

Aushärtung von Epoxidharzen und Glasübergangstemperatur (Tg)

Beim Aushärten von Epoxies werden ungefähr 60 – 80% der später auftretenden Probleme verursacht. Diesem Prozess wird in der Praxis meistens viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt!

Zuerst das Wichtigste in Kürze: Bei wärme-härtenden Klebstoffen ist der Aushärtezyklus immer eine Kombination von Temperatur und Zeit. Oft können verschiedene Zeit/Temperaturparameter gewählt werden. Wichtig: es gibt nicht DEN BESTEN Aushärtezyklus. Dieser ist immer abhängig von den späteren Anforderungen an die Klebestelle und der Geometrie der Teile.

Abhängig von den Zeit-/Temperaturparametern und der Aushärtemethode (Umluftofen, Durchlaufofen, Heizplatte, IR, etc.) ergeben sich **unterschiedliche Vernetzungsgrade!**

Generell gilt: Hochtemperaturhärtung (hohe Temperatur, kurze Härtingszeit) ergibt eine zu fast 100%ige Vernetzung und damit eine optimale Temperatur- und Feuchtebeständigkeit, Klebefestigkeit und Chemikalienbeständigkeit sowie geringste Ausgasungsraten. Je höher die Härtetemperatur, desto höher ist auch die Glasübergangstemperatur (Tg). Bei elektrisch- und thermisch leitenden Klebstoffen ergeben sich auch die geringsten elektrischen und thermischen Widerstände an der Klebestelle. (s. auch Broschüre „Optimizing Thermal Management in Microelectronics“).

Jedoch werden die Klebstoffe bei einer solchen Härtung auch maximal spröde! Dies ist v.a. beim Verkleben von grösseren Substraten zu beachten.

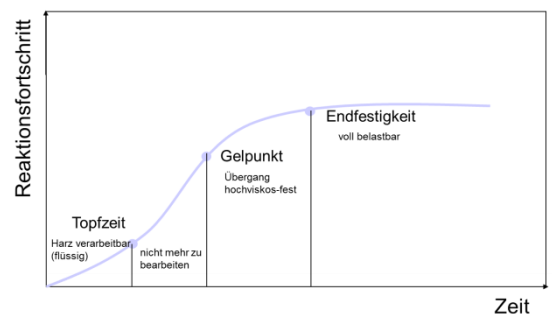
Eine Härtung bei niedrigen Temperaturen und bei längerer Härtungsdauer ergibt zwar nicht die beste Klebefestigkeit und nicht die höchsten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten. Dafür bleibt der gehärtete Klebstoff etwas flexibler und kann so Spannungen, welche durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen der verklebten Materialien hervorgerufen werden, besser ausgleichen.

Um die gewünschten Eigenschaften der Hochtemperaturhärtung ohne deren Nachteile zu erhalten empfiehlt es sich, die Härtetemperatur langsam hinaufzufahren, z.B. 10°C/5 min, und ebenfalls wieder langsam herunterzukühlen. Der thermische Stress wird dadurch vermindert. Je nach Exothermie (Mischungswärme, „Eigenwärmereaktion“) kann es auch notwendig sein, die geklebten Teile zuerst bei Raumtemperatur stehen zu lassen damit der Klebstoff gelieren kann, bevor im Ofen ausgehärtet wird.

Die in den Datenblättern angegebenen Temperatur/Zeitkombinationen für die Aushärtung sind als Empfehlungen zu betrachten! Die optimale Aushärtung ist abhängig von der einzelnen Anwendung. In den Datenblättern werden Mindestbedingungen für die Aushärtung angegeben. Es empfiehlt sich daher, die Härtezeiten bei den jeweiligen Temperaturen zu verdoppeln.

Wichtig: **Man kann nicht zu viel, wohl aber zu wenig härten!**

Im folgenden Absatz wird der Aushärtemechanismus detaillierter erklärt. Ebenfalls wird auf die Glasübergangstemperatur eingegangen.



Das Wort Polymer kommt von griechisch **poly**, was soviel heisst wie „viele“, und **meros**, was so viel heisst wie „Teile“. Damit ist gesagt, das Polymere lange Molekülketten sind, die aus vielen tausend kleinerer, aneinandergereihter Einheiten (sog. Monomere) bestehen.

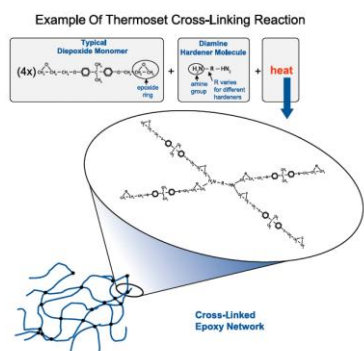
Es gibt zwei Hauptkategorien von Polymeren – thermoplastische und duroplastische.

Thermoplastische Polymere sind im Allgemeinen aus linearen Polymerketten zusammengesetzt, die bei Erwärmung in der Lage sind, aneinander vorbeizugleiten. Auf diese Weise kann man sie erwärmen und formen, und danach abermals erwärmen und neu formen. Das lässt sich schadlos beliebig wiederholen.

Andererseits erfahren duroplastische Polymere eine chemische Reaktion durch Erwärmung und Aushärtung, wobei sich eine dreidimensionale Vernetzung der Moleküle ereignet. Wenn diese Materialien ausgehärtet sind, ist ihre Struktur fixiert und das Material kann nicht erneut verformt oder prozessiert werden.

Ein Beispiel der chemischen Vernetzungsstruktur eines üblichen wärmehärtenden Polymers (Epoxids) ist hier dargestellt.

Epoxide haben ihren Namen von den dreigliedrigen „Epoxid“-Ringen, die sich am Anfang des Epoxidmonomers befinden.



Im nebenstehenden Fall ist das anfängliche Monomer ein Di-Epoxid, das zwei Epoxidgruppen enthält – je eines an den Enden des Monomers. Der Härter dieses Systems ist ein Di-Amin, welches eine reaktive Aminogruppe an beiden Enden des Moleküls enthält. Jeder der Epoxidringe kann durch ein aktives Wasserstoffatom am Ende des Di-Amins geöffnet werden, um die chemische Verbindung zwischen Epoxidmonomer und dem Härter herzustellen. Dieser besondere Di-Aminhärter liefert vier aktive Wasserstoffatome, die in der Lage sind, mit vier verschiedenen Epoxidmonomeren zu reagieren und sie auf diese Weise zu vernetzen.

Es ist typisch, dass je höher die Funktionalität (Zahl der reaktiven Stellen) des Härters, die Vernetzung umso dichter wird. Hieraus ergibt sich ein duroplastisches Polymer grösserer Härte und höherer thermischer, chemischer und Feuchtwiderstandsfähigkeit ergibt.

Die Kinetik des Härtens (chem. Reaktion beim Aushärten)

Der Ablauf des Härtens von thermisch härtenden Klebstoffen kann mittels eines Differentialkalorimeters (DSC Differential Scanning Calorimetry) verfolgt werden. Dabei wird die Energieabsorption einer Probe gemessen, die einem definierten thermischen Profil unterworfen wird. Der Energiebetrag, der in einem Material zu jeder gegebenen Zeit enthalten ist, nennt man Enthalpie. Wenn zusätzlich Energie zugeführt wird, nimmt die Enthalpie zu.

Die Höhe der resultierenden Temperaturänderung im Material ist bestimmt durch seine spezifische Wärme. Bei gegebener Temperatur ist spezifische Wärme der Energiebetrag, der für die Erwärmung um eine Einheit (Grad) erforderlich ist.

Das folgende Bild zeigt eine typische Kalorimeter-Messzelle. Eine kleine Menge ungehärteten Materials (ca. 5 – 10 mg) wird in eine kleine Aluminiumpfanne mit Deckel gegeben. Diese wird auf eine Heizplatte gesetzt. Eine identische leere Pfanne wird auf eine zweite Heizplatte gesetzt, um als Referenz für das Experiment zu dienen. Die Probenpfanne und die Referenzpfanne werden entsprechend einem vorgegebenen Temperaturprofil aufgeheizt. Die dem Materialmuster

zugeführte Energie zur Erwärmung um einen kontrollierten Betrag ist proportional zur spezifischen Wärme des Materials.

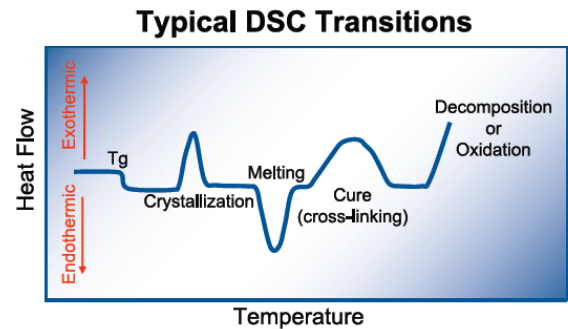


Die spezifische Wärme eines Materials ändert sich nur wenig mit der Temperatur solange der physikalische Zustand unverändert bleibt. Wenn aber die zugeführte Energie ausreicht, um eine Zustandsänderung zu verursachen (z.B.

Schmelzen, Zersetzung, Härten) ändert sich die spezifische Wärme. Diese plötzliche Änderung der spezifischen Wärme ist ein Übergang und verändert die Energiezufuhr die erforderlich ist, um das gewünschte Heiz- oder Kühlprofil einhalten zu können.

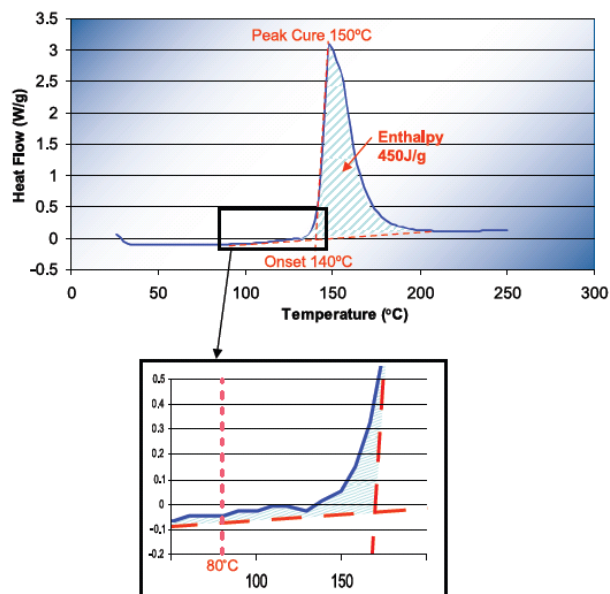
Energieabsorbierende Zustandsänderungen nennt man endothermisch. Schmelzen ist ein Beispiel für eine endothermische Zustandsänderung. Wärme wird dem System zugeführt, um den Molekülen Beweglichkeit zu verschaffen. Schliesslich ist dem System genug Energie zugeführt, so dass das Material zu fließen beginnt. In diesem Augenblick ist die zugeführte Wärme zur kinetischen Energie der Flüssigkeit geworden.

Andererseits nennt man Zustandsänderungen, bei denen Energie abgegeben wird, exothermisch. Die Reaktionswärme (Aushärten) und die Kristallisation sind Beispiele für exothermische Übergänge. Im Bild rechts sind einige typische endothermische und exothermische Übergänge, wie sie in der Kalorimeteranalyse sichtbar werden, dargestellt.



Wie bereits vorher in diesem Abschnitt gesagt, kann die DSC zur Beobachtung des Härten eines wärmehärtenden Materials verwendet werden. Dazu setzt man das Material einer kontrolliert zunehmenden Temperatur aus und analysiert den Ort, die Grösse und die Form der sich ergebenden exothermischen Spitze.

DSC Kinetic Cure

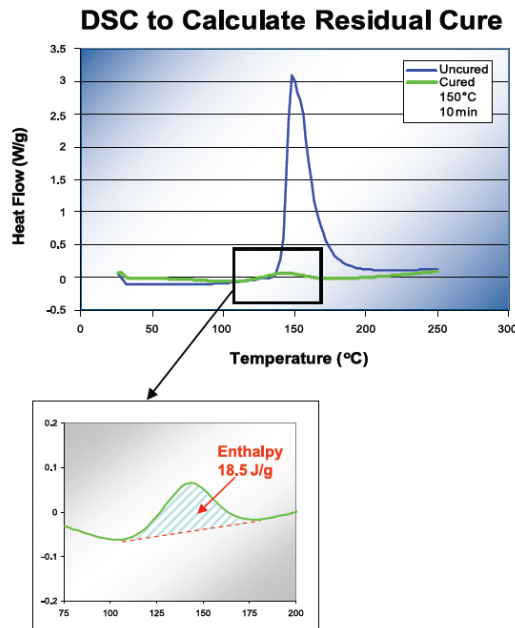


Hier ist ein DSC Härtingsprofil eines typischen Epoxidsystems dargestellt. Die Spitze des Wärmeflussignals befindet sich oberhalb der Basislinie und stellt das exothermische Ereignis dar.

Die Spitze der exothermischen Härtung befindet sich bei etwa 150°C, was bedeutet, dass die schnellste Härtung dieses Produktes bei dieser Temperatur erfolgt. Die Härtungsspitze setzt bei 140°C ein.

Das heisst aber nicht, dass das Produkt nicht unter 140°C härten kann. Wie der vergrösserte Ausschnitt der kinetischen Kurve zeigt, ist schon bei 80°C exothermes Verhalten erkennbar. Dieses spezielle Produkt härtet bei 80°C aus, braucht dazu allerdings vier Stunden. Andererseits braucht es nur 10 Min. bei der Spitzentemperatur von 150°C, um auszuhärten.

Die totale Enthalpieänderung einer Probe während des Aushärtens kann man bestimmen, indem man die Fläche unter der exothermischen Fläche berechnet. Für das Material im obigen Diagramm ergibt das 450J/gr. Wie in ASTM D3418, "Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry" spezifiziert, kann diese totale Reaktionswärme zur Bestimmung des Ausmasses der Reaktion nach dem Härten gemäss den gewünschten Aushärtebedingungen verwendet werden. Das gehärtete Material wird im Kalorimeter mit dem gleichen Profil analysiert, das auch für das ungehärtete Material verwendet wurde. Hier zeigt das Bild das ursprüngliche exothermische Diagramm des ungehärteten Materials im Vergleich zu dem bei 150°C/10 Min. gehärteten Material.



Das bei 150°C über 10 Min. ausgehärtete Material zeigt nur einen sehr kleinen exotherme Spitze. Das bedeutet, dass die meisten der theoretisch möglichen Vernetzungsreaktionen während des Aushärtens stattgefunden haben. Die vergrösserte Ansicht der Exothermie des gehärteten Materials zeigt an, dass nur 18.5 J/gr. an Reaktivität der ursprünglichen 450J/gr. übrig geblieben sind.

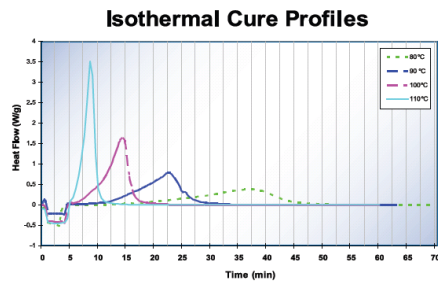
Somit sind nur 4.1% des Materials beim Aushärten ohne Reaktion geblieben.

Epoxide benötigen keine 100%ige Reaktion um gut zu kleben! Im Allgemeinen haben Systeme mit mindestens 90% Umwandlung mechanische und physikalische Eigenschaften, die sich nicht wesentlich von denen mit 100%iger Reaktion unterscheiden. Sogar noch niedrigere Härtegrade ergeben Eigenschaften, die für eine gegebene Anwendung völlig ausreichend sind. DSC kann man auch zur Bestimmung der Dauer eines Härtevorganges bei gegebener Temperatur bis zur maximalen Umwandlung verwenden. Das erreicht man, indem man die exotherme Härtespitze eines Materials misst, das einer konstanten Temperatur über die Zeit oder einem isothermischen Scan ausgesetzt ist.

Die folgende Darstellung zeigt die verschiedenen exothermischen Spitzen für ein typisches Epoxid, das bei 80°C, 90°C, 100°C und 110°C gehärtet wurde. Bei 80°C braucht es fast 1 Stunde zur vollständigen Umwandlung. Wenn es jedoch möglich ist, die Härtetemperatur auf 110°C zu erhöhen, sind nur 15 Min. bis zur vollständigen Vernetzung nötig.

Eine wichtige Anmerkung: Je schneller die Härtung umso mehr Stress entsteht im Material. Es könnte also nicht immer wünschenswert sein, bei der höchstmöglichen Temperatur zu härten. Für

gewisse Anwendungen kann es nötig sein, die Temperatur langsam auf die gewünschte Höhe zu fahren und damit weniger Stress in der Klebung zu verursachen.



Die Glasübergangstemperatur (Tg)

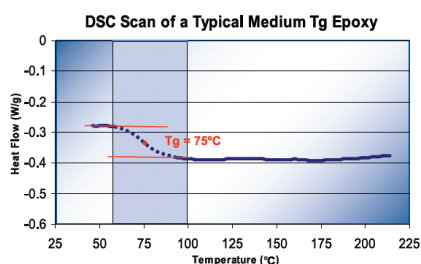
Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes diskutiert, erlaubt die chemische Vernetzung wärmehärtender Materialien kein Schmelzen oder Fließen wenn man sie nach dem Härten wieder erwärmt. Allerdings erleiden vernetzte Materialien ein leichtes Erweichen bei erhöhter Temperatur, die man als Glasübergangstemperatur (Tg) bezeichnet.

Die Tg ist kein scharf definierter thermodynamischer Übergang, sondern eher ein Temperaturbereich, über den die Beweglichkeit der Polymerketten nennenswert zunimmt, und das Grundmaterial von starr/glasartig in einen eher gummiartig/nachgiebigen Zustand übergeht.

Der Temperaturbereich, über den dieser Übergang stattfindet, ist sehr abhängig vom Grad der chemischen Vernetzung, der Verknüpfung der Molekülketten und dem Grad der Flexibilität der Polymerketten.

Tg ist eine endothermische Zustandsänderung, bei der Energie für den Übergang in den gummiartigen Zustand zugeführt werden muss. Dieser Übergang kann ebenfalls mit DSC charakterisiert werden gemäss ASTM E 1356, "Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Differential Scanning Calorimetry". Materialproben werden in der gleichen Weise präpariert und getestet wie zur Messung der Aushärtekinetik, mit der Ausnahme, dass die Proben bereits gehärtet sind. Die Materialprobe kann entweder ausserhalb des DSC mit einem anwendungsspezifischen Härteprofil gehärtet werden (Ofen, geheiztes Werkzeug, etc.), oder im DSC während eines vorausgehenden kinetischen oder isothermischen Scan.

Das Format einer Tg-Messung ist sehr ähnlich dem einer Kinetikmessung. Die Temperatur ist auf der X-Achse und der Wärmefluss auf der Y-Achse aufgetragen. Im Unterschied zu den grossen exothermischen Spitzen während des Härten, erscheint Tg als eine kleine endothermische Stufe im Wärmefluss. Im folgenden Bild ist eine typische Tg bzw. Tg-Bereich für ein Epoxid gezeigt. In diesem Fall beginnt der Übergang bei ca. 60°C und ist bei ca. 100°C vollständig. Es gilt jedoch als vereinbart, den Mittelpunkt des Übergangsbereiches als die Tg-Temperatur anzugeben, im vorliegenden Fall also 75°C.



Der Grund, warum die Tg einen Temperaturbereich umfasst und keinen bestimmten Punkt ist, dass die vernetzten Polymerketten Zeit brauchen, um auf die zugeführte Energie mit erhöhter Mobilität zu reagieren. Bei ein klein wenig zugeführter Energie können die flexibleren Kettensegmente beginnen, sich ein wenig zu bewegen. Diese kleinen Bewegungen schaffen freien Raum, der mit zunehmender Energie den weniger flexiblen und starren Segmenten Bewegungsspielraum gibt. Dadurch braucht es auch bei konstanter Temperatur eine gewisse Zeit für den Übergang in den gummiartigen Zustand. Wird hingegen die Tg bestimmt, indem man die Temperatur hochfährt (Rampe), ist die Temperaturanstiegsrate von grossem Einfluss auf die Lage der Tg. Langsamer Temperaturanstieg lässt den Polymeren mehr Zeit sich der erhöhten Energie entsprechend zu orientieren und resultiert in einer tieferen Tg.

Andererseits lässt rascher Temperaturanstieg den Polymerketten wenig Zeit zur Reaktion auf die zugeführte Energie und der Tg-Bereich wird zu höheren Temperaturen verschoben. **Es ist daher wichtig die Testbedingungen, unter denen die Tg bestimmt wurde, zu kennen.** Temperaturraten von 10°C/Min. und 20°C/Min. sind in der Industrie üblich. Die 20°C/Min. Methode wird häufig benutzt weil sie die Testzeit auf die Hälfte verkürzt. Allerdings erhöht sich dadurch der angegebene Tg-Wert.

Die Tg ist auch abhängig vom Aushärtegrad. Normalerweise wird die Tg für 100%ig ausgehärtetes Material angegeben. Es ist jedoch möglich, dass bei gegebener Anwendung ein geringerer Aushärtegrad vorliegt. Das kann in geringerer Vernetzung und damit in einer niedrigeren Tg resultieren.

Eine hohe Tg ist nicht notwendigerweise für eine gute Klebung erforderlich. In gewissen Fällen kann es vorkommen, dass der Kleber über seiner Tg eingesetzt wird. Da das Material vernetzt ist wird es bei hoher Temperatur zwar weicher aber klebt nach wie vor gut. Weicheres Material ist des Öfteren wünschenswert in Anwendungen, in denen Widerstandsfähigkeit gegenüber thermischem oder mechanischem Schock gefordert wird.

Materialien mit hoher Tg sind in Anwendungen wünschenswert, die hohe mechanische Stabilität im gegebenen Temperaturbereich oder hohe Temperaturfestigkeit erfordern.