

UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCH WIRKENDEN VERUNREINIGUNGEN VON EPOXYDHARZEN

Von

O. BIRÓ, G. NAGY und I. SZÖLLÖSI

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gumiindustrie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 13. Februar 1978
Vorgelegt von Prof. Dr. Gy. HARDY

In den fünfziger Jahren erschienen und verbreiteten sich in der Fernmeldetechnik die sog. gedruckten Schaltungen. Bei ihrer Fertigung werden Isolierplatten verwendet, die aus lamellaren Systemen mit zwei oder mehreren Komponenten bestehen [1, 2].

Auf Aufforderung der Villamoszigetelő- és Műanyaggyár (Fabrik für elektrische Isoliermittel und Kunststoffe) beteiligte sich unser Lehrstuhl an der Ausarbeitung des Herstellungsverfahrens der mit Kupferfolien bedeckten lamellaren Platten, die als Grundstoff für gedruckte Schaltungen dienen. Als Bindemittel für die lamellaren Platten, entwickelten wir ein neuartiges Harzsystem, das die Bedingungen der Wärmebeständigkeit, Wasseraufnahme, Durchschlagsfestigkeit und weitere Vorschriften erfüllte. Das System beruhte auf Epoxydharz- und Novolakbasis (Kurzbezeichnung ENOVOL-System). Das ung. Patent No. 152525/1967 bezeugt die Neuartigkeit der unter Anwendung des ENOVOL-Systems bereiteten lamellaren Platten.

Die betriebsmäßige Produktion ging rasch und ergebnisvoll vor sich. Die inzwischen aufgetauchten Produktionsprobleme konnten befriedigend gelöst werden. Im späteren traten jedoch Erscheinungen auf, die weiterer Untersuchung bedurften. ENOVOL-Systeme aus nach ihren Gütekennwerten gleichen Epoxydharzen und demselben Novolakharz, ergaben nämlich Fertigprodukte, die sich unterschiedlich verhielten. Diese Erscheinung zu klären, war die Zielsetzung dieser Arbeit.

Untersuchssubstanzen und Untersuchungsmethoden

Zu den Versuchen wurde unter Betriebsverhältnissen vorbereitetes Novolakharz benutzt. Das Verhältnis Phenol-Formaldehyd-Salzsäure betrug 1 : 0,9 : 0,01. Das durch isothermische Destillation [3] bestimmte Durchschnittsmolekulargewicht des erhaltenen Harzes betrug 500, der Gehalt an freiem Phenol, nach KOPESCHAAR bestimmt, betrug 6,7%, der nach KRÄMER—SARNOW bestimmte Erweichungspunkt 78 °C.

Tabelle 1
Kenndaten von Epoxydharzen

Kenndaten	Epoxydharztypen					
	Eporesit F-17	Tipox 400	Tipox 400	Tipox 400	Rütapox 0164	Araldit F
Bezeichnung	E	T	T ₁	T ₂	R	A
Herkunft	VSzM (Ungarn)	TVK (Ungarn)	TVK (Ungarn)	TVK (Ungarn)	Bakelite GMBH	CIBA
Epoxyd-Äquivalent	189	190	180	222	194	200
Durchschnittsmolgewicht	385	384				
Chloridionengehalt (%)	0,004	0,003				
Natriumgehalt (%)	0,004 ± 0,001	0,005 ± 0,001				
Wassergehalt (%)	0,11	0,15	0,10			0,24

Von verschiedenen Firmen hergestellte, ferner von derselben Fabrik erzeugte, jedoch aus verschiedenen Lieferungen stammende flüssige Epoxydharze mit niedrigem Molgewicht auf Dianbasis dienten als zweite Komponente. Die üblichen charakteristischen Daten dieser Harze sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Der Äquivalentwert des Epoxyds wurde mit der Pyridin-Chlorhydrat-Methode, der Wassergehalt nach Karl FISCHER titrimetrisch bestimmt. Der Natriumgehalt wurde nach Veraschen und Lösen in 0,1 n Salzsäure mit einem Atomabsorptionsspektrometer Typ Unicam SP-9 GA unter Anwendung von Bezugslösungen von 0,1–4 ppm Natriumchlorid gemessen.

Die Mischsysteme wurden stets vor den Messungen frisch bereitet.

Die Gelatinierungszeit des ENOVOL-Systems wurde nach der ung. Normvorschrift MSz 13552 bei 160 °C bestimmt.

Um die sich in den verschiedenen Mischsystemen abspielenden Reaktionen zu verfolgen und zur vergleichenden Charakterisierung der Wärmestabilität der Produkte wurde als Basismethode die Derivatographie herangezogen. Die Untersuchungen erfolgten mit einem Derivatographen MOM G-425. Als Inertstoff diente geglähtes Aluminiumoxid, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 3 °C/min. Es wurde in Luft bei kontinuierlichem Abzug gearbeitet.

Versuchsergebnisse und Auswertung

Die Gelatinierungszeiten und Derivatogramme von aus dem gleichen Novolakharz und¹ aus den in Tab. 1 angegebenen Epoxydharzen hergestellten ENOVOL-Systemen zeigten beträchtliche Abweichungen, die sich auf Grund

der in Tab. 1 dargestellten Qualitätskennndaten nicht erklären ließen. Die Verläufe der thermischen Kurven der Epoxydharze selbst waren hingegen einander sehr ähnlich. Wenn sich auch kleine Unterschiede in den Temperaturen (10 °C) und Höhen der Zersetzungsspitzen zeigten, kann aus diesen geringen Unterschieden überhaupt nicht auf die Eigenschaften der ENOVOL-Systeme geschlossen werden.

Man konnte also nur annehmen, daß die unterschiedlichen Eigenschaften der Epoxydharze gleichen Typs durch die Anwesenheit katalytisch wirkende Verunreinigungen bzw. durch deren verschiedene Mengen verursacht werden. Zur Herstellung der Epoxydharze werden keine analysenreine Chemikalien benutzt, und auch während der Harzbildung entstehen Verbindungen, die eventuell einen bedeutenden katalytischen Einfluß auf die Epoxyd-Novolack-Reaktion ausüben können, da sie je nach der Art der Reinigung in mehr oder weniger großen Mengen in der Substanz verbleiben.

Mit der Wirkung der chlorhaltigen (Chlorid, hydrolysierbares Chlor, Gesamtchlor) Verunreinigungen der Epoxydharze befaßt sich die Literatur eingehend [4–6]. In der Arbeit von SCHLECHTER [6] findet man einen kurzen Hinweis, daß die löslichen Salze einer Base der freien Base ähnliche katalytische Wirkung auf die Reaktion zwischen Phenyl-glycidyl-äther und Phenol ausüben. Wir fanden es deshalb zweckmäßig, die Wirkung der bei der Herstellung zurückbleibenden Verunreinigungen Natriumacetat, Natriumchlorid und Wasser zu untersuchen.

Salze (voraussichtlich vor allem das Natriumion) können in gelöstem, dissoziiertem Zustand eine katalitische Wirkung ausüben. Wasser, das in kleinen Mengen im Harz, in größeren Mengen im als Lösungsmittel des ENOVOL-Systems dienenden denaturierten Alkohol vorkommt, vermag die Löslichkeit der Natriumsalze zu beeinflussen.

Um die Wirkung dieser Substanzen von niedrigem Molgewicht auf das ENOVOL-System zu prüfen, wurden im ersten Schritt die Reaktionen zwischen der Epoxydgruppe und der phenolischen Hydroxylgruppe eingehender untersucht; zu diesem Zweck gebrauchte man statt des komplizierten, verschiedene Homologe enthaltenden Novolackharzes reines Phenol als Reaktionspartner des Epoxydharzes. Das läßt sich durch mehrere Gründe rechtfertigen:

— Novolack enthält immer freies Phenol, das je nach der Menge die Eigenschaften der ENOVOL-Systeme beeinflussen kann.

— Phenol ist sehr geeignet zum Nachweis von katalytisch wirkenden Stoffen. Es wurde angegeben [6], daß ohne Katalysator keine Reaktion zwischen der Epoxydgruppe und der phenolischen Hydroxylgruppe unter 200 °C stattfindet. Unsere derivatographischen Untersuchungen zeigten dasselbe. Das Phenol destilliert aus dem System weg, noch vorher es in Reaktion treten würde. In Gegenwart von Katalysatoren reagiert es hingegen, von der Menge des Katalysators abhängig, in verschiedenen Maß mit dem Epoxyd.

Das Verhältnis Epoxydharz : Phenol war stöchiometrisch: 1 : 2. Die thermischen Kurven zeigten, daß bei gewissen Harzen (E, R und A) bei einer Temperatur von ungefähr 220 °C eine gut definierte exothermische Spitze auftritt, die der Epoxyd-Phenol-Reaktion zuzuschreiben ist (da die thermischen Kurven weder des Epoxydharzes noch des Phenols exothermische Vorgänge hier aufweisen). Hingegen zeigten die thermischen Kurven von mit anderen Harzen (T, T₁ und T₂) bereiteten phenolischen Mischungen keine exothermischen Vorgänge bei Temperaturen um 200 °C. Als Illustration des Gesagten sollen die DTA- und TG-Kurven der phenolischen Gemische der Harze E und T dienen (Abb. 1).

Bei Gemischen, bei welchen die Epoxyd-Phenol-Reaktion ganz oder teilweise verläuft, ist die über 300 °C auftretende, der Zersetzung des Epoxyds entsprechende exothermische Spitze [7] niedriger als bei den übrigen. In je stärkerem Maße Phenol eingebaut wird, d. h. je höher die erste exothermische Spitze ist, um so niedriger ist die zweite, die der Epoxydzersetzung entsprechende Spitze (Tab. 2).

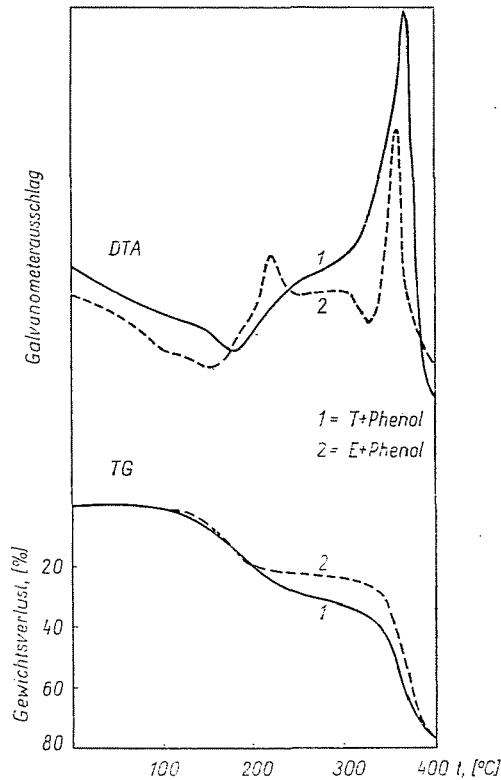


Abb. 1. TG und DTG Kurven eines phenolischen Gemisches von Eporesit F 17 und Tipox 400 (Molverhältnis 1 : 2)

Tabelle 2

Aus den thermischen Kurven der Epoxyd-Phenol-Gemische ermittelte Daten

Epoxyd- harz- Typen	DTA exothermische Spitze				Phenoleinbau
	I.		II.		
	Epoxyd-Phenol-Reaktion		Epoxydharzzersetzung		
	°C	mm	°C	mm	%
T	—	—	369	180	0
T ₁	—	—	376	180	3
T ₂	—	—	380	170	4
E	220	20	362	130	13
R	220	34	367	140	18
A	210	60	375	90	23

Die Menge des mit dem Epoxydharz reagierten Phenols errechneten wir aus dem bis zum Beginn der Zersetzung auftretenden Gewichtsverlust, in auf Epoxydharz bezogenen Prozenten. Der Phenoleinbau war bei den untersuchten Proben sehr unterschiedlich (0–23%) (Abb. 2).

Dies bedeutet auf Grund der besprochenen Erwägungen, daß die Menge der anwesenden, katalytisch wirkenden Verunreinigung oder Verunreinigungen sehr verschieden ist.

Bei den weiteren Versuchen wurden nur mehr zwei Epoxydharze benutzt: Eporesit F-17 (E) und von den Tipox 400 Harzen jeniges (T), wo 0% Phenol-

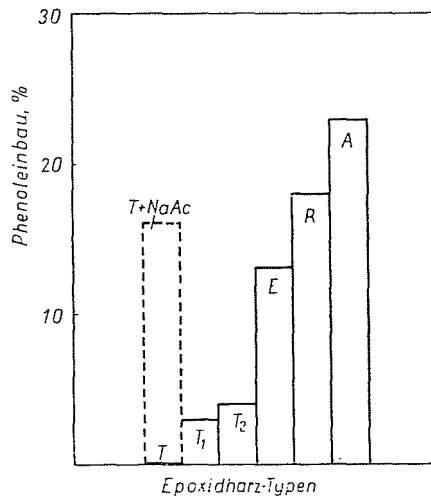


Abb. 2. Phenoleinbau bei phenolischen Gemischen verschiedener Epoxydharze, errechnet aus den thermischen Kurven

einbau beobachtet wurde. Die Daten in Tab. 1 zeigen, daß die Kenndaten dieser beiden Harze beinahe gleich sind.

Das Harz T wurde mit den vermuteten Verunreinigungen versetzt und geprüft, ob sich das Verhalten des Systems dem eines solchen nähert, von welchem angenommen wird schon ursprünglich verunreinigt gewesen zu sein.

Zur Klärung der Wirkung des Natriumacetats, wurden sechs phenolische Gemische bereitet, in welchen der auf T gerechnete Natriumacetatgehalt 0,004, 0,007, 0,01, 0,05, 0,1 und 1,0 Gewicht-% betrug. Aus den DTA-Kurven ist zu sehen (Abb. 3), daß mit zunehmenden Natriumacetatmengen die Temperatur der für die Epoxyd-Phenol-Reaktion charakteristischen exothermischen Spitze abnimmt, ihre Höhe wächst und dementsprechend auch die Menge des in das System eingebauten Phenols zunimmt (TG-Kurve, Tab. 3). Das Maß des Phenoleinbaues ist in Abb. 4 in Funktion der dem Epoxydharz zugesetzten Natriumacetatmenge dargestellt.

Die Unterschiede in den Natriumionengehalten der untersuchten Epoxydharze ändern sich im Rahmen des Streuungsgebietes des angewandten analytischen Verfahrens. Die thermischen Untersuchungen beweisen hingegen ein-

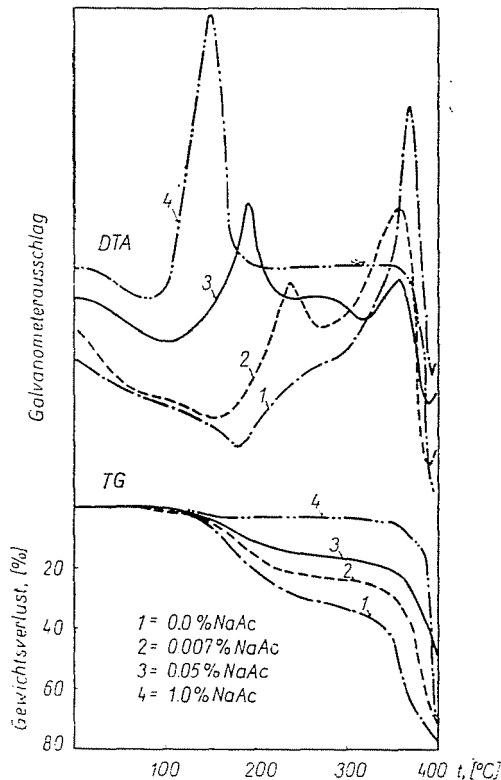


Abb. 3. TG- und DTG-Kurven von Systemen von verschiedenen Natriumacetatgehalten

Tabelle 3

Einfluss von Natriumazetat auf die Reaktion zwischen Tipox 400 (T) und Phenol

Natriumazetat %	Temperatur der exo- thermischen Spitze (°C)	Phenoleinbau (%)
0	—	0
0,004	255	12
0,007	238	16
0,01	235	21
0,05	195	25
0,1	185	29
1,0	150	45

deutig, daß auch so kleine Unterschiede in den Natriumionengehalten bedeutende Verschiedenheiten im Verhalten der Systeme verursachen können. In obigen Meßungen enthält Harz E etwa 0,006–0,007% Natriumacetat, das 0,002% Natrium entspricht. (Erste Kolonne in Abb. 2).

Die Derivatographie ist folglich eine sehr geeignete Methode zur Lösung dieses Problems. Mit Hilfe der thermischen Kurven der Epoxyd-Phenol-Gemische läßt sich feststellen, ob das Epoxydharz Natriumacetat-Verunreinigung enthält. Auf Abb. 4 kann sogar auf die Menge der Verunreinigung annähernd gefolgert werden.

Es mußte noch untersucht werden, ob der Phenoleinbau ausschließlich Folge des Natriumacetatgehalts oder ein etwaiger Natriumchloridgehalt dafür ebenfalls verantwortlich sei.

Abb. 5 zeigt den Phenoleinbau in Funktion der dem Epoxydharz zugesetzten Natriumchloridmenge. Wie zu sehen, zeigen die thermischen Kurven

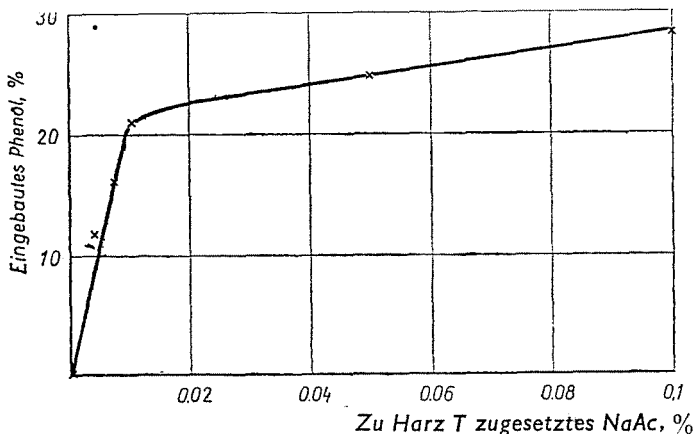


Abb. 4. Phenoleinbau in Funktion der zum Epoxydharz zugesetzten Natriumacetatmenge

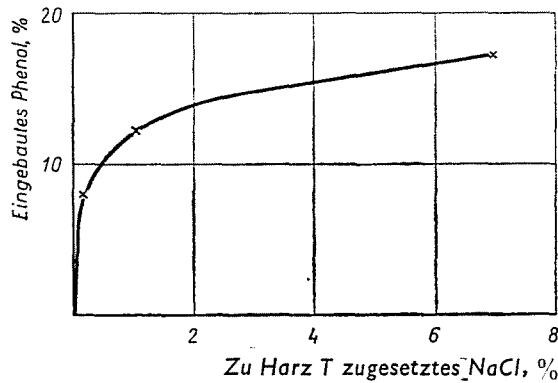


Abb. 5. Phenoleinbau in Funktion der zum Epoxydharz zugesetzten Natriumchloridmenge

qualitativ gleiche Erscheinungen, wie beim Natriumacetatzusatz, doch mit erheblichen quantitativen Unterschieden. Bei um zwei Größenordnungen höheren Natriumchloridmengen sind die Effekte geringer als beim Natriumacetat. Die katalytische Wirkung der beiden Natriumsalze ist folglich nichtäquivalent, Natriumacetat ist erheblich wirksamer. Den Schwankungen im Natriumacetatgehalt sind die Unterschiede in den Reaktionen des Epoxydharzes mit Phenol zuzuschreiben. Der Chloridgehalt der handelsüblichen Epoxydharze unterbleibt im allgemeinen der Größenordnung 0,1% und diese Menge verursacht laut Abb. 5 keinen derivatographisch wahrnehmbaren Phenoleinbau.

Sofern das abweichende Verhalten der beiden Natriumsalze mit ihrer unterschiedlichen Löslichkeit erklärt wird, muß in Betracht genommen werden, daß das Lösungsmittel des ENOVOL-Systems, der denaturierte Alkohol etwa 5–10% Wasser enthält. Deshalb wurde der Einfluß von 0,05% NaCl auf die Reaktion zwischen Harz T und Phenol in Gegenwart von verschiedenen Mengen Wasser untersucht. Wie in Abb. 6 zu sehen, nimmt die Reaktivität des Systems in Anwesenheit von 10% Wasser erheblich zu. Eine intensive exothermische Spitze deutet die Reaktion an. In Gegenwart von Wasser wächst die in Reaktion tretende Phenolmenge und vermindert sich die Spitzenhöhe der für die Zersetzung der Epoxydgruppen charakteristischen exothermischen Spitze.

Es wurde im weiteren untersucht, inwieweit die für die Modellreaktion Epoxydharz-Phenol gefundenen Beobachtungen auf das ENOVOL-System gültig sind.

Bei dem Vergleich der thermischen Aufnahmen von Systemen aus verschiedenen Epoxydharzen waren die augenfälligsten Unterschiede in den Temperaturwerten der die Vernetzungsreaktion bedeutenden exothermischen Maxima zu beobachten, d. h. in der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion.

Stellt man die Temperaturen der DTA-Spitzen in einem Säulendiagramm dar, (Abb. 7) so findet man in den für den Vernetzungsvorgang kennzeichnen-

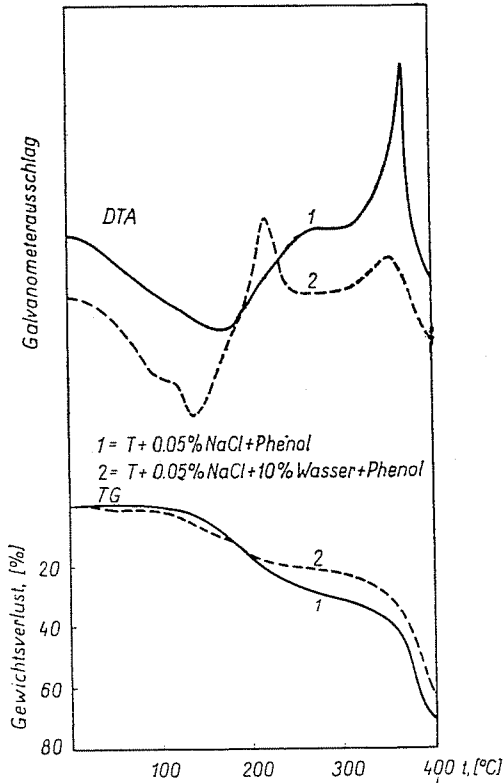


Abb. 6. Einfluß von Wasser auf die Reaktion zwischen Tipox 400 und Phenol in Gegenwart von 0.05% Natriumchlorid

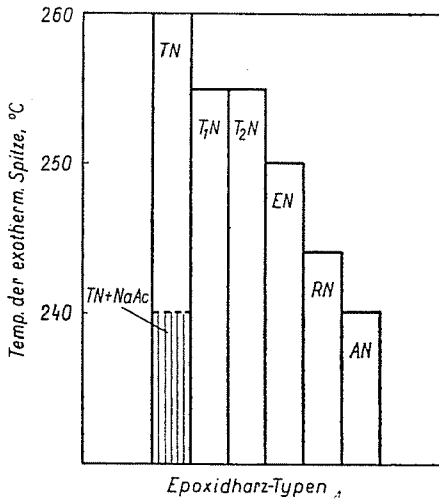


Abb. 7. Temperatur der exothermischen Spitzen von Mischsystemen in Abhängigkeit von der Art des Epoxydharzes

den Temperaturen bedeutende Unterschiede. Die Reaktivitätsreihenfolge stimmt mit der Reihenfolge des Phenoleinbaues (Abb. 2) überein. Ebenso ändern sich die Gelatinierungszeiten (Zeit B) (Abb. 8). Harz T zeigt die niedrigste Reaktivität (d. h. es ist am wenigsten verunreinigt), Araldit (A) die höchste, Harz E liegt in der Mitte.

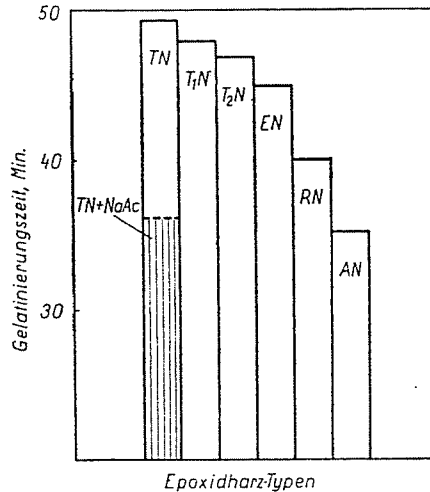


Abb. 8. Gelatinierungszeit von Mischsystemen in Abhängigkeit der Art des Epoxydharzes

Man konnte also feststellen, daß der Natriumazetatgehalt des Epoxydharzes bedeutenden Einfluß nicht nur auf die Reaktion mit Phenol, sondern auf die Vernetzungsreaktion mit Novolackharz hat. Sofern Tipox 400 mit 0,007 % Natriumacetat versetzt, werden war, zeigten die Eigenschaften des erzeugten Produkts Ähnlichkeit mit denen des Harzes Epocosit F 17. Die gestrichelten Linien in den Abb. 7 und 8 zeigen daß der tatsächliche Unterschied im Natriumazetatgehalt der beiden Harze etwas weniger als 0,007% beträgt.

Zusammenfassung

Es läßt sich feststellen, daß die Menge der etwaigen Natriumsalz-Verunreinigungen der Epoxydharze von wesentlichem Einfluß auf die Reaktion zwischen der Epoxydgruppe und der phenolischen Hydroxylgruppe ist. Sowohl Natriumacetat, als auch Natriumchlorid üben eine katalytische Wirkung auf die Reaktion aus, es besteht jedoch ein bedeutender Unterschied in der Menge der beiden Salze, mit gleicher Wirkung.

Da der Chloridionengehalt der Epoxydharze von der Größenordnung 0,001%, ihr Wassergehalt von 0,1% ist, besitzt in erster Linie der Natriumacetatgehalt, besser gesagt, der aus der Dissoziation des Salzes stammende Natriumionengehalt einen Einfluß auf die Reaktion. Die Anwesenheit von Wasser erhöht das Maß der Dissoziation des Natriumchlorids, folglich auch dessen katalytische Wirkung. Wird also in stark wasserhaltigem Medium gearbeitet, so erhöht der Natriumchloridgehalt des Systems den Reaktionsvorgang zwischen der Epoxydgruppe und der phenolische Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung in erheblichem Maß.

Literatur

1. EISLER, P.: Technology of Printed Circuits, Hewood and Co. Ltd., London, 1959
2. SEIDEL, G.: Nyomtatott áramkörök. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1961
3. SZILÁGYI, J.—SZILÁGYI J.-né: Magyar Kémikusok Lapja, **4**, 180 (1969)
4. LEE, H.—NEVILLE, K.: Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Co., London, 1967
5. SELLERS, R. F.—SMITH, S. G.: 27th Annual Technical Conference 1972, Reinforced Plastics Composites Institute The Society of the Plastics Industry.
6. SCHECHTER, L.—WYNSTRA, J.: Ind. Eng. Chem., **48**, 1, 86 (1956)
7. ANDERSON, H. C.: Polymer, **2**, 451 (1961)

dr. Odette BIRÓ
dr. Gábor NAGY
dr. István SZÖLLÖSI

} H-1521 Budapest