

Lagerungsstabilität, Vernetzung und Eigenschaften von Epoxid-Dicyandiamid- Systemen für Nanoverbundwerkstoffe

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Jan Christoph Gaukler

Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums

14. März 2012

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm F. Maier

Berichterstatter

Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Andreas Hartwig

Vorsitz

Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Akademischer Mitarbeiter

Dr.-Ing. Frank Aubertin

Saarbrücker Reihe

Materialwissenschaft und Werkstofftechnik

Band 37

Lagerungsstabilität, Vernetzung und Eigenschaften von Epoxid-Dicyandiamid- Systemen für Nanoverbundwerkstoffe

Jan Christoph Gaukler

Herausgeber:

Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart

Prof. Dr. Eduard Arzt
Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Prof. Dr.-Ing. Christian Boller
Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch
Prof. Dr. rer. nat. Rolf Clasen
Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels
Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich
Prof. Dr. rer. nat. Martin Müser
Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel
Prof. Dr. rer. nat. Horst Vehoff

Shaker Verlag

Aachen 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Saarbrücken, Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2013

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1671-0

ISSN 1860-8493

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Heißhärtende Epoxide (EP) werden in der industriellen Praxis sehr oft mit Dicyandiamid als Vernetzer formuliert. Diese EP werden seit Jahrzehnten in Klebstoffen und als Matrixharze für leistungsfähige Polymercomposite eingesetzt. So überrascht die bei der Analyse der Literatur entstehende Einsicht, dass wichtige Details der Bildung und der Struktur ihrer Netzwerke trotzdem noch unbekannt oder strittig sind. Um Temperatur und Dauer der Vernetzungsreaktionen gering zu halten, enthalten viele Rezepturen zudem einen Beschleuniger. Er reduziert allerdings die Lagerstabilität bei Raumtemperatur (RT) in unerwünschter Weise. Über die Vorgänge, die diese Limitierung herbeiführen, besteht ebenfalls keine Klarheit.

Diese unbefriedigende Situation war Anlass zu den Untersuchungen am DGEBA-Dicy-System¹⁾ mit 1-Methylimidazol (1-MI) als Beschleuniger, deren Resultate Herr Gaukler in dieser Monographie vorlegt.

In der Literatur herrscht die Meinung vor, dass 1-MI lediglich die Vernetzungsreaktionen des EP diversifiziert und beschleunigt. Seine erste wichtige Rolle besteht aber, wie Herr Gaukler zeigt, darin, das Lösen des dispergierten, festen Dicy im DGEBA zu niedrigerer Temperatur zu verschieben und erst so die Vernetzung zu ermöglichen. Was auf diese Weise der Verarbeitung nützt, beeinträchtigt zugleich die Lagerfähigkeit dieser beschleunigten EP.

Ausgehend von dem von Partnern in einem Verbundprojekt entwickelten, neuen Ansatz, den Beschleuniger in offenporigen Zeolithen so zu immobilisieren, dass er erst bei Reaktionstemperatur freigesetzt wird, untersucht Herr Gaukler die Wirksamkeit dieser Immobilisierung und die Freisetzung des Beschleunigers. Die mit 1-MI beladenen Zeolithe (mittlere Größe 250 nm) immobilisieren den Beschleuniger so gut, dass die Lagerdauer des damit gefüllten, präpolymerisierten EP bei RT etwa 60 d beträgt. Sie erreicht sogar weit mehr als sieben Monate, wenn das EP nicht vorpolymerisiert wurde. Diesen ausgezeichneten Effekt kann Herr Gaukler mit einem mehrstufigen Mechanismus erklären. Der Mechanismus umfasst die extrem schlechte Löslichkeit des Dicy in DGEBA bei RT, das zur Adsorption hin verlagerte Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des 1-MI, die folglich geringe Menge an freigesetztem 1-MI, das zudem in 1-MI-DGEBA-Zwitterionen gebunden ist, und die unerwartet träge Reaktion der letztlich doch gelösten, geringen Menge des Dicy bei RT.

Die umfangreiche Literatur schlägt viele Reaktionsschritte und -mechanismen für die chemische Vernetzung in unbeschleunigten und beschleunigten Dicy-EP-Systemen vor, aber sie führt die Varianten nicht zusammen, die aus den Tautomeren des Dicy folgen. Selbst fortgeschrittene Studien lassen offen, welche Reaktionen unter welchen Bedingungen dominieren und wie sich das auf die Werkstoffeigenschaften auswirkt. Auch bleibt weitgehend offen, ob die vorgeschlagenen Reaktionsschritte auch dann noch ablaufen, wenn die molekulare Mobilität im entstehenden hochmolekularen EP-Netzwerk drastisch sinkt.

¹⁾ DGEBA = Diglycidylether des Bisphenol A, ein sehr häufig verwendetes flüssiges EP; Dicy = Dicyandiamid
Dissertation Jan Christoph Gaukler

Die Monographie trägt hier zu einem vertieften Verständnis sowohl des unbeschleunigten als auch des 1-MI-beschleunigten EP bei und stützt sich auf eine breite Basis experimenteller Daten. Die Studie des Verlaufes der Vernetzung bei 170 °C und der Alterung vernetzter Proben in Wasser führen zu einem detaillierten Bild von der Hierarchie der Teilreaktionen während der Netzwerkbildung ohne und mit Beschleuniger. 1-MI forciert das Auflösen des Dicy und die Vernetzung bereits während des Heizens (10 K/min) ab ≈ 64 °C. Ist der Beschleuniger im Zeolithen immobilisiert, so sind dazu ca. 100 °C nötig. Hingegen muss das unbeschleunigte, vorpolymerisierte System erst 170 °C erreichen, ehe gelöstes Dicy und seine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Da die Reaktivität der funktionellen Gruppen des Dicy unerwartet schwach ist, spielt die Vernetzung des DGEBA über die entstehenden OH-Gruppen auch bei 170 °C eine unerwartet starke Rolle in der Netzwerkbildung. Insgesamt wird erstmals klar, welche Vielfalt an Grundbausteinen diese EP-Netzwerke tatsächlich enthalten. Zudem umgibt sich ein Teil der Dicy-Partikel während des Lösens mit einer „Schale“ aus Netzwerkbausteinen. Sie sorgt dafür, dass solche Partikel im fertigen Netzwerk vorkommen. Die Zeolithe verändern die chemische Situation im präpolymerisierten EP nicht, aber sie variieren die dielektrische α -Relaxation und sie reduzieren die Aktivierungsenergie der β -Relaxation. IR-Spektren geben den Hinweis, dass sich dahinter ein Orientierungseffekt der Nitrilgruppen des Präpolymers verbirgt. Er wird hervorgerufen von der Wechselwirkung der Nitrilgruppen mit sorbiertem Wasser bzw. mit OH-Gruppen auf den Zeolithen. Für diese Interpretation spricht auch, dass die α -, β - und, zum Teil, die γ -Relaxationen andere Merkmale aufweisen, wenn die Zeolithe mit 1-MI beladen sind.

Das von der Temperatur abhängende Zusammenspiel der Transportprozesse der Reaktanden und ihrer vielfältigen, aber unterschiedlich schnellen Reaktionen erzeugt eine mikro- und nanoskopisch hochgradig inhomogene Netzwerkstruktur, deren Wirkungen auf das technische Materialverhalten künftig weitere Betrachtung verdient. Weil die Netzwerkstruktur aber stark von der Temperaturführung während der Vernetzung abhängt, ist schon jetzt klar, dass Resultate zur Lagerstabilität, die in der Literatur für erhöhte Temperaturen berichtet werden, nicht auf die Lagerfähigkeit bei RT übertragen werden dürfen.

Die im Folgenden dargestellten Forschungsergebnisse werden sicherlich wichtige Implikationen für Herstellung und Einsatz dieser Klasse von Epoxidharzen haben.

Saarbrücken, im Mai 2012

Wulff Possart

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand zwischen 2007 und 2011 am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren an der Universität des Saarlandes.

Herrn Prof. Dr. Wulff Possart gilt mein hochachtungsvoller Dank, dass er mich mit seiner fachlich qualifizierten Unterstützung, seiner Diskussionsbereitschaft und seiner Erfahrung auf meinem Weg zum selbstständig forschenden Wissenschaftler begleitete. Besondere Wertschätzung empfinde ich auch darüber, dass ich bei der Bearbeitung von Forschungsprojekten, auf Konferenzen und in der Lehre unschätzbar wertvolle Erfahrungen sammeln konnte. Für das in mich gesetzte Vertrauen danke ich Herrn Prof. Possart sehr.

Herzlich danke ich meinen Kollegen, den Herren Dr.-Ing. Andreas Meiser, Dr.-Ing. Carsten Wehlack, Dipl.-Ing. Ludovic Krogh und Dipl.-Chem. Christophe Nies, für den intensiven, wissenschaftlichen Austausch, die freundschaftliche Zusammenarbeit und die schöne und angenehme Zeit im Labor und in der Polymeria. Meinem Kollegen, Herrn Dr. Peer Fehling, danke ich für die Hilfe mit Rat und Tat und die fachlichen Diskussionen.

Den Mitgliedern meiner Projektgruppe, Frau Dipl.-Ing. Odette Devriendt, Frau Dipl.-Ing. Pauline Dezalys, Frau Dipl.-Ing. Cécile Duflox, Herrn Dipl.-Ing. Ludovic Krogh, Herrn Dipl.-Ing. Gilles Meistermann, Herrn cand.-ing. Tobias Knecht, Herrn cand.-ing. Christian Otto und Herrn Daniel Schäfer, danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und dafür, dass sie mit ihren Studien- und Diplomarbeiten und / oder ihren Hiwi-Tätigkeiten wertvolle Beiträge zu meiner Arbeit leisteten. Merci beaucoup!

Unseren Sekretärinnen, Frau Beate Epstein und Frau Alice Goldschmidt, danke ich für die verwaltungstechnische Unterstützung und für die schöne Zeit in unserem gemeinsamen Büro. Unseren Technikern, Herrn Peter Kohl und Herrn Werner Rauber, danke ich nicht nur für das Funktionieren unserer Messgeräte und das Ausfeuern der vielen DES-Proben, sondern auch dafür, dass sie mir mit genialen Erfindungen und Konstruktionen helfend zur Seite standen, insbesondere in der Endphase meiner Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Wenz und Frau Jutta Ganz gilt mein Dank für die GPC-Untersuchungen am Lehrstuhl für organische, makromolekulare Chemie. Für die Unterstützung und den unbürokratischen Zugang zum Rasterelektronenmikroskop des Lehrstuhls für technische Physik und zum Rotationsmikrotom des Leibniz-Instituts für Neue Materialien danke ich Herrn Prof. Dr. Rainer Birringer und Herrn Dipl.-Ing. Jörg Schmauch sowie Herrn Dr. Herbert Schmid und Frau Aude Haettich. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß, Herrn Dr.-Ing. Daniel Vogt und Herrn Dipl.-Ing. Sascha Gramsch-Kempkes für den unkomplizierten Zugang zum Speedmixer der Arbeitsgruppe „Werkstoff- und Oberflächentechnik“ der Technischen Universität Kaiserslautern.

Für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Erforschung des DDA-Auflösens, die Bereitstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen und die vielen fachlichen Diskussionen in angenehmer Atmosphäre an der Universität von Luxemburg bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger, Frau Dr. Martine Philipp und Herrn Dr. Ulrich Müller.

I would sincerely thank to Prof. John F. Watts and Paulo Marino, PhD, for the access to the XP spectrometer of the University of Surrey in UK and for the common supervision of the student research project “XPS investigation of two hot curing epoxy adhesives in unaged and in hydro thermally aged state“.

Liebevoll danke ich meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Oma.

Je remercie de tout mon cœur ma compagne, Odette.

Saarbrücken, im November 2011

Jan Christoph Gaukler

Kurzfassung

Epoxidsysteme werden eingesetzt als Konstruktionsklebstoff im Bauwesen, als Strukturklebstoff zum Automobil-, Schiffs- und Flugzeugbau, als Vergussmasse zur Verkapselung elektrischer Bauteile oder in Form von Beschichtungen und Lacken gegen Korrosion. Ebenso häufig finden sie Verwendung als Matrixmaterial zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.

Ihre chemische Basis bilden Epoxidharz und Härter, wobei Dicyandiamid (DDA) einer der bedeutendsten Härter ist. Solche Epoxid-DDA-Systeme härten aber nur in Anwesenheit eines Beschleunigers effizient (niedrige / kurze Aushärtungstemperatur / -zeit) aus. Dieser ruft bei Raumtemperatur jedoch Vorgänge hervor, die die Viskosität mit zunehmender Lagerungszeit erhöhen und die Verarbeitung der Reaktivsysteme unmöglich machen. Für Abhilfe sollen Zeolithe sorgen, die einen in ihren Poren bei 25 °C verankerten Beschleuniger bei Temperaturerhöhung freisetzen können.

In dieser Arbeit wird nachgewiesen, dass diese beschleunigerbeladenen Zeolithe einem Epoxid-DDA-System Lagerungsstabilität (mehr als 220 Tage) und effizientes Aushärtungsverhalten bei 170 °C (Aushärtungszeit kürzer als 30 min) verleihen. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Epoxidharz, DDA, Beschleuniger und Zeolithoberfläche werden die viskositäts erhöhenden Vorgänge bei 25 °C aufgeklärt, die Netzwerkbildung während der Heißhärtung bei 170 °C erforscht und die Struktur dieses effizient ausgehärteten Epoxid-Zeolith-Verbundwerkstoffes mit seinen Eigenschaften verknüpft.

Wissenschaftliche Methoden

Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase, Massenspektrometrie nach Elektrosprayionisation, Gelpermeationschromatographie, Dynamische Differenzkalorimetrie, FTIR-Spektroskopie, Dielektrische Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie

Schlagwörter

Epoxidharz, Dicyandiamid, Lagerungsstabilität, Aushärtung, Netzwerkbildung

Résumé

Les systèmes époxy sont utilisés pour les colles dans le bâtiment, l'industrie automobile, navale, aéronautique et pour isoler des composants électroniques. On les emploie également en revêtements contre la corrosion et en tant que matrice pour les composites.

Ces systèmes se composent d'une résine époxy et d'un durcisseur comme le dicyandiamide, qui est, actuellement, l'un des plus utilisés. L'utilisation d'un accélérateur dans les systèmes époxy-dicyandiamide améliore leur durcissement (rapide ou à basse température) mais rend leur utilisation plus difficile du fait d'une augmentation plus rapide de la viscosité, ce qui écourte également leur durée de stockage. Pour palier à ces inconvénients, l'accélérateur est ancré dans les pores de zéolithes spécifiques. Une élévation de la température entraîne la libération, comme l'a montré l'analyse thermogravimétrique.

Ces travaux prouvent que ces zéolithes chargées avec un accélérateur permettent une durée de stockage supérieure à 220 jours (pour 180 jours souhaités) et une réduction du temps de réticulation à moins de 30 min à 170 °C, satisfaisant ainsi les objectifs des partenaires industriels. L'étude des propriétés calorifiques et diélectriques de ce système permet le suivi de la réticulation pendant le durcissement à 170 °C, ainsi que la compréhension des interactions entre la résine époxy, le dicyandiamide, l'accélérateur et la surface des zéolithes.

Abstract

Epoxy reactive systems are used as a structural adhesive in civil engineering, automotive engineering, shipbuilding and aircraft construction as well as for encapsulating electrical components. They are utilised as coatings and lacquers against corrosion and as a matrix material for polymer composites.

Their chemical base consists of an epoxy resin and a hardener like dicyandiamide as one of the most applied hardeners. But, these epoxy-dicyandiamide reactive systems cure efficiently (low curing temperature, short curing time) only with an accelerator. This accelerator, however, activates processes at room temperature that lead to an increase of viscosity and hence to the loss of process ability. That reduces the shelf life considerably. For prolongating the shelf life, special zeolites shall encapsulate an accelerator in their pores. According to thermal gravimetric analysis, the zeolites release this accelerator when the temperature increases.

In this thesis, it is proven that the zeolites loaded with an accelerator give an epoxy-dicyandiamide reactive system a shelf life of more than 220 days at room temperature. Moreover, this zeolite-modified epoxy cures efficiently at 170 °C (curing time: less than 30 min). Considering the interaction of epoxy resin, dicyandiamide, accelerator and the zeolite surface, the processes that lead to an increase of viscosity, the structure formation during the curing at 170 °C and the caloric and dielectric properties are explained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vorgehensweise	5
2.1	Materialien	5
2.1.1	EP-Basissystem	5
2.1.2	EP-Ansatz, Vorpolymerisation und Weiterverarbeitung	10
2.1.3	Beschleuniger.....	11
2.1.4	Zeolithe	12
2.1.5	Vernetzungssteuernde Module	14
2.1.6	Untersuchte EP-Modellsysteme.....	14
2.1.7	Heißhärtung.....	15
2.2	Standardproben	16
2.2.1	Probenherstellung.....	16
2.2.2	Hochleistungsflüssigchromatographie mit Umkehrphase	17
2.2.3	Massenspektrometrie nach Elektronensprayionisation.....	19
2.2.4	Gelpermeationschromatographie	20
2.2.5	FTIR-Spektroskopie	22
2.2.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	26
2.2.7	Mikrotomie	27
2.2.8	Rasterelektronenmikroskopie	28
2.3	Spezielle Proben.....	30
2.3.1	Polarisationsmikroskopie	30
2.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	31
2.3.3	Dielektrische Spektroskopie	33
2.4	Lagerungsbedingungen	39
3	Vorpolymerisiertes Basissystem EP	41
3.1	Reaktionsmechanismen von Epoxiden - Stand des Wissens	41
3.2	Oligomerbildung im DGEBA-DDA-Reaktivsystem.....	52
3.2.1	Bestimmung der Molmassen mittels RP-HPLC und ESI-MS	53
3.2.2	Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC	55
3.2.3	Chemische Strukturauflärung mittels IRS.....	56
3.2.4	Reaktionsschema der Oligomerbildung	63
3.3	Inhomogenität des vorpolymerisierten Basissystems EP	76
3.4	Einfluss des spektroskopischen Oxiranumsatzes auf die Eigenschaften des EP	77
3.4.1	Bestimmung des spektroskopischen Oxiranumsatzes mittels IRS.....	77
3.4.2	Kalorische Eigenschaften	78

3.4.3	Dielektrische Eigenschaften	79
3.5	Zusammenfassung.....	85
4	Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme.....	89
4.1	EP-Modellsystem EP _{1-MI}	89
4.1.1	Reaktionen von Epoxiden und Beschleunigern - Stand des Wissens	89
4.1.2	Bestimmung der Molmassen mittels RP-HPLC und ESI-MS	95
4.1.3	Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC	97
4.1.4	Chemische Strukturauflklärung und spektroskopischer Oxirangehalt	98
4.1.5	Inhomogenität	100
4.1.6	Kalorische Eigenschaften	101
4.1.7	Dielektrische Eigenschaften	102
4.1.8	Zusammenfassung.....	107
4.2	EP-Modellsysteme EP _{μ-zoo} und EP _{n-zoo}	108
4.2.1	Chemische Strukturauflklärung und spektroskopischer Oxirangehalt	108
4.2.2	Inhomogenität	111
4.2.3	Kalorische Eigenschaften	112
4.2.4	Dielektrische Eigenschaften	114
4.2.5	Zusammenfassung.....	120
4.3	EP-Modellsysteme EP _{μ-mod} und EP _{n-mod}	123
4.3.1	Chemische Strukturauflklärung und spektroskopischer Oxirangehalt	123
4.3.2	Inhomogenität	126
4.3.3	Kalorische Eigenschaften	126
4.3.4	Dielektrische Eigenschaften	128
4.3.5	Zusammenfassung.....	135
4.4	Zusammenfassung.....	136
5	Lagerfähigkeit	139
5.1	Stand des Wissens	139
5.2	Unbeschleunigte Epoxid-DDA-Reaktivsysteme	142
5.2.1	Unvorpolymerisiertes Basissystem EP*	142
5.2.2	Vorpolymerisiertes Basissystem EP	144
5.2.3	Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme EP _{μ-zoo} und EP _{n-zoo}	156
5.2.4	Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge	159
5.3	Beschleunigte Epoxid-DDA-Reaktivsysteme	161
5.3.1	Unvorpolymerisiertes Modellsystem EP* _{1-MI}	161
5.3.2	Vorpolymerisiertes EP-Modellsytem EP _{1-MI}	168
5.3.3	Vorpolymerisierte EP-Modellsysteme EP _{μ-mod} und EP _{n-mod}	172
5.3.4	Unvorpolymerisiertes EP-Modellsytem EP* _{n-mod}	176
5.3.5	Modell der lagerungszeitbegrenzenden Vorgänge	180

6.	Netzwerkbildung und Eigenschaften der ausgehärteten Reaktivsysteme.....	183
6.1	Chemische Vernetzung.....	183
6.1.1	Stand des Wissens	183
6.1.2	Netzwerkbildung der vopolymerisierten Systeme EP und EP _{1-MI}	187
6.1.3	Reaktionsschema der chemischen Vernetzung des EP und des EP _{1-MI}	211
6.2	Effizientes Aushärten	223
6.2.1	Einfluss von Zeolithen - Stand des Wissens	223
6.2.2	Unbeschleunigte Reaktivsysteme EP, EP _{μ-zeo} und EP _{n-zeo}	224
6.2.3	Beschleunigte EP-Modellsysteme EP _{1-MI} , EP _{μ-mod} , EP _{n-mod} und EP* _{n-mod}	229
6.2.4	Zusammenfassung	231
6.3	Eigenschaften des ausgehärteten Zustandes.....	242
6.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	242
6.3.2	Dielektrische Spektroskopie	251
6.3.3	Zusammenfassung.....	266
6.4	Zusammenfassung.....	267
7	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick.....	271
8	Literaturverzeichnis	283
9	Anhang.....	299
9.1	Quantitative Auswertung der IR-Spektren.....	299
9.2	NMR-Spektren	301
9.3	DES-Spektren von DGEBA	301
9.4	Eigene und weitere Veröffentlichungen.....	307
9.4	Abkürzungsverzeichnis	312