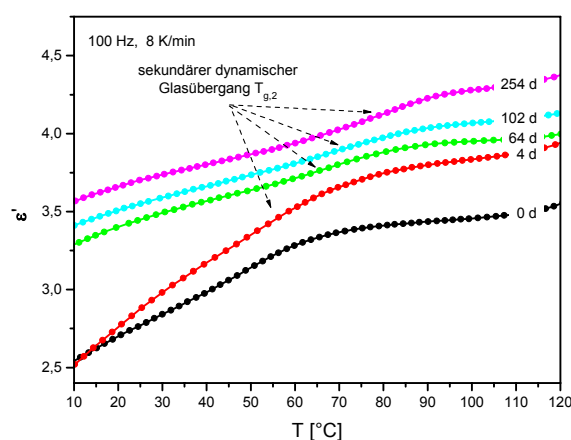


5 µm EP auf Al, hygrothermische Alterung, (T_{g1})

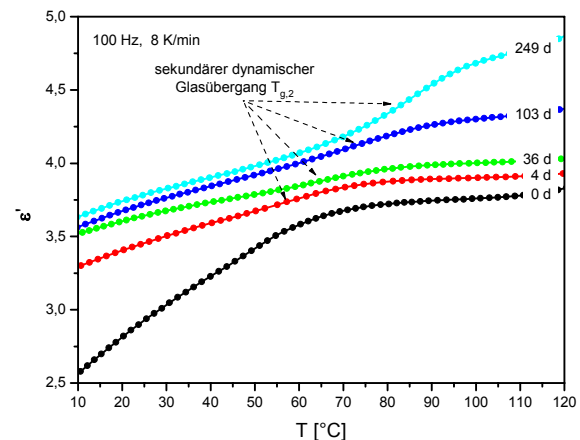


5 µm EP auf Cu, hygrothermische Alterung, (T_{g1})

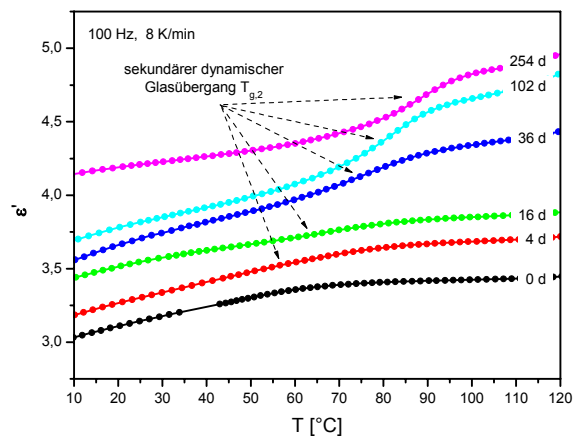
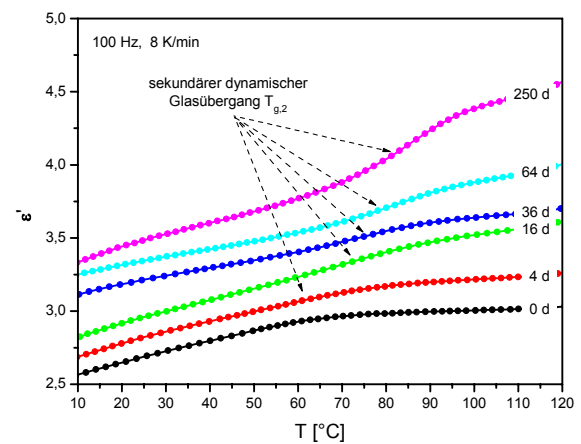
7.15.3 Sekundärer Glasübergang während thermischer Alterung



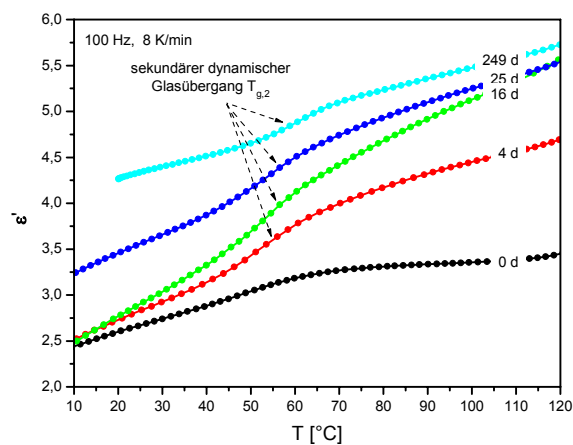
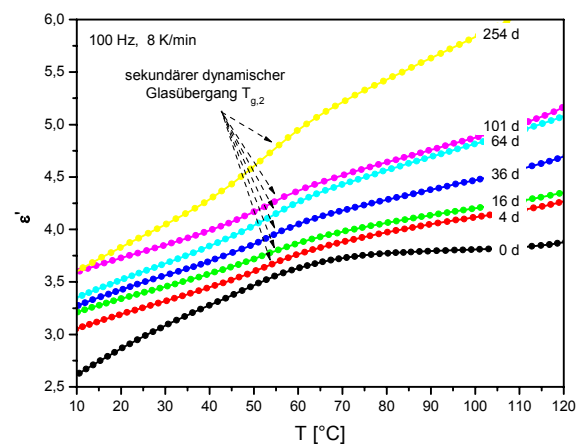
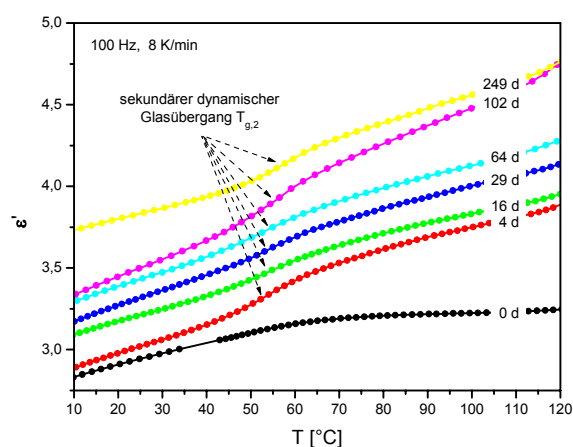
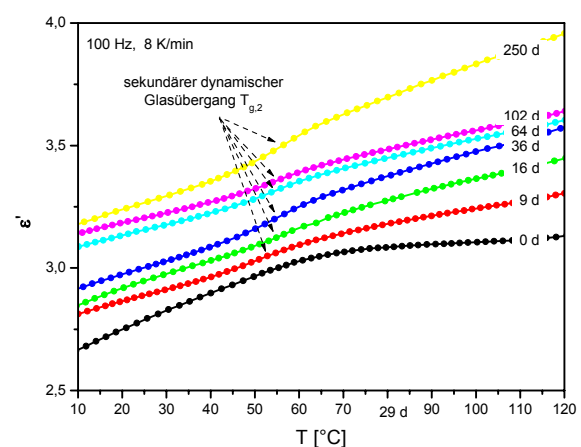
25 µm EP auf Al, thermische Alterung, (T_{g2})



25 µm EP auf Cu, thermische Alterung, (T_{g2})


5 µm EP auf Al, thermische Alterung, (T_{g2})

5 µm EP auf Cu, thermische Alterung, (T_{g2})

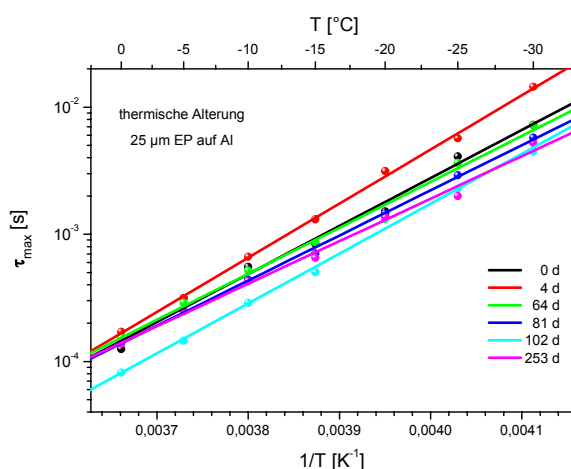
7.15.4 Sekundärer Glasübergang während hygrothermischer Alterung


25 µm EP auf Al, hygrothermische Alterung, (T_{g2})

25 µm EP auf Cu, hygrothermische Alterung, (T_{g2})

5 µm EP auf Al, hygrothermische Alterung, (T_{g2})

5 µm EP auf Cu, hygrothermische Alterung, (T_{g2})

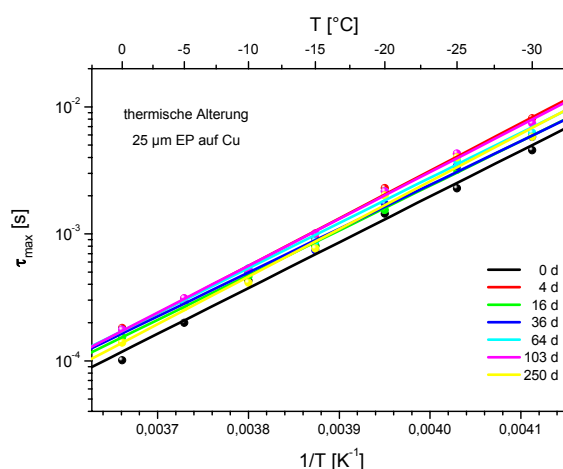
7.16 Arrhenius-Plots der Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung

Nachfolgende Abbildungen geben die temperaturabhängige Verschiebung des Maximums $\tau_{\max}$ der Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$ des Nebenrelaxationsgebietes im nachvernetzten Epoxid während der thermischen und hygrothermischen Alterung in Abhängigkeit vom Substratmaterial (Al, Cu) und der Epoxidschichtdicke ($25\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$) wieder. Die zugehörigen Relaxationszeitverteilungen $G(\tau)$ sind in Anhang 7.17 zusammengestellt.

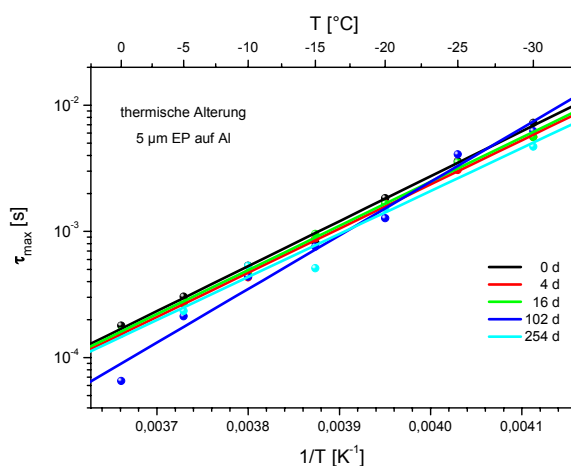
7.16.1 Thermische Alterung



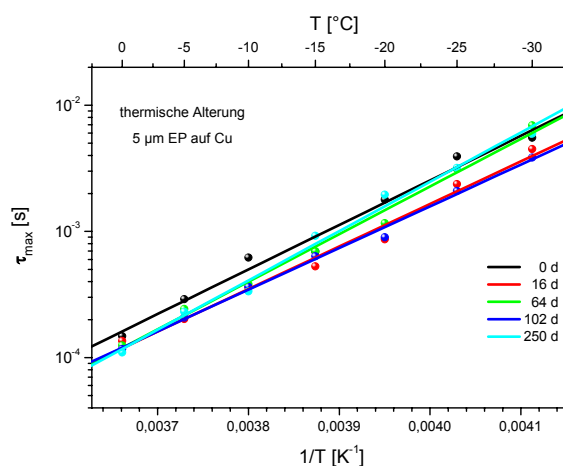
25 μm EP auf Al, thermische Alterung, $\tau_{\max}(1/T)$



25 μm EP auf Cu, thermische Alterung, $\tau_{\max}(1/T)$

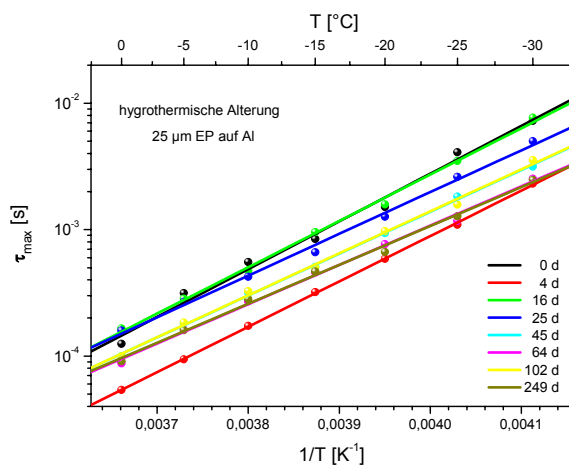


5 μm EP auf Al, thermische Alterung, $\tau_{\max}(1/T)$

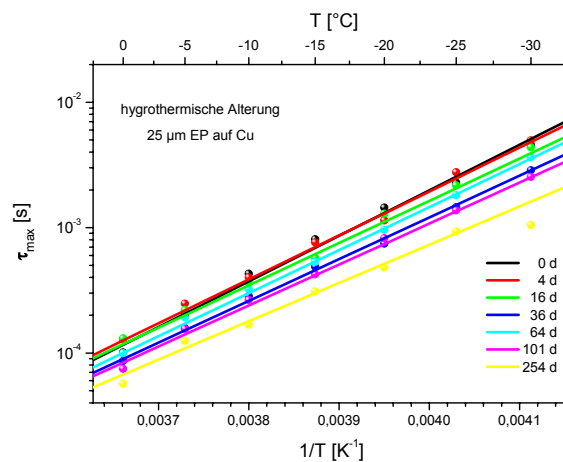


5 μm EP auf Cu, thermische Alterung, $\tau_{\max}(1/T)$

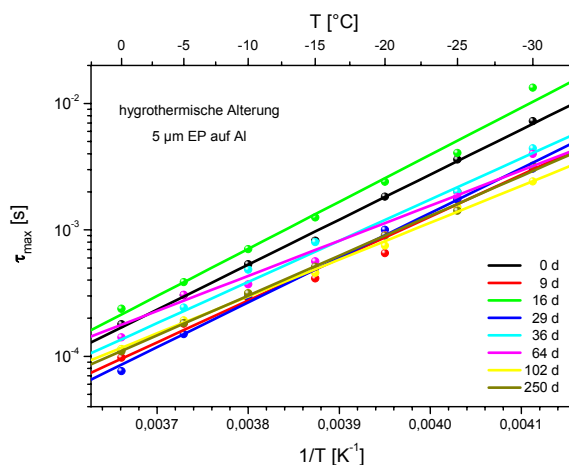
7.16.2 Hygrothermische Alterung



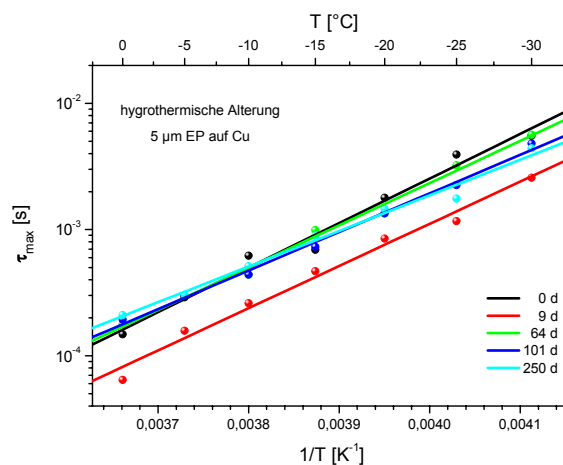
25 μm EP auf Al, hygrothermische Alterung,
 $\tau_{\max}(1/T)$



25 μm EP auf Cu, hygrothermische Alterung,
 $\tau_{\max}(1/T)$



5 μm EP auf Al, hygrothermische Alterung,
 $\tau_{\max}(1/T)$

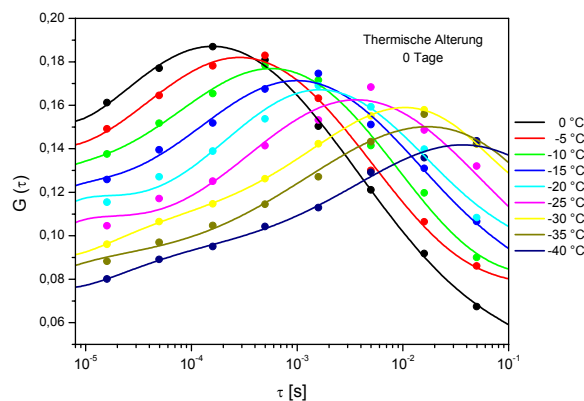


5 μm EP auf Cu, hygrothermische Alterung,
 $\tau_{\max}(1/T)$

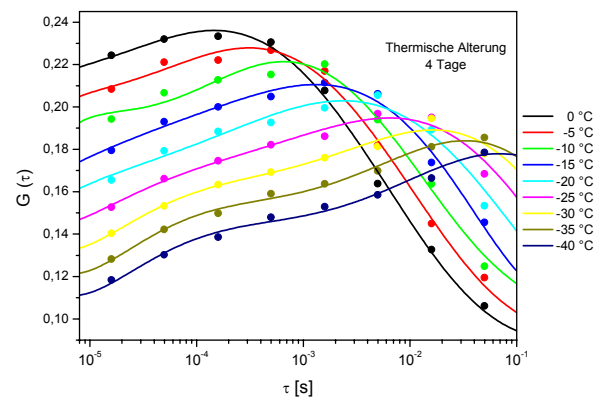
7.17 Relaxationszeitverteilungen $G(\tau)$ der Epoxidschichten auf Metallen während der Alterung

Nachfolgende Abbildungen geben die temperaturabhängige Relaxationszeitverteilung $G(\tau)|_{T = \text{const}}$ im nachvernetzten Epoxid in Abhängigkeit vom Substratmaterial (Al, Cu) und der Epoxidschichtdicke ($25 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$) zu bestimmten Zeitpunkten der thermischen und hygrothermischen Alterung wieder.

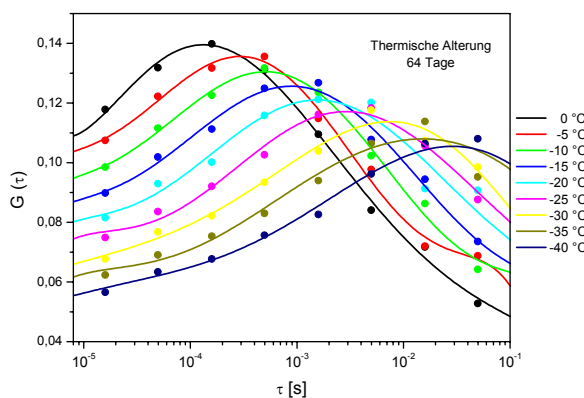
7.17.1 Thermische Alterung



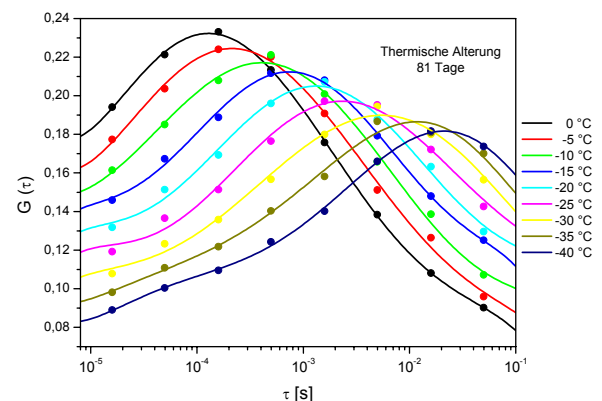
25 μm EP auf Al, thermisch 0 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$



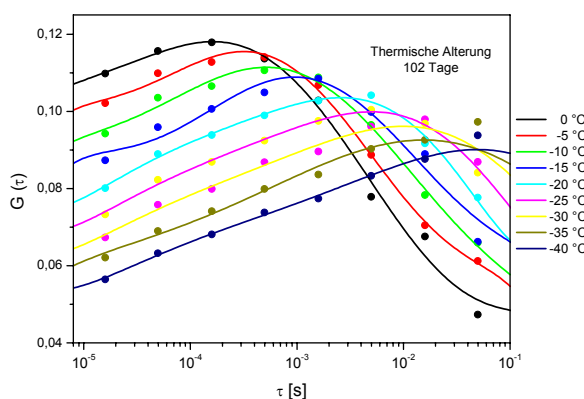
25 μm EP auf Al, thermisch 4 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$



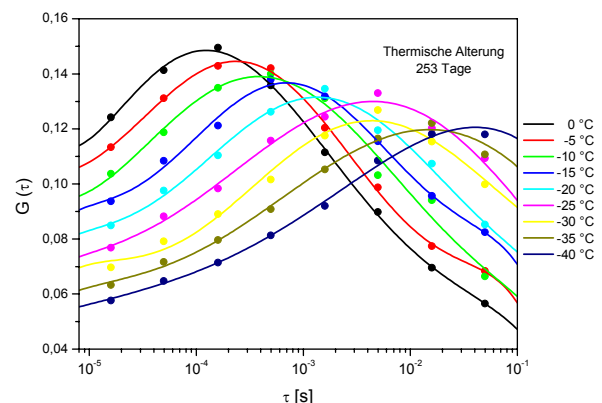
25 μm EP auf Al, thermisch 64 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$



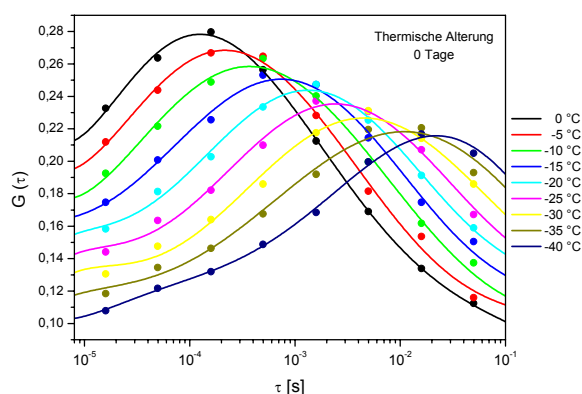
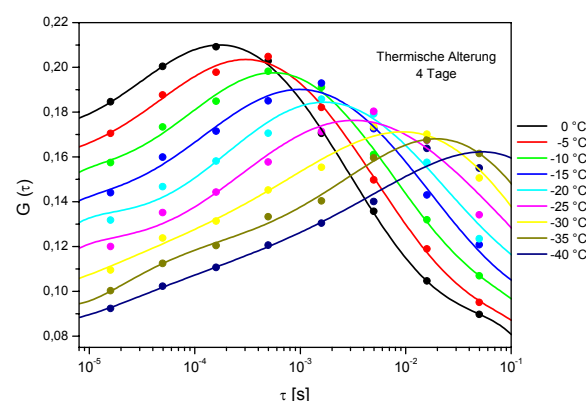
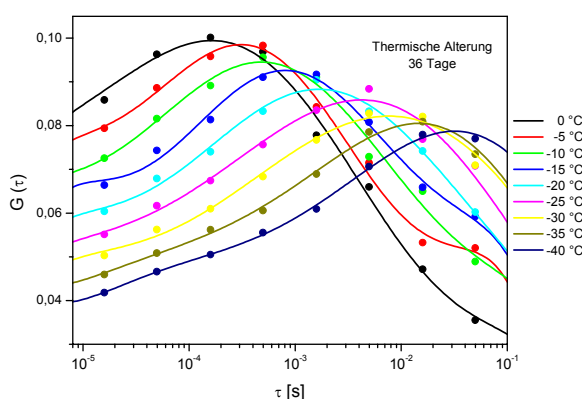
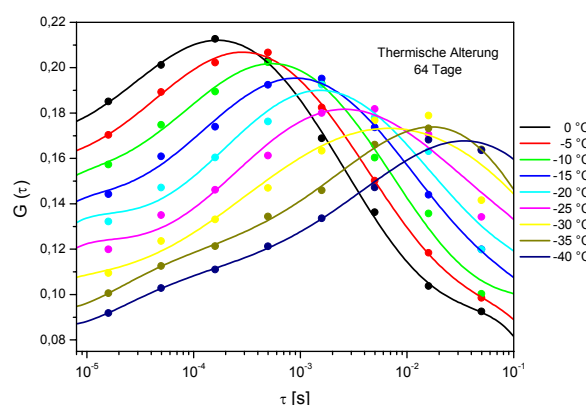
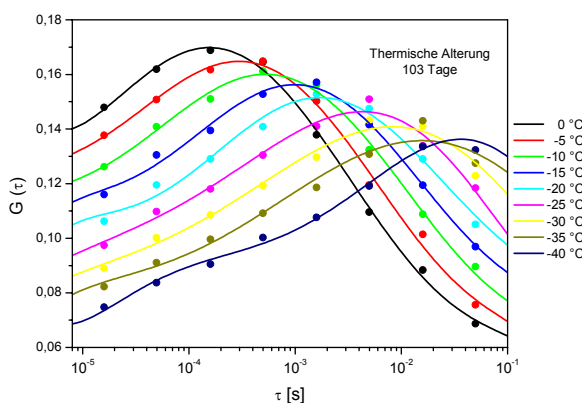
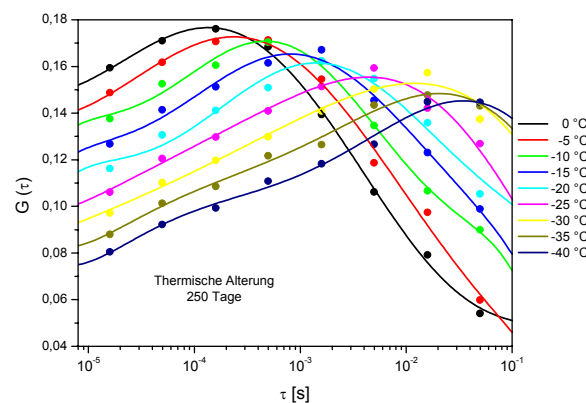
25 μm EP auf Al, thermisch 81 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$

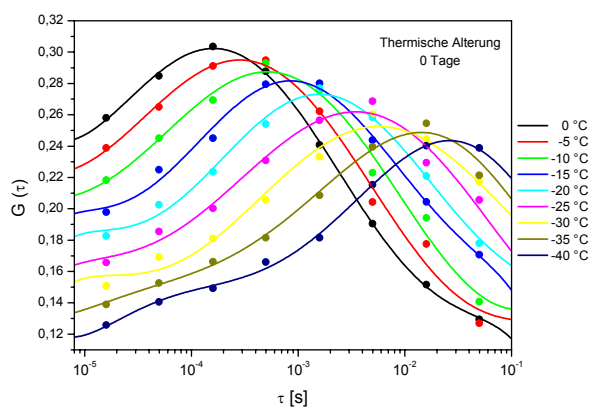
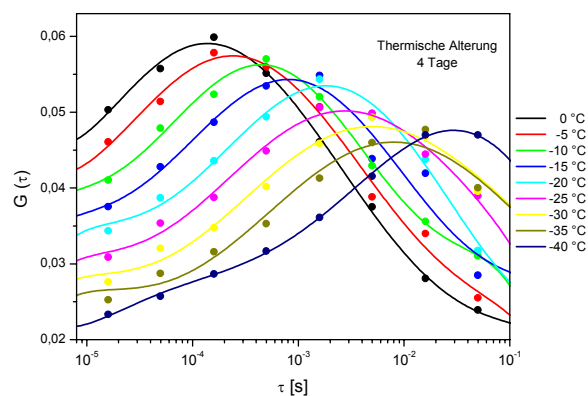
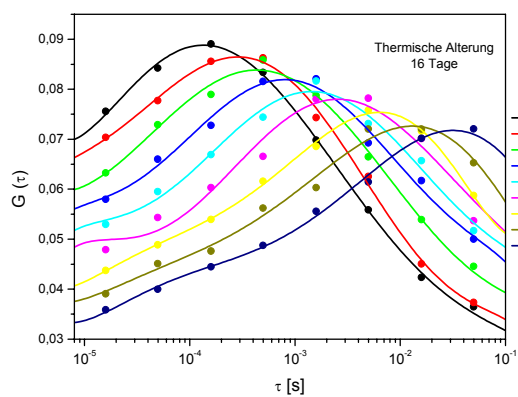
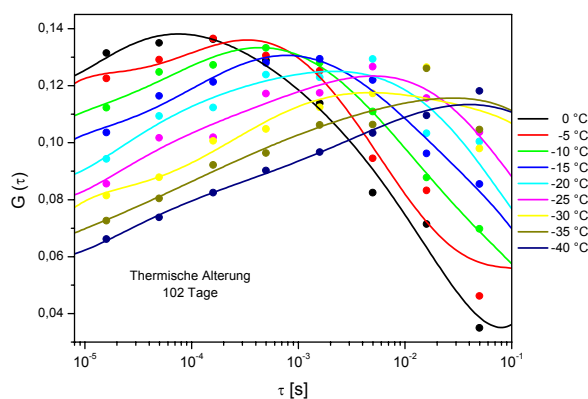
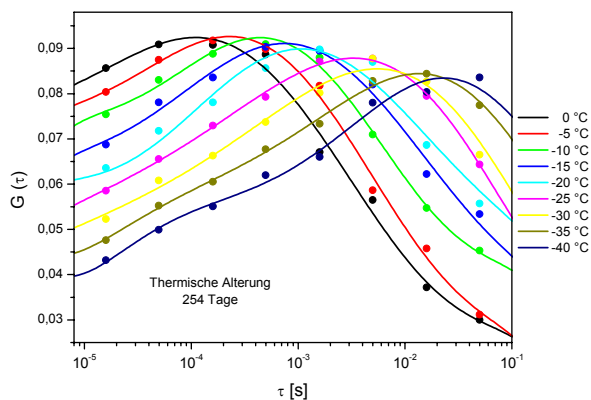


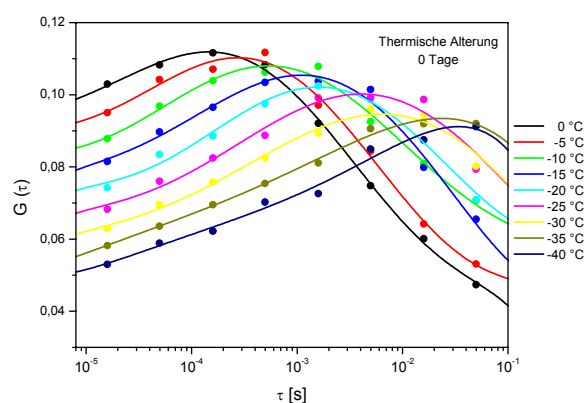
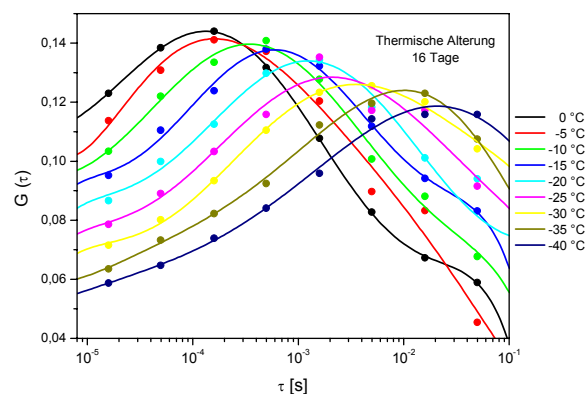
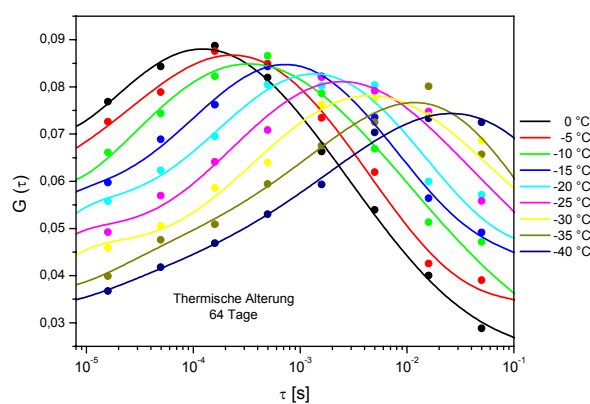
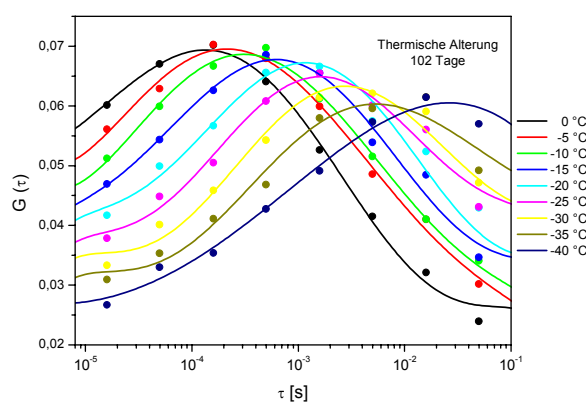
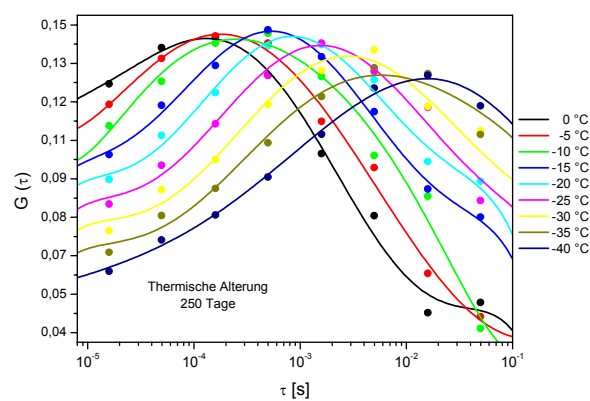
25 μm EP auf Al, thermisch 102 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$



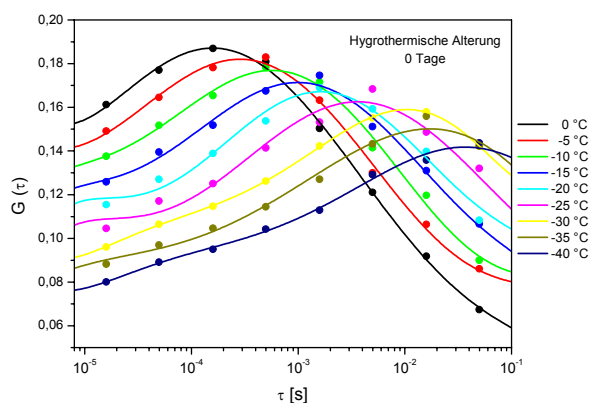
25 μm EP auf Al, thermisch 253 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$

25 μm EP auf Cu, thermisch 0 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, thermisch 4 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, thermisch 36 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, thermisch 64 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, thermisch 103 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, thermisch 250 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$

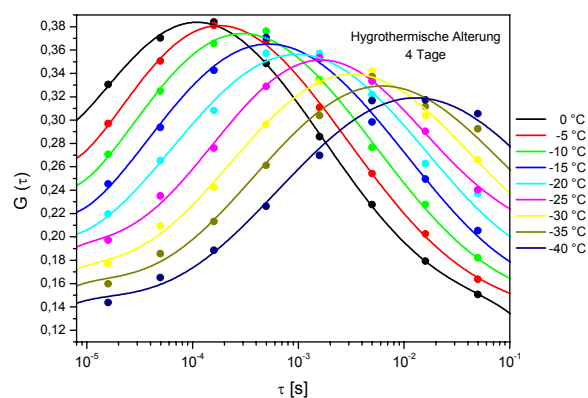
5 μm EP auf Al, thermisch 0 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, thermisch 4 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, thermisch 16 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, thermisch 102 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, thermisch 254 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$

5 μm EP auf Cu, thermisch 0 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Cu, thermisch 16 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Cu, thermisch 64 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Cu, thermisch 102 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Cu, thermisch 250 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$

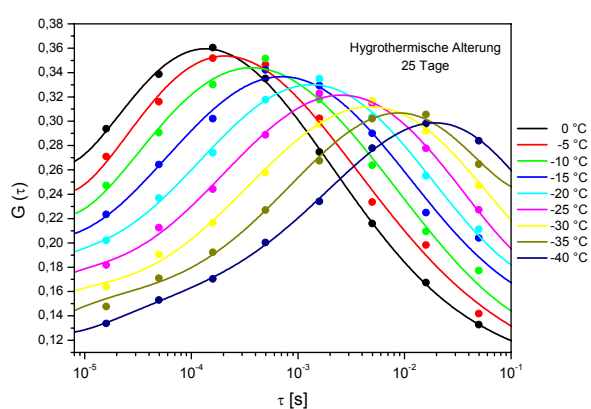
7.17.2 Hygrothermische Alterung



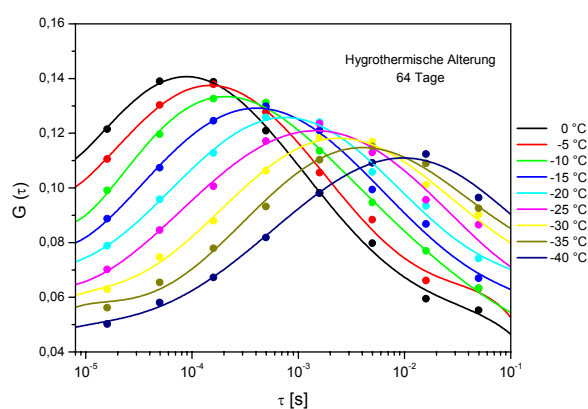
25 μm EP auf Al, hygrothermisch 0 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



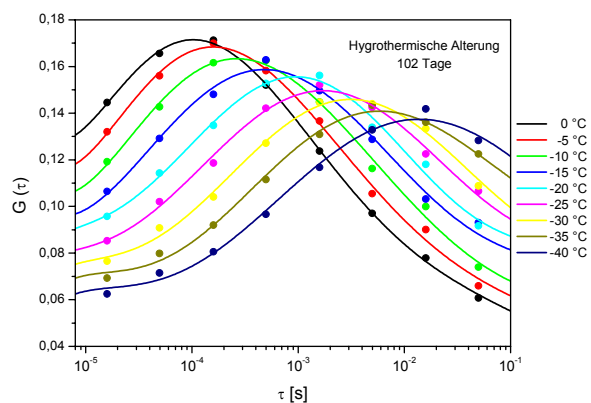
25 μm EP auf Al, hygrothermisch 4 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



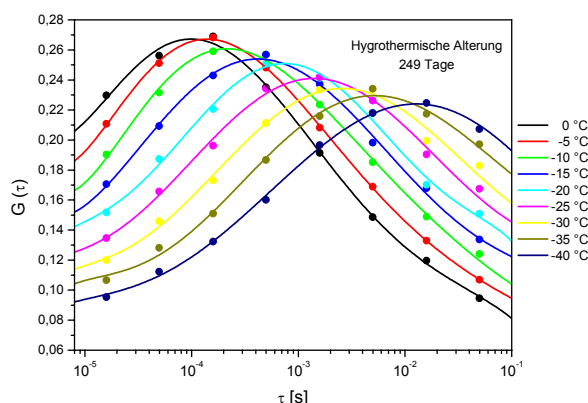
25 μm EP auf Al, hygrothermisch 25 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



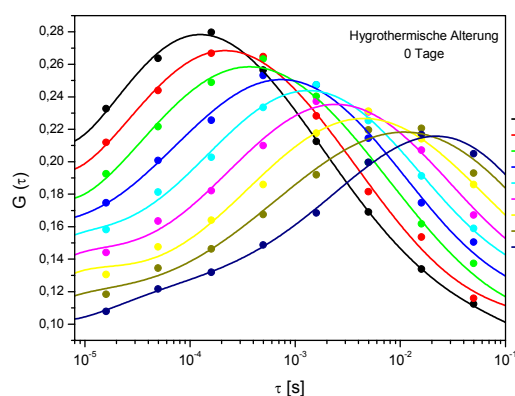
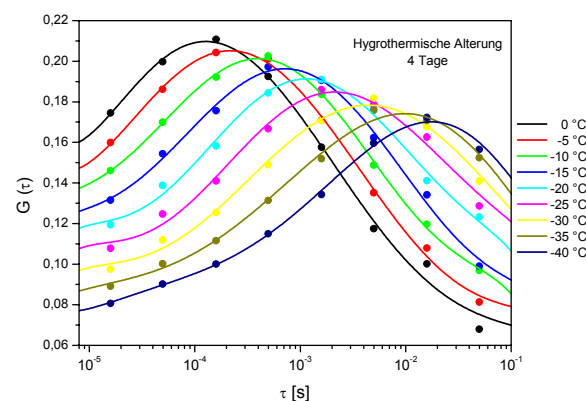
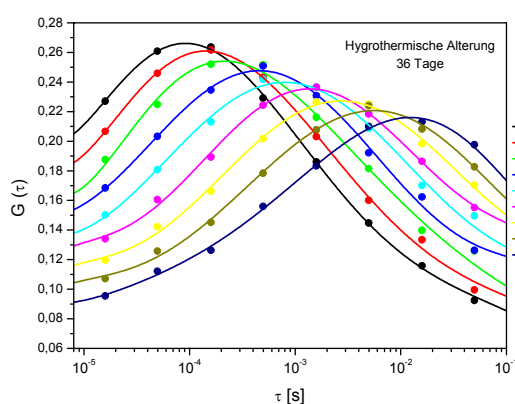
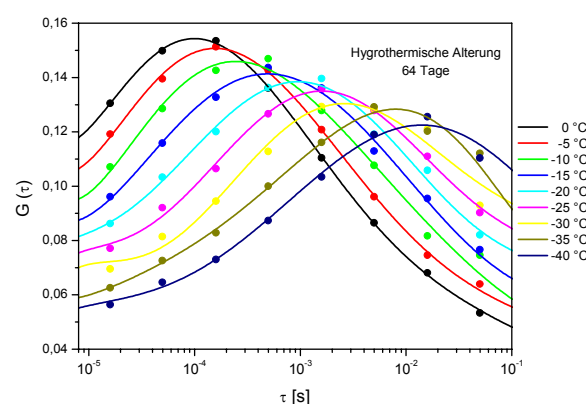
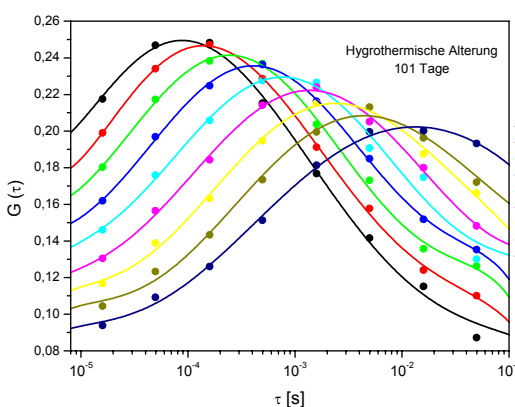
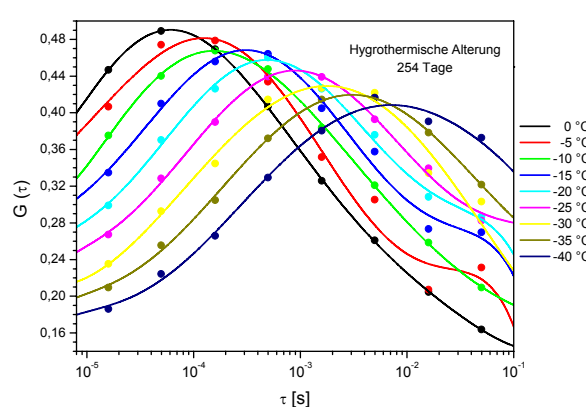
25 μm EP auf Al, hygrothermisch 64 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$

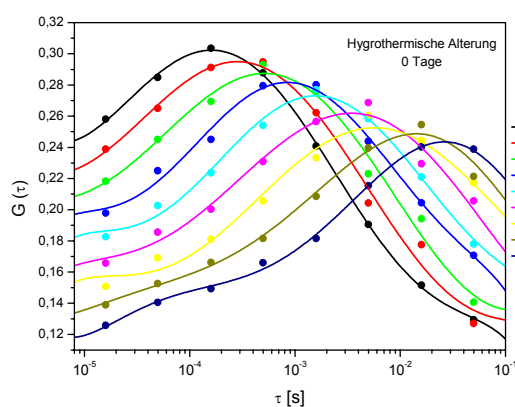
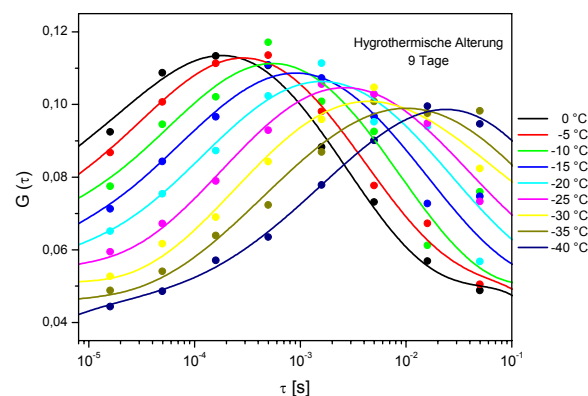
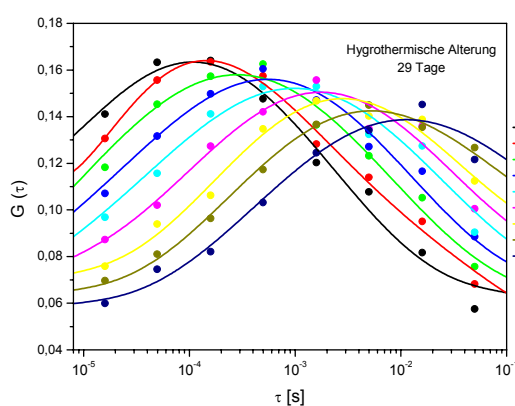
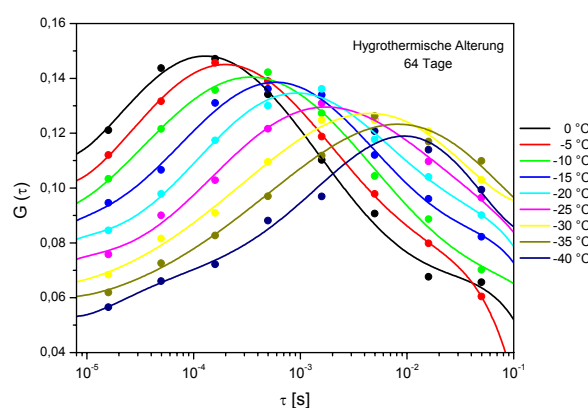
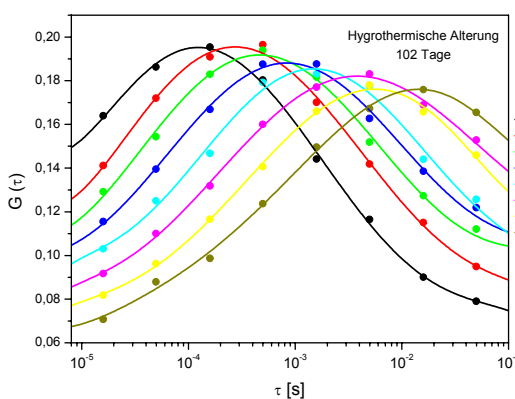
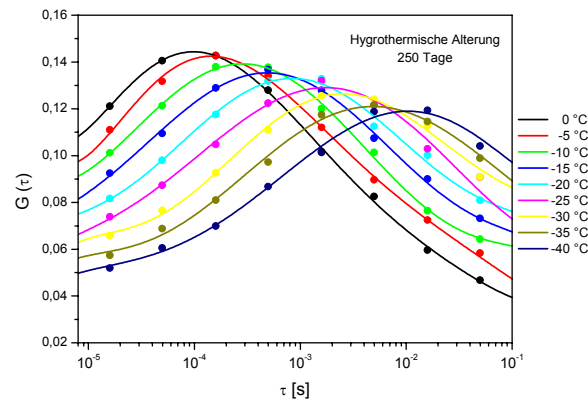


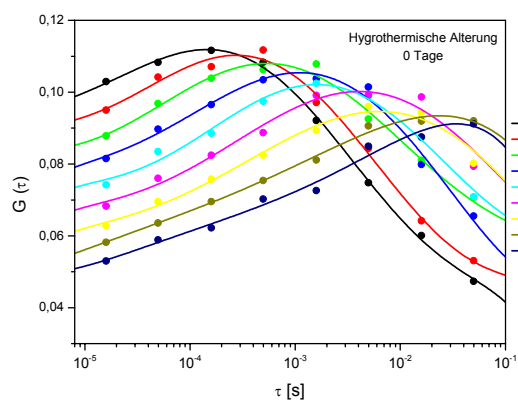
25 μm EP auf Al, hygrothermisch 102 d,
 $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



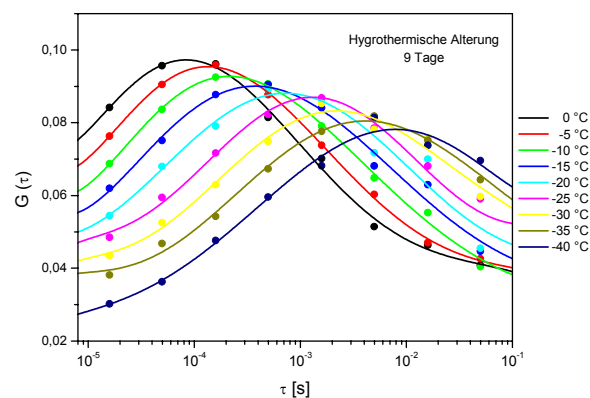
25 μm EP auf Al, hygrothermisch 249 d,
 $G(\tau)|_{T=\text{const}}$

25 μm EP auf Cu, hygrothermisch 0 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, hygrothermisch 4 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, hygrothermisch 36 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, hygrothermisch 64 d, $G(\tau)|_{T = \text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, hygrothermisch 101 d,
 $G(\tau)|_{T = \text{const}}$ 25 μm EP auf Cu, hygrothermisch 254 d,
 $G(\tau)|_{T = \text{const}}$

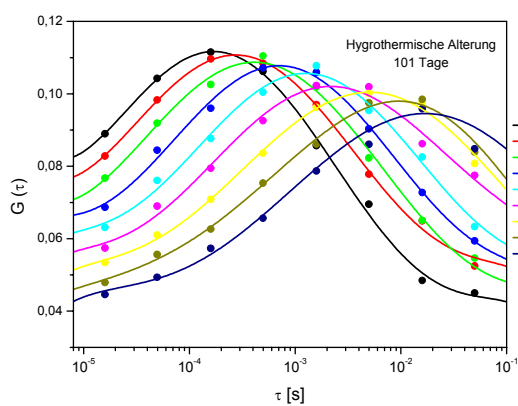
5 μm EP auf Al, hygrothermisch 0 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, hygrothermisch 9 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, hygrothermisch 29 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, hygrothermisch 64 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, hygrothermisch 102 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$ 5 μm EP auf Al, hygrothermisch 250 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



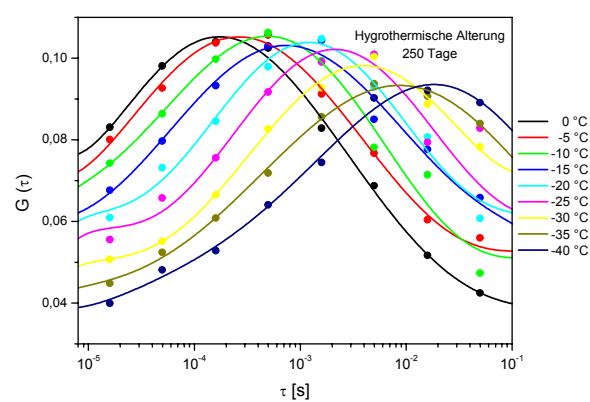
5 μm EP auf Cu, hygrothermisch 0 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



5 μm EP auf Cu, hygrothermisch 9 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



5 μm EP auf Cu, hygrothermisch 101 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$



5 μm EP auf Cu, hygrothermisch 250 d, $G(\tau)|_{T=\text{const}}$

8 Literatur

- [1] McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G.:
Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids,
John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, (1967)
- [2] Hedvig, P.:
Dielectric Spectroscopy of Polymers,
Akadémiai Kiadó, Budapest, Bristol, (1977),
ISBN 0-85274-247-9
- [3] Jonscher, A.:
Dielectric Relaxation in Solids,
Chelsea Dielectrics Press, London, (1983)
- [4] Kremer, F. and Schönhals, A.:
Broadband Dielectric Spectroscopy,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003),
ISBN 3-540-43407-0
- [5] Kremer, F. and Kirst, U.:
Breitbandige dielektrische Meßtechnik,
Kapitel 4.2, S. 379-383 in: Haarer, D. and Spiess, H. W. (Eds.):
Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper,
Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1995), ISBN 3798510245
- [6] Kremer, F. and Schönhals, A.:
Measurement Systems in the Time Domain from 10^{-6} Hz to 10^{10} Hz,
Kap. 2.3, S. 48-51 in: Kremer, F. and Schönhals, A. (Eds.):
Broadband Dielectric Spectroscopy,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003),
ISBN 3-540-43407-0
- [7] Kremer, F. and Kirst, U.:
Dielektrische Spektroskopie,
Kapitel 4, S. 365-389 in: Haarer, D. and Spiess, H. W. (Eds.):
Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper,
Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1995), ISBN 3798510245
- [8] Fischer, M.; Schmid, R.; Wegner, G.:
Elektrische Eigenschaften, Kapitel 5.3, S. 384-440 in:
Batzer, H. (Ed.): Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)
- [9] Blythe, A. R.:
Electrical properties of polymers,
Cambridge University Press, (1979)
- [10] Wagner, K. W.:
Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund
Maxwellscher Vorstellungen,
Archiv für Elektrotechnik, (1914), Vol. 2 - No. 9, pp. 371-387

- [11] Srivastava, K. K.; Kumar, A.; Goyal, D. R.:
Critical analysis of Maxwell-Wagner losses in a heterogeneous dielectric system,
Indian Journal of Pure & Applied Physics, (1978), Vol. 16, pp. 10-13
- [12] Sillars, R. W.:
J. Inst. Elect. Eng., (1937), Vol. 80, pp. 378
- [13] McCafferty, E.:
Temperature dependence of dielectric loss in distinguishing between Maxwell-
Wagner and Debye processes in adsorbed layers,
Journal of Physical Chemistry, (1978), Vol. 82 - No. 18, pp. 2044-2048
- [14] Martinez, G. and Sancho, M.:
Disperse systems permittivity and Maxwell-Wagner's formula,
Journal of Electrostatics, (1989), Vol. 22, pp. 319-328
- [15] Jonscher, A. K.:
Maxwell-Wagner effect and strong low-frequency dispersion,
Annual Report, IEEE 1983 Conference on Electrical insulation and Dielectric
Phenomena, (1983), pp. 479-485
- [16] Koike, T.:
Viscoelastic Behavior of Epoxy Resins before Crosslinking,
Advances in Polymer Science, (1999), Vol. 148, pp. 139-188
- [17] Boettger, H. and Bryksin, V.:
Hopping conduction in solids,
Akademie, Berlin, (1985)
- [18] Schönhals, A. and Kremer, F.:
Fluctuations of Mobile Charge Carriers, Kapitel 3.3, S. 81-87 in:
Kremer, F. and Schönhals, A. (Eds.): *Broadband Dielectric Spectroscopy*,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003), ISBN 3-540-43407-0
- [19] Mott, N. F. and Gurney, R. W.:
Electronic Processes in Ionic Crystals,
Clarendon Press, Oxford, (1948)
- [20] Owen, J.:
Ionic Conductivity, Kapitel 21, S. 669-686 in:
Allen Bevington: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2,
Polymer Properties, (1989)
- [21] Bockris, J. O'M. and Reddy, A. K. N.:
Modern Electrochemistry,
Macdonald, London, (1970)
- [22] Fulcher, G. S.:
J. Am. Ceram. Soc., (1923), Vol. 8, pp. 339
- [23] Strobl, G. R.:
Mechanical and Dielectric Response, Kapitel 5, S. 191-256 in:
Strobl, G. R. (Ed.): *The Physics of Polymers*, Vol. 2,
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1997)

- [24] Tammann, G. and Hesse, W.:
Z. Anorg. Allg. Chem., (1926), Vol. 156, pp. 245
- [25] Vogel, H.:
Phys. Z., (1921), Vol. 22, pp.645
- [26] Cohen, M. H. and Turnbull, D.:
J. Chem. Phys., (1959), Vol. 31, pp. 1164
- [27] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.:
Journal of American Chemical Society, (1955), Vol. 77, pp. 3701
- [28] Koike, T. and Tanaka, R.:
Dielectric Properties above the Glass Transition for a Series of Epoxide Prepolymers,
Journal of Applied Polymer Science, (1991), Vol. 42, pp. 1333-1341
- [29] Johari, G. P.:
Electrical properties of epoxy resins, Kapitel 6, S. 175-205 in:
Ellis, B. (Ed.): Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Vol. 1,
Chapman & Hall, (1993), ISBN 0751400955
- [30] Alig, I. and Jenninger, W.:
Curing Kinetics of Phase Separating Epoxy Thermosets Studied by Dielectric and Calorimetric Investigations: A simple Model for the Complex Dielectric Permittivity,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1998), Vol. 36, pp. 2461-2470
- [31] Alig, I.; Jenninger, W.; Junker, M.; deGraaf, L. A.:
Dielectric Relaxation Spectroscopy During Isothermal Curing of Semi-Interpenetrating Polymer Networks,
Journal of Macromolecular Science - Physics, (1996), Vol. B35 (3&4), pp. 563-577
- [32] Johari, G. P. and Mangion, M. B. M.:
Relaxations in Thermosets. IX. Ionic Conductivity and Gelation of DGEBA-Based Thermosets Cured with Pure and Mixed Amines,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1991), Vol. 29, pp. 1117-1125
- [33] Shepard, S; Day, D.; Wall, A.:
Real time Tg determination during cure through combined WLF modeling and dielectric measurements,
ANTEC (Annual Technical Conference), (1988), pp. 964
- [34] Senturia, D. and Sheppard, F., Jr.:
Dielectric Analysis of Thermoset Cure,
Advances in Polymer Science, (1986), Vol. 80, pp. 1-47
- [35] Eloundou, J. P.; Gérard, J. F.; Pascault, J. P.; Boiteux, G.; Seytre, G.:
Microdielectric study of epoxy-amine systems: Gelation and relationship between conductivity and kinetics,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, (1998), Vol. 263, pp. 57-70

- [36] Adamec, V.:
Electrical properties of an epoxy resin during and after curing,
Journal of Polymer Science: Part A-1, (1972), Vol. 10, pp. 1277-1295
- [37] Adamec, V. and Calderwood, J. H.:
Electrode polarization in polymeric dielectrics,
IEEE Transactions on Electrical Insulation, (1989), Vol. 24 - No. 2, pp. 205-214
- [38] Fricke, H.:
Phys. Rev., (1924), Vol. 24, pp. 575
- [39] Fricke, H.:
Phys. Rev., (1925), Vol. 26, pp. 678
- [40] Fricke, H.:
Philos. Mag., (1932), Vol. 14, pp. 310
- [41] Kremer, F. and Schönhals, A.:
Analysis of Dielectric Spectra, Kapitel 3, S. 59-98 in:
Kremer, F. and Schönhals, A. (Eds.): *Broadband Dielectric Spectroscopy*,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003), ISBN 3-540-43407-0
- [42] Senturia, S. D.; Lee, H. L.; Lewis, T. J.; Day, D. R.:
The role of boundary layer capacitance at blocking electrodes in the
interpretation of dielectric cure data in adhesives,
Journal of Adhesion, (1985), Vol. 18, pp. 73-90
- [43] Warburg, E.:
Ann. Phys, (1901), Vol. 6, pp. 125
- [44] Wübbenhorst, M. and van Turnhout, J.:
Conduction-free dielectric loss $\delta\epsilon/\delta\ln f$ - a powerful tool for the analysis of strong
(ion) conducting dielectric Materials,
Dielectrics Newsletter, (2000) - No. November 2000, pp. 1-3
- [45] Breuer, H.; Fischer, M.; Gysling, H.; Kreibich, U. T.; Meissner, J.; Schmid, R.;
Wegner, G.:
Eigenschaften von Polymeren, Kapitel 5, S. 335-501 in:
Batzer, H. (Ed.): *Polymere Werkstoffe*, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)
- [46] Burchard, W.; Fischer, M.; Kreibich, U. T.; Schmid, R.; Wegner, G.:
Zustände, Übergänge und Umwandlungen, Kapitel 4, S. 211-334 in:
Batzer, H. (Ed.): *Polymere Werkstoffe*, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, (1985)
- [47] Kreibich, U. T.; Lohse, F.; Schmid, R.; Wegner, G.:
Einfluss struktureller Merkmale, Kapitel 6, S. 587-714 in:
Batzer, H. (Ed.): *Polymere Werkstoffe*, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)

- [48] McKenna, G. B.:
Glass Formation and Glassy Behavior, Kapitel 10, S. 311-362 in:
Sir Allen, G. and Bevington, J. C. (Eds.): *Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*, Vol. 2
Polymer Properties, Pergamon Press, (1989), ISBN 0-08-036206 0
- [49] Mijovic, J. and Fitz, B. D.:
Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers,
Novocontrol Application Note Dielectrics, (1993), Vol. 2, pp. 1-22
- [50] Schönhals, A.:
Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems,
Novocontrol Application Note Dielectrics, (2000), Vol. 1, pp. 1-16
- [51] Williams, G.:
Dielectric Properties, Kapitel 18, S. 601-632 in:
Sir Allen, G. and Bevington, J. C. (Eds.): *Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*, Vol. 2:
Polymer Properties, Pergamon Press, (1989), ISBN 0-08-036206-0
- [52] Williams, G.:
Dielectric Properties of Polymers, Kapitel 11, S. 471-528 in:
Cahn, R. W., Haasen, P., and Kramer, E. J. (Eds.): *Materials Science and Technology*, Vol. 12: Structure and Properties of Polymers, (1993)
- [53] Kreibich, U. T. and Schmid, R.:
Glasübergang und Nebenrelaxationen, Kapitel 4.6, S. 292-314 in:
Batzer, H. (Ed.): *Polymere Werkstoffe*, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)
- [54] Debye, P.:
Polar Molecules,
Chemical catalog, reprinted by Dover Public, New York, (1929)
- [55] Havriliak, S. and Negami, S.:
Polymer, (1967), Vol. 8, pp. 161
- [56] Havriliak, S. and Negami, S.:
Journal of Polymer Science C, (1966), Vol. 16, pp. 99
- [57] Havriliak, S., Jr. and Havriliak, S. J.:
Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials,
Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, (1997), ISBN 3-446-17159-2
- [58] Cole, K. S. and Cole, R. H.:
J. Chem. Phys., (1941), Vol. 9, pp. 341
- [59] Davidson, D. W. and Cole, R. H.:
J. Chem. Phys., (1950), Vol. 18, pp. 1417
- [60] Davidson, D. W. and Cole, R. H.:
J. Chem. Phys., (1951), Vol. 19, pp. 1484
- [61] Yoshihara, M. and Work, R. N.:
J. Chem. Phys., (1981), Vol. 70, pp. 5872

- [62] Hamon, V. B.:
Proc. Instr. Electr. IV Monograph 2, (1952)
- [63] Fröhlich, H.:
Theory of Dielectrics,
Oxford University Press, London, (1958)
- [64] Kirkwood, J. G.:
Trans. Faraday Soc., (1946), Vol. 42A, pp. 7
- [65] Kirkwood, J. G.:
Ann. NY Acad. Sci., (1940), Vol. 40, pp. 315
- [66] Kirkwood, J. G.:
J. Chem. Phys., (1939), Vol. 58, pp. 911
- [67] Onsager, L.:
Journal of American Chemical Society, (1938), Vol. 58, pp. 1486
- [68] Mossotti, P. F.:
Bibl. Univ. Modena, (1847), Vol. 6, pp. 193
- [69] Clausius, R.:
Die mechanische Wärmelehre, Vol.II, Braunschweig, (1879)
- [70] Schönhals, A. and Kremer, F.:
Theory of Dielectric Relaxation, Kapitel 1, S. 1-33 in:
Kremer, F. and Schönhals, A. (Eds.): *Broadband Dielectric Spectroscopy*,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003)
- [71] Johari, G. P.; Parthun, M. G.; Wasylyshyn, D. A.:
Physics of Linear-Chain and Network Polymerization by Dielectric Spectroscopy,
Journal of Molecular Liquids, (1996), Vol. 69, pp. 283-303
- [72] Böttcher, C. J. F. and Bordewijk, P.:
Theory of Electric Polarization,
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, (1978),
ISBN 0-444-41579-3
- [73] Kremer, F.; Schäfer, H.; Sternin, E.; Stannarius, R.; Arndt, M.:
Novel Approach to the Analysis of Broadband Dielectric Spectra,
Physical Review Letters, (1996), Vol. 76 - No. 12, pp. 2177-2180
- [74] Böttcher, C. J. F. and Bordewijk, P.:
The Empirical Description of Dielectric Relaxation, Kapitel 9, S. 45-137 in:
Böttcher, C. J. F. and Bordewijk, P. (Eds.): *Theory of electric polarization*, (1978)
- [75] Doolittle, A. K.:
Appl. Phys., (1951), Vol. 22, pp. 1471
- [76] Cohen, M. H. and Grest, G. S.:
Physical Review B, (1979), Vol. 20, pp. 1077
- [77] Adam, G. and Gibbs, J. H.:
J. Chem. Phys., (1965), Vol. 43, pp. 139

- [78] Donth, E. J.:
Glasübergang,
Akademie Verlag, Berlin, (1981)
- [79] Donth, E. J.:
Relaxation and Thermodynamics in Polymers, Glass Transition,
Akademie Verlag, Berlin, (1992)
- [80] Donth, E. J.:
The Glass Transition,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2001)
- [81] Donth, E.:
J. Non-Cryst.Solid, (1982), Vol. 53, pp. 325
- [82] Schneider, K.; Schönhals, A.; Donth, E.:
Acta Polym., (1981), Vol. 32, pp. 471
- [83] Donth, E.; Hempel, E.; Schick, C.:
Journal of Physics: Condensed Matter, (2000), Vol. 12, pp. 281
- [84] Donth, E.; Huth, H.; Beiner, M.:
Journal of Physics: Condensed Matter, (2001), Vol. 13, pp. 451
- [85] Schmid, R.:
Vernetzung, Kapitel 6.1.5, S. 653-665 in:
Batzer, H. (Ed.): Polymere Werkstoffe, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)
- [86] Alig, I.; Jenninger, W.; Schawe, J. E. K.:
Temperature modulated differential scanning calorimetry during isothermal
curing of phase separating polymer networks,
Journal of non-crystalline Solids, (1998), Vol. 235-237, pp. 504-509
- [87] Geil, P. H.; Wu, C. S.; Pangrle, S.:
Low temperature relaxation of DGEBA epoxy resins: A thermally stimulated
discharge current (TSDC) study,
Polymer Composites, (1989), Vol. 10 - No. 3, pp. 173-183
- [88] Ochi, M.; Shimbo, M.; Okazaki, M.:
Mechanical Relaxation Mechanism of Epoxide Resins cured with Aliphatic
Diamines,
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, (1982), Vol. 20,
pp. 689-699
- [89] Ochi, M. and Shimbo, M.:
Mechanical and Dielectric Relaxations of Epoxide Resins Containing Spiro-Ring
Structure,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1986), Vol. 24,
pp. 2185-2195
- [90] Pogany, G. A.:
Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers,
Polymer, (1970), Vol. 11, pp. 66-78

- [91] Seferis, J. C. and Keenan, J. D.:
Effects of Moisture and Stoichiometry on the Dynamic Mechanical Properties of a High-Performance Structural Epoxy,
Journal of Applied Polymer Science, (1979), Vol. 24, pp. 2375-2387
- [92] Pochan, J. M.; Pochan, D. F.; Gruber, R. J.:
Dielectric relaxation phenomena in a series of polyhydroxyether copolymers of Bisphenol-A -Endcapped polyethylene glycol with epichlorohydrin,
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, (1981), Vol. 19, pp. 143-149
- [93] Ochi, M.; Shimbo, M.; Iesako, H.:
Mechanical Relaxation Mechanism of Epoxide Resins Cured with Acid Anhydrides,
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, (1984), Vol. 22, pp. 1461-1470
- [94] Ochi, M.; Shimbo, M.; Yoshizumi, M.:
Mechanical and Dielectric Relaxations of Epoxide Resins Containing the Spiro-ring Structure. II. Effect of the Introduction of Methoxy Branches on Low-temperature Relaxations of Epoxide Resins,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1987), Vol. 25, pp. 1817-1827
- [95] Johari, G. P. and Mangion, M. B. M.:
Relaxations of Thermosets. III. Sub-Tg Dielectric Relaxations of Bisphenol-A-based Epoxide Cured with Different Cross-linking Agents,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1990), Vol. 28, pp. 71-83
- [96] Johari, G. P. and Mangion, M. B. M.:
Relaxations of Thermosets. IV. A Dielectric Study of Crosslinking of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A by Two Curing Agents,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1990), Vol. 28, pp. 1621-1639
- [97] Johari, G. P. and Mangion, M. B. M.:
Relaxation in Thermosets. VI. Effects of Crosslinking on Sub-Tg Relaxations During the Curing and Aging of Epoxide-Based Thermosets,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1991), Vol. 29, pp. 437-449
- [98] Kremer, F. and Schönhals, A.:
Broadband Dielectric Measurement Techniques, Kapitel 2, S. 35-57 in:
Kremer, F. and Schönhals, A. (Eds.): *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003)
- [99] Kremer, F. and Arndt, M.:
Broadband Dielectric Measurement Techniques, Kapitel 2, S. 67-79 in:
Runt, J. P. and Fitzgerald, J. J. (Eds.): *Dielectric Spectroscopy of Polymer Materials (Fundamentals and Applications)*, (1997), ISBN 0-8412-3335-7

- [100] Collin, R. E.:
Foundations for Microwave Engineering,
McGraw-Hill, New York, (1966)
- [101] Hewlett Packard:
Measuring the Dielectric Constant of solids with the HP8510 Network Analyser,
Hewlett Packard Note 8510-3, (1985)
- [102] *User's Manual: "Alpha High Resolution Dielectric Analyzer"*,
Novocontrol GmbH, 56414 Hundsangen, Germany, Issue: 9, (2001)
- [103] *Owner's Manual: "Quatro Cryosystem"*,
Novocontrol GmbH, 56414 Hundsangen, Germany, Issue: 12, (1996)
- [104] *Owner's Manual: "WinDETA"*,
Novocontrol GmbH, 56414 Hundsangen, Germany, Issue: 6, (2001)
- [105] Delmonte, J.:
Electrical Properties of Epoxy Resins During Polymerization,
Journal of Applied Polymer Science, (1959), Vol. 2 - No. 4, pp. 108-113
- [106] Schaumburg, G.:
On the Accuracy of Dielectric Measurements,
Dielectrics Newsletter, November, pp. 5-10, (1997)
- [107] Kremer, F. and Hartmann, L.:
How to contact Ultra-Thin ($d \leq 50$ nm) Organic Layers Without Evaporation
of Metal Electrodes,
Dielectric Newsletter, (2000) - No. 06.2000, pp. 4-6
- [108] Bockenheimer, C.:
*Epoxid und Aluminium im Klebverbund nach mechanischer Vorbehandlung
und nach Alterung*,
Dissertation, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2003)
- [109] Gauthier, M. M.:
Adhesive Materials, S. 73-103 in:
Engineered Materials Handbook: Adhesive and Sealants, Vol. 1,
ASM International, (1999)
- [110] D.E.R.(R) 332,
Sicherheitsdatenblatt, Fluka GmbH, (1996)
- [111] Dow Epoxy Resins: DER 332 Epoxidharz,
Datenblatt, Dow Chemical Company, (1996)
- [112] Morgan, R. J. and O'Neal, J. E.:
The durability of epoxies,
Polymer - Plastic Technology Engineering, (1978), Vol. 10, pp. 49-116
- [113] Bockenheimer, C.:
*Präparation und Charakterisierung eines Epoxid-Modellklebstoffes für
Untersuchungen mit Leistungsschall*,
Diplomarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (1998)

- [114] Ellis, B.:
The kinetics of cure and network formation, Kapitel 3, S. 72-113 in:
Ellis, B. (Ed.): *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Vol. 1,
Chapman & Hall, New York, (1993)
- [115] Ashcroft, W. R.:
Curing agents for epoxy resins, S. 37-70 in:
Ellis, B. (Ed.): *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Vol. 1,
Chapman & Hall, New York, (1993)
- [116] Diethylentriamine,
Sicherheitsdatenblatt, Fluka GmbH, (1996)
- [117] Habenicht, G.:
Epoxidharzklebstoffe (EP), Kapitel 2.2.1, S. 71-89 in:
Habenicht, G. (Ed.): *Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendung*,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1997)
- [118] Lee, H. and Neville, K.:
Epoxy-Resins Curing Mechanisms, Kapitel 5, S. 1-29 in:
Lee, H. and Neville, K. (Eds.): *Handbook of Epoxy Resins*, Vol. 1,
McGraw-Hill Inc., USA, (1967)
- [119] Possart, W.; Brockmann, W.; Bockenheimer, C.; Valeske, B.; Wehlack, C.;
Neurohr, H.; Neeb, T.; Emrich, S.:
*Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächen-
vorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen
adhäsiver Verbindungen*,
DFG-Forschungsbericht Br 435/17-1/17-2, Po 577/1-1/1-2;
Universität des Saarlandes, Universität Kaiserslautern, (2001)
- [120] DesmodurCD,
Produktdatenblatt, Bayer AG, Leverkusen, (2001)
- [121] Desmophen BD 2060,
Produktdatenblatt, Bayer AG, Leverkusen, (2001)
- [122] Desmophen BT 1380,
Produktdatenblatt, Bayer AG, Leverkusen, (2001)
- [123] Dieckhoff, S.; Brockmann, W.; Faupel, F.; Possart, W.; Krüger, J. K.:
Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen (AAPM),
Abschlußbericht: BMBF-Projekt 03D0074A-D,
Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung,
TU Kaiserslautern, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Universität des
Saarlandes, (2004)
- [124] Dieterich, D.; Grigat, E.; Hahn, W.; Hespe, H.; Schmelzer, H. G.:
Grundlagen der Polyurethanchemie und Sondergebiete,
Kapitel 2, S. 11-56 in: Oertel, G. (Ed.): *Polyurethane*, Vol. 3,
Carl Hanser Verlag, München, Wien, (1993), ISBN 3-446-16263-1

- [125] Habenicht, G.:
Polyurethanklebstoffe (PUR), Kapitel 2.2.2, S. 89-101 in:
Habenicht, G. (Ed.): *Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendungen*,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1997)
- [126] Neurohr, H.:
Dielektrische Untersuchung der Moleküldynamik in Epoxidklebungen unterschiedlicher Dicke,
Diplomarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2001)
- [127] Kremer, F. and Schönhals, A.:
The Scaling of the Dynamics of Glasses and Supercooled,
Kapitel 4, S. 99-129 in: Kremer, F. and Schönhals, A. (Eds.):
Broadband Dielectric Spectroscopy,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003)
- [128] Wehlack, C.:
Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethan-Schichten auf Metallen,
Dissertation, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2005)
- [129] Barthes-Labrousse, M.-G.:
Adhesion Mechanisms at Amine Cured Epoxy / Aluminium Interfaces,
Journal of Adhesion, (1996), Vol. 57, pp. 65-75
- [130] Dillingham, R. G. and Boerio, F. J.:
Interphase Composition in Aluminium / Epoxy Adhesive Joints,
Journal of Adhesion, (1987), Vol. 24, pp. 315-335
- [131] Fauquet, C.; Dubot, P.; Minel, L.; Barthes-Labrousse, M.-G.; Rei Vilar, M.; Villatte, M.:
Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces,
Applied Surface Science, (1994), Vol. 81, pp. 435-441
- [132] Kleber, J. A. and Brow, R. K.:
Model epoxy / metal-oxide chemical interactions: diethanolamine on oxidized copper and aluminium,
Applied Surface Science, (1992), Vol. 59, pp. 273-280
- [133] Possart, W. and Krüger, J. K.:
Adhesion, Network Formation and Properties of Curing Adhesives in the Interphase to Metals,
S. 104-106 in: Pocius, A. V. and Dillard, J. G. (Eds.): *Tagungsband, 25th Annual Meeting of the Adhesion Society, WCARP II, Feb. 10-14, Orlando*, (2002)
- [134] Safavi-Ardebili, V.; Sinclair, A. N.; Spelt, J. K.:
Experimental Investigation of the Interphase in an Epoxy-Aluminium System,
Journal of Adhesion, (1996), Vol. 62, pp. 93-111

- [135] Schäfer, W.:
Der Einfluß der Oberflächenvorbehandlung auf die Bindefestigkeit von Metall-
verklebungen II,
Plaste und Kautschuk, (1958), Vol. 7, pp. 267-271
- [136] Roche, A.; Bouchet, J.; Bentadjine, S.:
Formation of epoxy-diamine / metal interphases,
International Journal of Adhesion and Adhesives, (2002), Vol. 22, pp. 431-441
- [137] Wehlack, C.:
*Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und
Polyurethan-Schichten auf Metallen*,
Dissertation, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2005)
- [138] Krämer, R.:
Alterung eines PU-Klebstoffes in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen,
Studienarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2004)
- [139] Wehlack, C.; Krämer, R.; Possart, W.:
Ageing of a Polyurethane Adhesive: Bulk versus Ultra-thin Films on Metals,
7th European Adhesion Conference Euradh, Sept.5-9,
Freiburg, Germany, (2004)
- [140] Lide, D. R. Editor in Chief:
CRC Handbook of Chemistry and Physics,
CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, (1994), 75th Edition,
p. 15-25
- [141] Haken, H. and Wolf, H. C.:
Molekülphysik und Quantenchemie,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1994), ISBN 3-540-57460-3
- [142] Wilson, E. B. Jr.; Decius, J. C.; Cross, P. C.:
Molecular vibrations - The theory of infrared and raman vibrational spectra,
Dover Publications Inc., New York, (1980), ISBN 0-486-63941-X
- [143] Hollas, J. M.:
Vibrational Spectroscopy, Kapitel 6, S. 128-183 in:
Hollas, J. M. (Ed.): *Modern Spectroscopy*, Vol. 2,
John Wiley & Sons Inc., Chichester, New York, Brisbane, (1992),
ISBN 0-471-93077-6
- [144] Debe, M. K.:
Surface electromagnetic wave thechniques - elctronic and vibrational,
Kapitel 3E, S. 97-127 in: *Optical probes of organic thin films: photons-in and
photons-out*, Vol. 24 - No. 1-4, *Progress in Surface Science*, (1987)
- [145] Günzler, H. and Heise, H. M.:
Spezielle Probentechnik, Kapitel 5, S. 155-199 in:
Günzler, H. and Heise, H. M. (Eds.): *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Vol. 3,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, (1996),
ISBN 3-527-28759-0

- [146] Hemminger, W. F. and Cammenga, H. K.:
Methoden der Thermischen Analyse,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1989), ISBN 3-540-15049-8
- [147] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J.:
Differential Scanning Calorimetry,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1996), ISBN 3-540-59012-9
- [148] Hemminger, W. and Höhne, G.:
Grundlagen der Kalorimetrie,
Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel, (1979),
ISBN 3-527-25827-2
- [149] Elastosil RT 625,
Merkblatt, Wacker Chemie GmbH, München, (1996)
- [150] Elastosil RT 625 A,
Sicherheitsdatenblatt, DRAWIN Vertriebs-GmbH, Ottobrunn, (1999), pp. 1-5
- [151] Elastosil RT 625 B,
Sicherheitsdatenblatt, DRAWIN Vertriebs-GmbH, Ottobrunn, (1999), pp. 1-5
- [152] Wacker RTV-2 Silikonkautschuk: Verarbeitung,
Merkblatt, Wacker Chemie GmbH, München, (1999), pp. 1-8
- [153] Wehlack, C.:
Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten,
Diplomarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2001)
- [154] Kreibich, U. T. and Schmid, R.:
Temperung, Kapitel 6.1.6, S. 665-671 in:
Batzer, H. (Ed.): *Polymere Werkstoffe*, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)
- [155] Unsworth, J.; Li, Y.; Gao, B.:
Dynamic mechanical thermal analysis and dielectric studies of physical ageing in an epoxy composite,
Materials Forum, (1992), Vol. 16, pp. 163-166
- [156] Montserrat, S.:
Vitrification and further structural relaxation in the isothermal curing of an epoxy resin,
Journal of Applied Polymer Science, (1992), Vol. 44, pp. 545-554
- [157] Bockenheimer, C.; Fata, D.; Possart, W.:
New aspects of ageing in epoxy networks. Part I: Thermal ageing,
Journal of Applied Polymer Science, (2004), Vol. 91, pp. 361-368
- [158] Bockenheimer, C.; Fata, D.; Possart, W.:
New aspects of ageing in epoxy networks. Part II: Hydro-thermal ageing,
Journal of Applied Polymer Science, (2004), Vol. 91, pp. 369-377

- [159] Fata, D.:
Epoxide im Verbund mit rostfreien Stählen – Vernetzung und Alterung,
Dissertation, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2005)
- [160] Zhou, J. and Lucas, J. P.:
Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of the glass transition temperature,
Polymer, (1999), Vol. 40, pp. 5513-5522
- [161] Zhou, J. and Lucas, J. P.:
Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy,
Polymer, (1999), Vol. 40, pp. 5505-5512
- [162] De Neve, B. and Shanahan, M. E. R.:
Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra,
Polymer, (1993), Vol. 34, pp. 5099-5105
- [163] Brewis, D. M.; Comyn, J.; Shalash, J. A.; Tegg, J. L.:
Interaction of water with some epoxide adhesive,
Polymer, (1980), Vol. 21, pp. 357-360
- [164] Pethrick, R. A.; Hollins, E. H.; McEwan, I.; MacKinnon, A. J.; Hayward, D.; Cannon, L. A.; Jenkins, S. D.; McGrail, P. T.:
Dielectric, mechanical, and structural, and water absorption properties of a thermoplastic modified epoxy resin: poly(ethersulfone)-amine cured epoxy resin,
Macromolecules, (1996), Vol. 29, pp. 5208-5214
- [165] Siddaramaiah; Suresh, S. V.; Atul, V. B.; Srinivas, D.; Girish, S.:
Effect of aggressive environments on composite properties,
Journal of Applied Polymer Science, (1998), Vol. 73 - No. 795, pp. 799
- [166] Zhang, Y.; Liao, Z.; Liu, P.:
Study on the behavior of accelerated ageing fabric-reinforced epoxy composites,
S. 197-206 in: Conference Proceedings: 29th International SAMPE Technical Conference, (1997)
- [167] McMaster, G. M. and Soane, D. S.:
Water sorption in epoxy thin films,
IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology, (1989), Vol. 12, pp. 373-386
- [168] Bunsell, A. R.:
Hygrothermal ageing of composite materials,
Revue de l'institut francais du petrole, (1995), Vol. 50, pp. 61-67
- [169] Chateauminois, A.; Vincent, L.; Chabert, B.; Soulier, J. P.:
Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis,
Polymer, (1994), Vol. 35, pp. 4766-4774

- [170] Xiao, G. Z. and Shanahan, M. E. R.:
Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, (1997), Vol. 35,
No. 2659, pp. 2670
- [171] Raveh, A.; Marouani, D.; Ydgar, R.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Bettelheim, A.:
Ageing effects of epoxy resin on joining of aluminium plates,
Journal of Adhesion, (1991), Vol. 56, pp. 109-124
- [172] Gysling, H.:
Verhalten der polymeren Werkstoffe gegen klimatische Einwirkungen,
S. 502-533 in: Batzer, H. (Ed.): Polymere Werkstoffe, Band 1: Chemie & Physik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1985)
- [173] Pascault, J. P.; Suaterneau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J.:
Durability, S. 420-467 in:
Pascault, J. P., Suaterneau, H., Verdu, J., and Williams, R. J. J. (Eds.):
Thermosetting Polymers, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, (2002)
- [174] Hong, S. G.:
Infrared Study of the Catalytic Degradation of a Commercial Epoxy Adhesive on
Metal Surfaces,
Angewandte Makromolekulare Chemie, (1994), Vol. 214
- [175] Bockenheimer, C.:
*Präparation und Charakterisierung eines Epoxid-Modellklebstoffes für die
Untersuchung mit Leistungsschall*,
Diplomarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (1998)
- [176] Meiser, A.:
*Alterung eines Epoxidklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf
metallischen Oberflächen*,
Diplomarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2003)
- [177] Bach, M.:
*Neuartiger Ansatz zur Auswertung dielektrischer Spektren am Beispiel eines
Epoxids in Bulk und in dünnen Schichten*,
Diplomarbeit, Lehrstuhl Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe,
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, (2005)
- [178] Owner's Manual: "WinFit",
Novocontrol GmbH, 56414 Hundsangen, Germany, Issue: 12, (2000)