Eigenschaften und Anwendungen von Epoxid-Formmassen

Epoxid-Formmassen sind aufgrund ihrer seit langem bekannten, guten elektrischen Eigenschaften für mannigfaltige Anwendungen in der Elektro- und Automobilindustrie gefragt. Durch die ständig fortschreitende Miniaturisierung der elektrischen Bauteile und die gleichzeitige Steigerung ihrer Leistung werden die Anforderungen an ein isolierendes und gegen Umwelteinflüsse schützendes Umhüllungssystem in zunehmenden Masse erhöht. So werden neben hohen mechanischen Festigkeitswerten, geringer Wasseraufnahme sowie guter Chemikalien- und Alterungsbeständigkeit auch steigende Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit und Dimensionsstabilität der ausreagierten Formmasse gestellt.

1. Duroplastische Formmassen

Zum besseren Verständnis der Material- und Verarbeitungseigenschaften duroplastischer Formmassen sollen hier kurz der grundsätzliche Aufbau und die zugrundliegenden Reaktionsmechanismen dargestellt werden.

Grundlage der für Duroplaste typischen Eigenschaften ist der besondere molekulare Aufbau. Im Gegensatz zu den aus linearen Makromolekülen bestehenden Thermoplasten wird der duroplastische Formstoff durch eine dichte raumvernetzte Polymerstruktur gebildet. Das Formteil entsteht aus einer aufgeschmolzenen niedermolekularen und niedrigviskosen Masse durch die Formgebung im Werkzeug und die anschliessende Vernetzung durch chemische Reaktion der Harzkomponenten. Die Reaktion wird im allgemeinen durch Wärme indiziert und ist irreversibel.

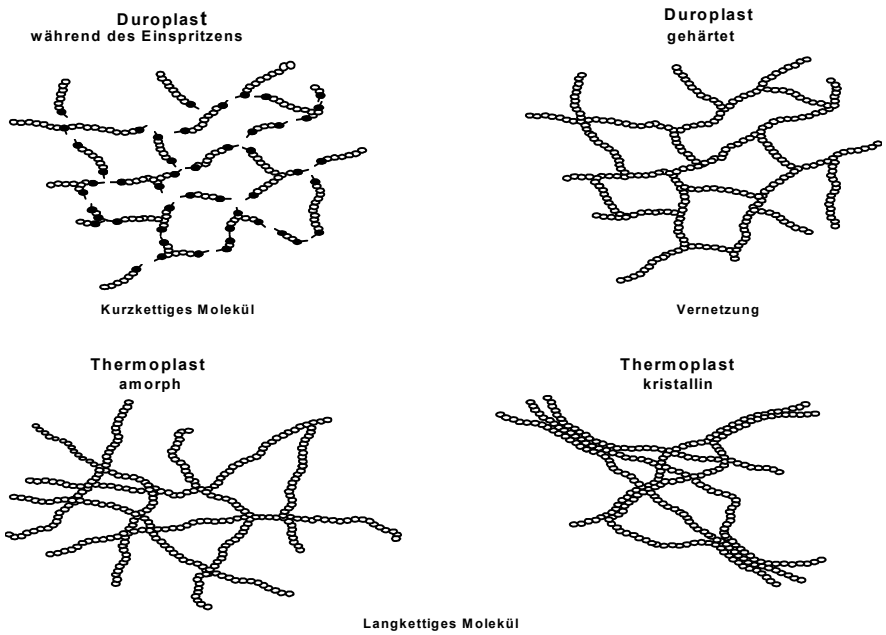


Abb 1 Vergleich Thermo-/Duroplast

Die Vernetzung der Moleküle kann, abhängig von der Harzbasis, nach verschiedenen Mechanismen geschehen, nach denen sich die Duroplaste in 3 Gruppen unterteilen lassen:

- Polymerisation: z.B. Polyester (UP)
- Polykondensation: z.B. Phenol (PF), Melamin (MF), Harnstoff (UF)
- Polyaddition: z.B. Epoxid (EP)

Bei der Polymerisation (in diesem Fall radikalisch) werden Doppel- oder Dreifachbindungen i.d.R. durch Peroxid reaktionsfähig gemacht, wonach die einzelnen Moleküle vernetzen können. Bei der Polykondensation und der Polyaddition besitzen die Moleküle reaktive Gruppen, die bei der Polykondensation mit Abspaltung flüchtiger Substanzen, bei der Polyaddition durch Anlagerung ohne irgendwelche Abspaltungen miteinander reagieren.

Unabhängig von der Harzbasis sind alle duroplastischen Formmassen ähnlich zusammengesetzt:

- Harzmatrix aus Harz und Härter
- Füllstoff, anorganisch und/oder organisch
- Verstärkungsstoffe
- Gleit- und Trennmittel
- Andere Hilfsstoffe
- Pigmente

Die Vernetzung der Moleküle führt, verglichen mit den Thermoplasten auch zu einem anderen Temperatur/Zeit-Verhalten der Formmasse. Während beim Thermoplast die Viskosität bei steigender Temperatur abnimmt, kommt es beim Duroplast zu einer Überlagerung der temperaturbedingten Viskositätsabnahme und einer reaktionsbedingten Viskositätszunahme, wie in Abb 2 dargestellt. Dieses Verhalten ist bei der Verarbeitung zu beachten, da sich hierin die Unterschiede in der Prozessführung begründen.

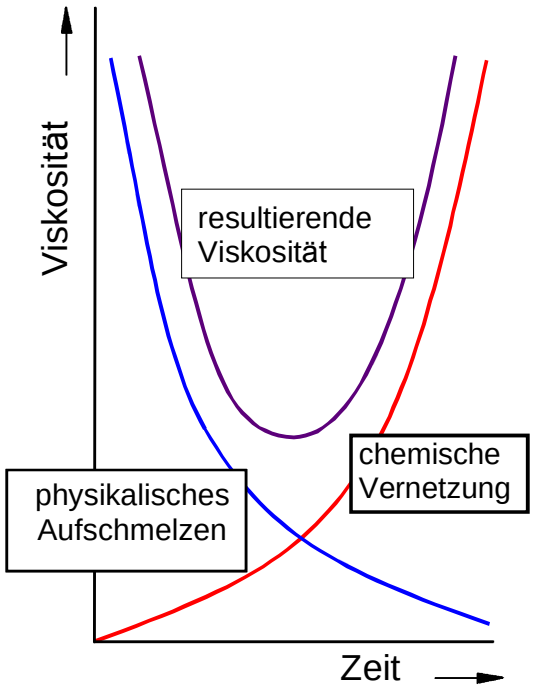


Abb 2 Viskositätsfunktion vernetzender Formmassen

Aufgrund der chemischen Vernetzung weisen alle Duroplaste eine Reihe von gemeinsamen charakteristischen Eigenschaften auf, wie z.B.

- Unschmelzbarkeit
- Hohe Festigkeit auch bei hohen Temperaturen
- Gute chemische Beständigkeit

In der gesamten Breite der wichtigen Eigenschaften bestehen jedoch auch grundlegende Unterschiede, die jeden Duroplasttyp für bestimmte Einsatzgebiete besonders geeignet machen. Im folgenden werden die Eigenschaften näher betrachtet, die für Einsatzgebiete von Epoxid-Formmassen (EMC) relevant sind.

2. Eigenschaften von Epoxid-Formmassen

Epoxid-Formmassen bestehen aus einer Polymer-Matrix (EP-Harz, Härter und Beschleuniger), die mit mineralischen Füllstoffen, Glasfasern, Pigmenten, Wachsen usw. in der Schmelze gemischt wurde.

Abb 3 Epoxid-Formmasse (EMC)

Wie bereits ausgeführt reagieren Epoxid-Formmassen entsprechend einer Polyadditions-Reaktion, d.h. die Reaktionspartner verbinden sich miteinander, ohne dass ein Nebenprodukt entsteht.
Daher werden die Endeigenschaften des Formteiles (mechanische, elektrische oder thermische Eigenschaften) unabhängig von der Wandstärke erreicht (Abb 4). Eine Überhärtung ist nicht möglich, wodurch die Härtezeit der grössten Wandstärke angepasst werden kann, ohne Einbussen von Eigenschaften an Stellen kleinerer Wandstärken. Ein Nachtempern ist nicht erforderlich.

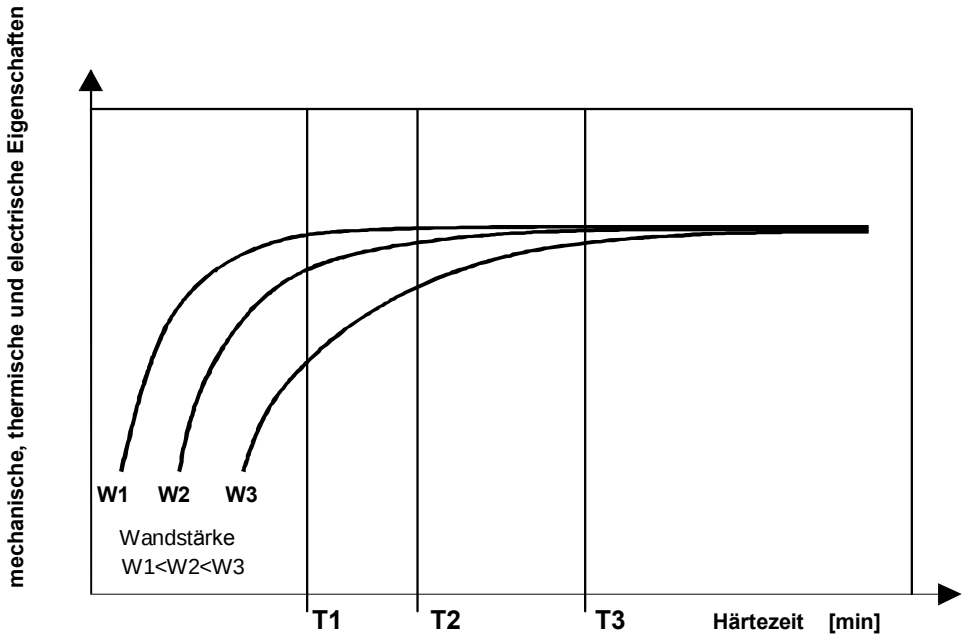


Abb 4 Endeigenschaften, Wandstärkeneinfluss

Die Matrix von Epoxid-Formmassen bildet nach der Reaktion ein dreidimensionales Netzwerk, d.h. das Formteil besteht im wesentlichen nur aus einem Molekül. Dieses Netzwerk ermöglicht homogene Eigenschaften in allen Richtungen des Formteiles. Bei Thermoplasten werden die langkettigen Moleküle mehr oder weniger ausgerichtet. Abb 5 zeigt den Einfluss anhand des Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich einer Epoxid-Formmasse mit PPS, beide glasfaserverstärkt.

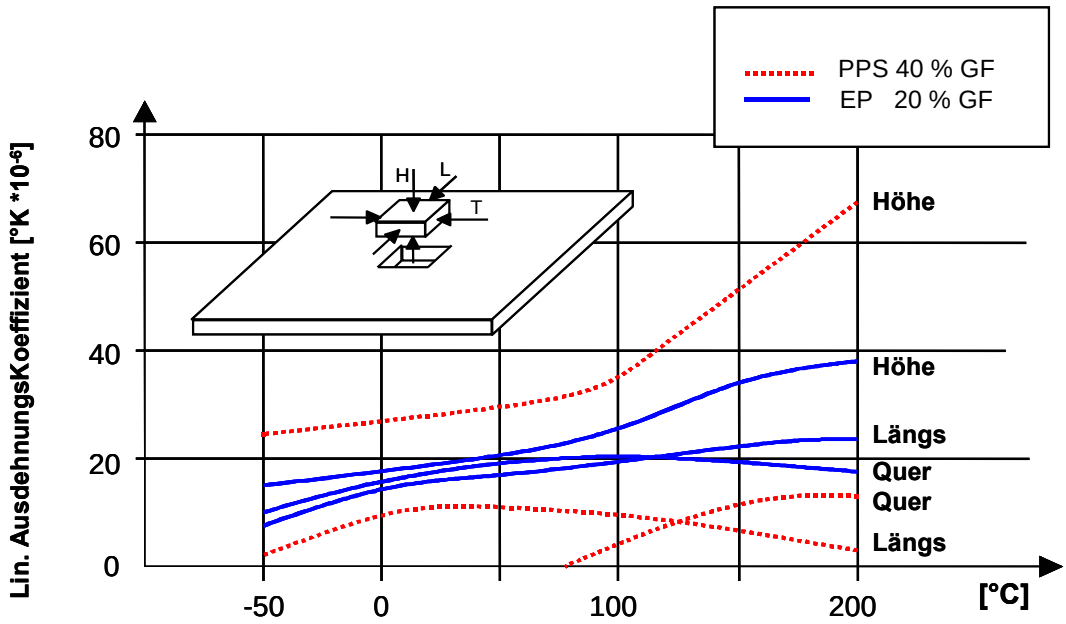


Abb 5 Thermischer Ausdehnungskoeffizient TMA Methode

Die bessere Homogenität der Eigenschaften zeigt sich auch an den Bindenähten, da hier die Moleküle nicht wie bei Thermoplasten nebeneinander zu liegen kommen, sondern über die

Kontaktflächen hinaus miteinander reagieren. Bei Thermoplasten wird die Festigkeit in diesen Bereichen oft auf 30 bis 50 % des Ausgangswertes reduziert, bei Duroplasten bleibt sie erhalten.

Die physikalische Verbindung der Thermoplastmoleküle im Vergleich zur chemischen Vernetzung der Duroplaste zeigt sich auch deutlich im Kriechverhalten. Abb 6 zeigt hier das stark unterschiedliche Verhalten von Thermoplasten im Vergleich zu Epoxid- und Phenolformmassen bei mechanischer Belastung und Temperatur. Der Effekt tritt bereits bei Raumtemperatur auf und verstärkt sich mit steigender Temperatur.

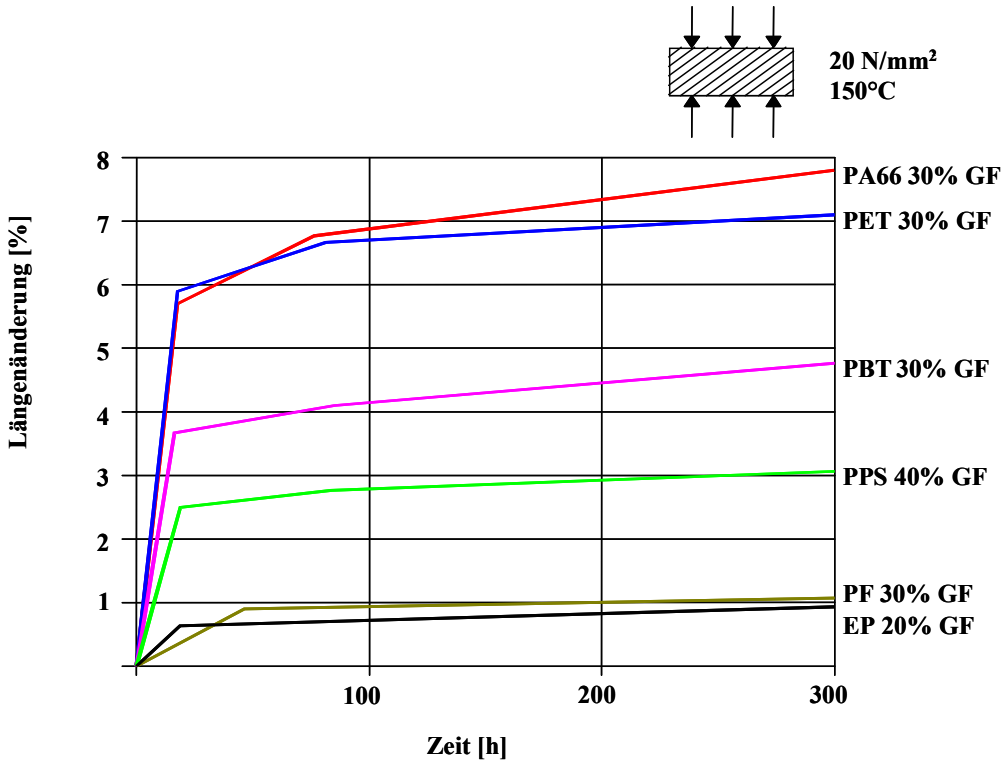


Abb 6 Kriechverhalten verschiedener technischer Kunststoffe

Bei Betrachtung der Temperaturbeständigkeit sind zwei Teilaspekte zu beachten. Zum einen interessieren die Materialeigenschaften bei Einsatztemperaturen, z.B. die mechanischen Werte, zum anderen ist wichtig, wie lange diese Eigenschaften unter Wärmeeinwirkung erhalten bleiben. Die Wärmealterungsbeständigkeit geht am besten aus der Messung nach IEC 216 hervor. Bei dieser Prüfung werden Prüfkörper bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Erfasst wird die Zeit, bei der die betrachtete Eigenschaft auf einen bestimmten Anteil des Ausgangswertes abgefallen ist. Diese Werte werden bei Raumtemperatur bestimmt. In Abb 7 sind solche anhand der Biegefestigkeit ermittelte Temp./Zeit-Kurven für verschiedene Epoxid-Formmassen aufgetragen.

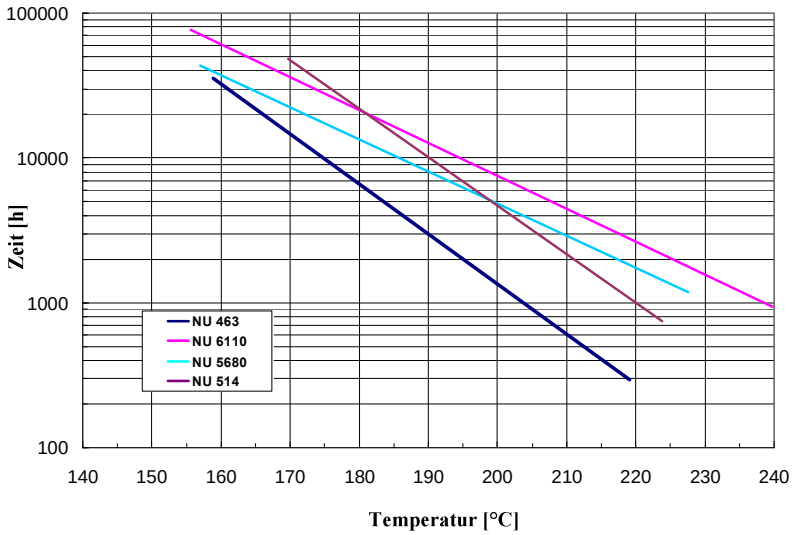


Abb 7 Lebensdauer in Abhängigkeit der Temperatur (IEC 216)

Wichtig für eine Anwendung sind jedoch auch die Eigenschaften bei Betriebstemperatur. Abb 8 zeigt die mechanischen Eigenschaften exemplarisch anhand des Schubmodules in Abhängigkeit der Temperatur.

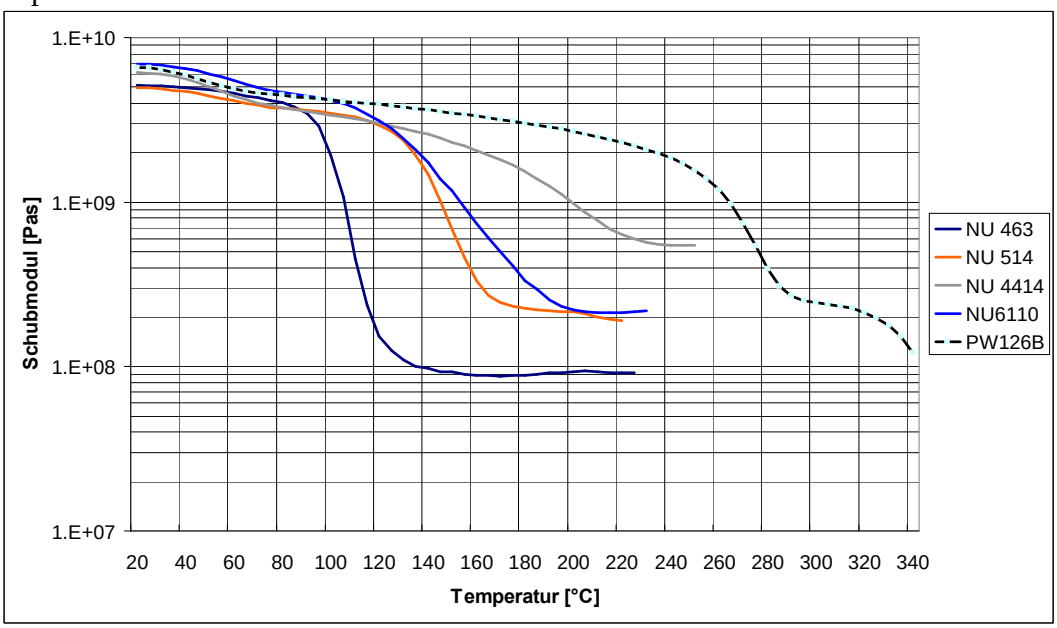


Abb. 8 Schubmodul von verschiedenen Epoxid-Formmassen

Dieses Diagramm zeigt die Variationsmöglichkeiten bei der Formulierung**.** Alle Epoxid-Formmassen durchlaufen einen Bereich, in dem die Werte auf ein tieferes Niveau abnehmen, das sie dann bis zur thermischen Zerstörung bei sehr hohen Temperaturen halten. Der Wendepunkt der Kurve entspricht dabei der Glasübergangstemperatur (Tg). Die Variationsmöglichkeiten durch Harz und Härter ermöglichen es die unterschiedlichsten thermischen Anforderungen zu erfüllen, von sehr flexiblen (Tg≈110°C) bis zu sehr steifen Systemen (Tg>250°C).

Die Formschwindung eines Formteiles hängt bei Epoxid-Formmassen von der Matrix und den Füll- und Verstärkungsstoffen ab. Da die Matrix bei Epoxid-Formmassen nach der Reaktion ein dreidimensionales Netzwerk bildet, ist die Formschwindung ein reproduzierbarer physikalischer Vorgang und abhängig vom linearen Wärmausdehnungskoeffizienten. Der Ausdehnungskoeffizient kann spezifisch auf die zu umhüllenden Werkstoffe angepasst werden.
Der Nachschwund ist mit 0,01% vernachlässigbar gering.

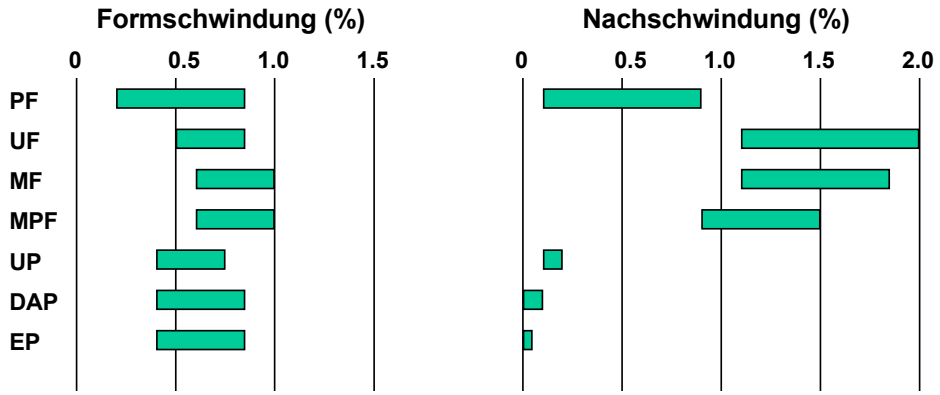


Abb 9 Vergleich der Form-und Nachschwindung verschiedener Duroplaste

Die geringe Schwindung verursacht zwangsläufig weniger Spannungen und ermöglicht eine hervorragende Dimensionsstabilität. Sie ist auch eine wichtige Voraussetzung für enge Toleranzen, wie sie für funktionelle Masse, z. B. für Dichtbereiche, elektrische Isolierungen oder als Basis für leitfähige Beschichtungen erforderlich sind.

Das ist auch der Grund warum mit Epoxid-Formmasse umspritzte Formteile keine Schwindungsmarkierungen aufweisen. Das ist ein grosser Unterschied zu Thermoplasten, wo immer mit der Orientierung der langkettigen Moleküle gerechnet werden muss, was an Wanddickenübergängen zu Einfallstellen führt.

Duroplast Moleküle haben während der Verarbeitung im Vergleich zum Thermoplast ein sehr niedriges Molekulargewicht. Innerhalb der Duroplastfamilie weisen Epoxid-Formmassen die niedrigsten Verarbeitungsviskositäten auf. Das ist auch der Grund warum auch mit über 70 Gewichts % gefüllte Epoxid-Formmassen mit Forminnendrücken bis unter 50 bar verarbeitet werden können.
Auch können Umhüllungsschichtstärken von unter 1 mm bei guter Rissbeständigkeit ohne Probleme realisiert werden.

Diese niedrige Viskosität ist auch eine der Voraussetzungen für die Teilimprägnierung (mit PA / PBT nicht realisierbar, mit PPS / LCP nur mit extrem kurzen Einspritzzeiten, d.h. hohen Drücken im Formnest) oder vollständige Imprägnierung von Wicklungen sowie die schonende Umhüllung von elektronischen Bauelementen auf Leiterplatten.

Abb 10 Teilimprägnierung/Vollimprägnierung

Die Imprägnierung ist neben der Abdichtung gegen Wasser und Chemikalien gleichzeitig auch die Voraussetzung für eine gute Verlustwärmeableitung und damit niedrigere Betriebstemperatur . Durch entsprechende Wahl der Füllstoffe kann mit Epoxid-Formmassen eine Wärmeleitfähigkeit von über 2,0 W/mK erreicht werden mit ausreichender mechanischer Festigkeit. Das ist das 4-5 fache der für Thermoplaste üblichen Werte.

Tab. 1 zeigt zusammenfassend einen Vergleich der Eigenschaften von Epoxid-Formmassen mit technischen Thermoplasten.

Eigenschaften	PA/PBT	PPS/LCP	EMC
Volumen Preis	tief	mittel/hoch	mittel
Dichte (g/cm3)	1.5-1.7	1.6-1.7	1.8-2.0
Dimensionsstabilität	schlecht	mittel	sehr gut
Schwindung	hoch	hoch	sehr niedrig
Schwundmarkierungen	ja	ja	nein
Kriechverhalten (bei >100°C)	sehr gross	mittel	klein
Gestaltungsfreiheit	sehr wenig	wenig	sehr gut
Rissbeständigkeit an Bindenähten	schlecht	schlecht	sehr gut
Wärmeleitfähigkeit	schlecht	mittel	gut / sehr gut
Wärmeableitung	sehr schlecht	schlecht	gut / sehr gut
Temperatur Index (IEC 216)	B&F	H	F&H
Wasseraufnahme	hoch	niedrig	niedrig
Chemikalienbeständigkeit	mittel	gut	gut
Abdichtung der Wicklung	sehr schlecht	mittel	gut

Tab. 1 Vergleich Eigenschaften Thermoplast / EMC

Verarbeitung von Epoxidformmassen

Für die Verarbeitung von Epoxid-Formmassen kommen neben dem einfachen Pressverfahren, welches für Mechatronik-Bauteile weniger relevant ist, sowohl das Spritzpressen als auch das Spritzgiessen in Betracht. Wichtig ist in beiden Fällen, dass das Material vor dem Formgebungsprozess plastifiziert wird, um Luft aus dem Granulat zu verdrängen und das Fliessverhalten und die Härtezeit zu optimieren. Ausnahme ist hier die Multiplunger-Technik mit den sehr kleinen Tablettengewichten, wo auf die Vorwärmung verzichtet wird. Beim Spritzpressen geschieht diese Vorbereitung extern mittels entweder einer Tablettiereinrichtung plus HF-Vorwärmgerät oder in einem Schritt mittels eines Vorplastifiziergerätes. Beim Spritzgiessen wird das Material in der Spritzgiessmaschine selbst während des Prozesses plastifiziert.

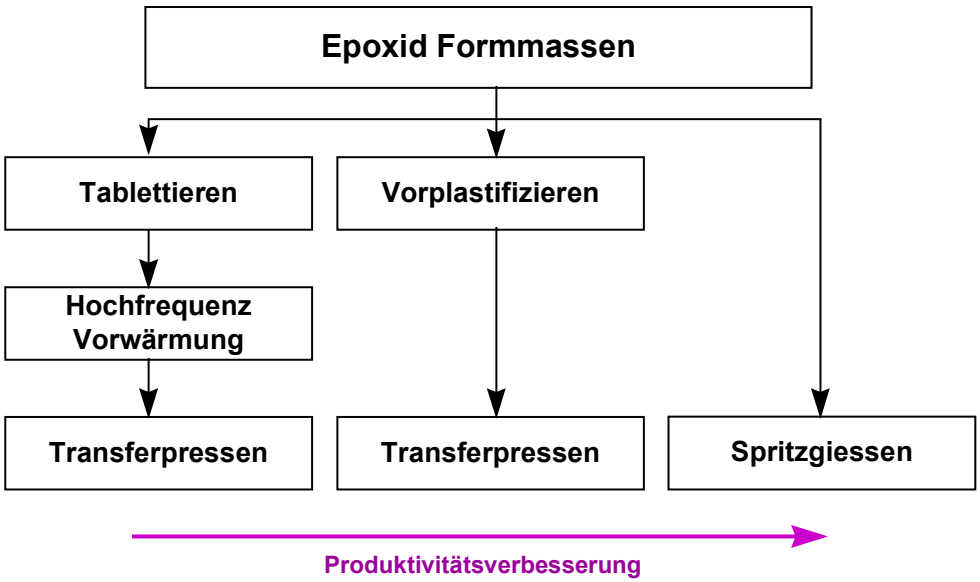


Abb 10 Verarbeitungsverfahren

Aufgrund des einfachen Handlings und der guten Automatisierbarkeit gewinnt die Spritzgiesstechnik ständig an Bedeutung. Vielfach bestehen jedoch noch Vorbehalte bezüglich der Prozesssicherheit bei der Spritzgiessverarbeitung von Epoxid-Formmassen. Daher soll hier noch ein kurzer Hinweis zur Parametereinstellung für EMC gegeben werden.
Hauptursache für Verarbeitungsprobleme sind die Bedenken, die Masse könnte schon frühzeitig im Zylinder so weit reagieren, dass eine problemlose Formfüllung nicht mehr gewährleistet ist. Es wird daher versucht dem Material die Wärme möglichst spät zuzuführen, d.h. es werden einzugseitig tiefe und düsenseitig relativ hohe Temperaturen im Zylinder eingestellt. Dem grossen Temperaturgradienten wird dann mit einem hohen Staudruck gegengesteuert, um das Material noch rechtzeitig aufzuschmelzen. Da die Masse auf diese Weise wenig homogen aufgeschmolzen wird und während der Härtezeit weiterhin Energie zugeführt bekommt, kann nicht mit einem Massepolster gefahren werden. Die Folge sind mangelnde Kontrolle der Verdichtung des Teiles (⇒ Qualitätsschwankungen) und Intoleranz des Prozesses gegenüber Zykluszeitschwankungen oder Unterbrechungen. Nutzt man hingegen die gesamte zur Verfügung stehende Zylinderlänge zur Plastifizierung indem man schon einzugseitig höhere Temperaturen einstellt, reicht düsenseitig eine Temperatur, die der gewünschten Massetemperatur vor dem Einspritzen entspricht. Dem Material wird damit während der Härtezeit keine weitere Energie

zugeführt und der Staudruck kann auf ein notwendiges Minimum reduziert werden. Die Vorteile, die sich hieraus ergeben sind:

- geringere Spritzdrücke
- gezielte Kontrolle der Verdichtung des Formteiles
- Verhinderung von Masseaufbau
- kürzere Einrichtzeiten
- geringerer Verschleiss

Die Vorteile bezüglich Prozesssicherheit werden aus Abb 11 deutlich. Hier ist der zum Einspritzen erforderliche Druckbedarf für verschiedene Unterbruchzeiten für beide Fahrweisen aufgetragen.
Während bei konventioneller Fahrweise der Spritzdruck nach 3min Unterbruch um 50% steigt und nach 5min die Druckgrenze der Maschine erreicht, steigt er bei der vorgeschlagenen Fahrweise bei 5min lediglich um 20% und selbst bei 10 min erst um 50%. Der Prozess wird somit weit toleranter gegenüber Fertigungsunterbrüchen.

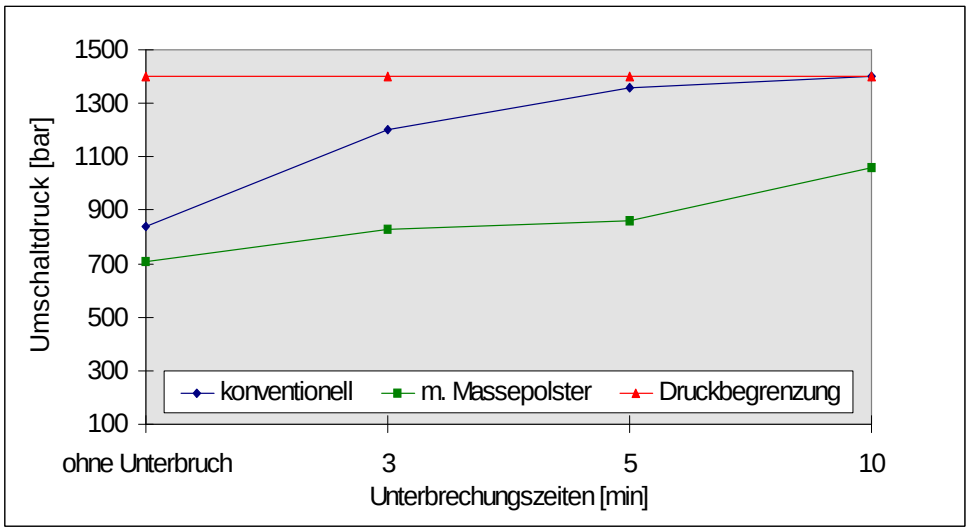


Abb 11 Einfluss von Unterbruchzeiten

Zur weiteren Verbesserung der Prozesssicherheit tragen die neuentwickelten Epoxid-Formmassen bei, bei denen die Reaktivität bei Plastifiziertemperaturen reduziert wird, ohne an Reaktivität bei Werkzeugtemperaturen einzubüssen. Erreicht wird dies durch Einsatz eines gekapselten Katalysators, der erst bei höheren Temperaturen freigesetzt wird. Der Vorteil ist in Abb 12 und 13 erkennbar.
Als Mass für den Reaktionsfortschritt resp. die Fliessfähigkeit dient hierbei die Spirallänge in Anlehnung an ASTM D 3123-72. Aufgetragen ist jeweils die Spirallänge für 1min und 4min Unterbruchzeiten über der Plastifiziertemperatur.

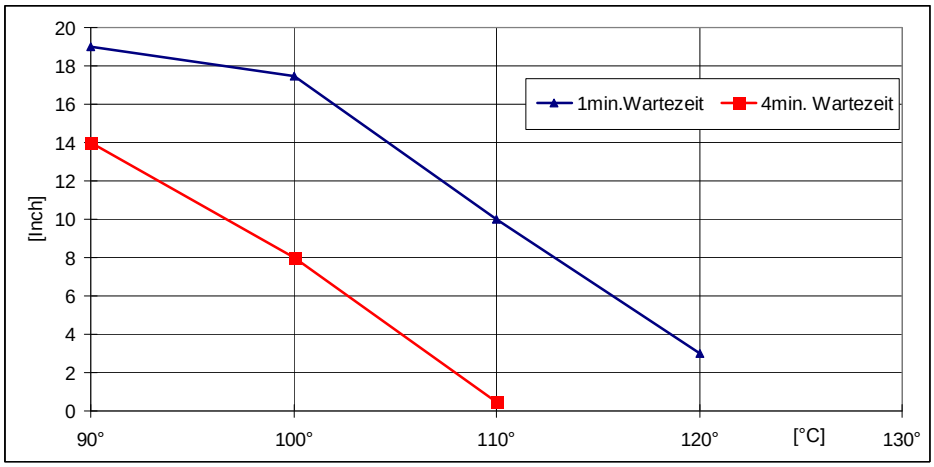


Abb 12 Latenzverhalten eines Produktes ohne gekapselten Katalysator

Das Produkt verliert bei einer Plastifiziertemperatur von 90°C nach 4min bereits ein viertel, bei 100°C mehr als 50% seiner Fliessfähigkeit.

Bei der gleichen Formulierung des Versuchsproduktes LMB 5634, bei der jedoch 100% gekapselter Katalysator eingesetzt wird, bleibt die Fliessfähigkeit bei 90°C/4min fast vollständig erhalten, bei 110°C/4min beträgt der Verlust ca. 35% gegenüber des Ausgangswertes.

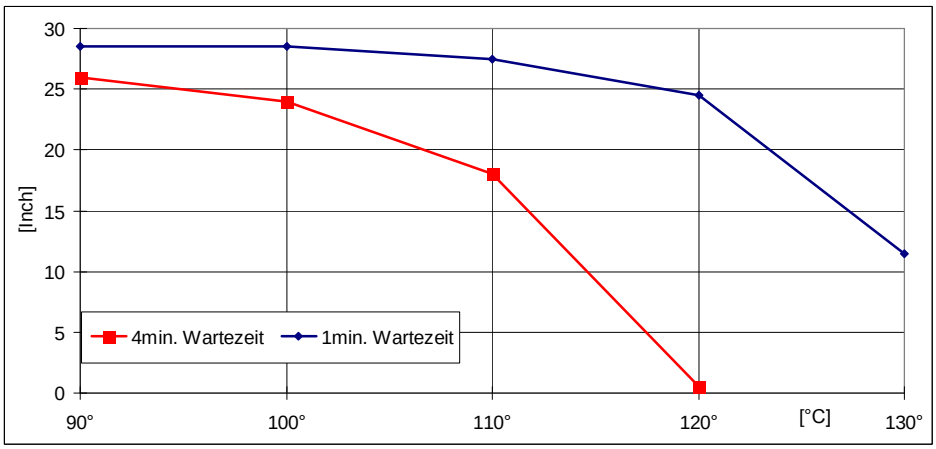


Abb 13 Latenzverhalten von LMB 5634 mit 100% gekapseltem Katalysator

Tab. 2 zeigt einen Vergleich der Verarbeitungsbedingungen von Epoxid-Formmassen zu verschiedenen technischen Thermoplasten.

Verarbeitung	PA/PBT	PPS/LCP	EMC
Verarbeitungstechnik	**Spritzguss**	**Spritzguss**	**Spritzguss & Spritzpressen**
Schmelzetemperatur	<300°C	<400°C	<110°C
Werkzeugtemperatur	80-120°C	120-160°C	160-190°C
Spritzdruck	<1500bar	<1500bar	<800bar
Werkzeuginnendruck			50-250bar
Spritzzeit	<10s	<5s	<20s
Härtezeit (bei 2mm Wandstärke)	<45s	<45s	<45s
Härtezeit (bei 5mm Wandstärke)	<120s	<120s	<60s
Vorwärmung von Einlegeteilen	ja	ja	ja
Grund für die Vorwärmung	Füllung	Füllung	Härtung
Schutz der Wicklung beim Einspritzen	ja	sehr wichtig	nein
Imprägnierung der Wicklung	nein	mittel	sehr gut
vollständige Imprägnierung der Wicklung unter Vakuum	nein	nein	ja
Schutz der Wicklung vor Feuchtigkeit / Chemikalien	nein	mittel	sehr gut
spezielle Entlüftungen um Flash Bildung zu verhindern	nein	ja	ja
Materialrezyklierung	ja	ja	bedingt

Tab.2 Vergleich Verarbeitung Thermoplast / EMC

Anwendungsbeispiele

Magnetspulen

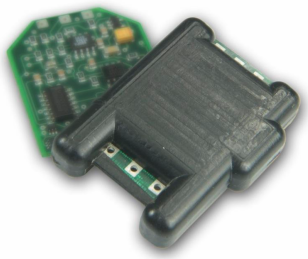
Röntgenröhre für CT

Stecker in der Elektrotechnik

Isolator

Drehzahlsensor

Drehzahlsensor mit integr. Elektronik



Schutz von Elektronik

Zündelektrik

Elektrische Antriebe

Imprägnierte Statorwicklungen