



Zucong Zhang

**Funktionelle Haftvermittler mit hoher  
Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit  
für Hochspannungsanwendungen**

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer:

Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Priv.-Doz. Frank Wiesbrock

Em.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer

Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM)

Graz, Oktober 2016

---

---

---

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

28.10.2016

Datum

Zucy Zhang

Unterschrift

---

---

---

## Danksagung

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde im K-Projekt PolyComp an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL) im Rahmen des COMET-Programms des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft unter Beteiligung der Technischen Universität Graz, der Montanuniversität Leoben und Siemens AG Österreich Transformers Weiz erstellt und mit Mitteln des Bundes und des Landes Steiermark gefördert.

Herrn Dipl.-Chem. Priv.-Doz. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock und Herrn Em.Univ.-Professor Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, die stete Ansprechbarkeit bei allen Problemen und die hervorragende Betreuung meiner Arbeit.

Bei Herrn Univ.-Doz. Dr.techn. Robert Schwarz und Herrn Dr.techn. Georg Pukel sowie Professor em. Michael Muhr und Professor Uwe Schichler möchte ich mich bedanken für die gute Atmosphäre, die tolle Zusammenarbeit sowie die wertvollen fachlichen Diskussionen im PolyComp-Projekt.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Elisabeth Kerschhofer für die Charakterisierungen der kommerziellen Epoxidharze in der frühen Phase des Projektes. Diese Charakterisierungen sind im Anhang der Arbeit wiedergegeben.

Dr. Florian Mostegel danke ich für die kritische Durchsicht beim Korrekturlesen.

Bei meinen (ehemaligen) Kollegen der Arbeitsgruppe, namentlich Klaus Luef, Robin Hofmann, Martin Rausch, Alexander Eibel, Elisabeth Kerschhofer, Dr. Martin Fimberger, Sarah Schiller, Charlotte Petit, Tadeja Rozanc und Janez Slapnik danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die hervorragende Zusammenarbeit.

Bei Christoph Müller und Bettina Wieser möchte ich mich für die hochspannungstechnischen Messungen meiner Proben sowie die Interpretation der Ergebnisse besonders bedanken.

---

Dr. Bernd Fuchsbichler danke ich für die Einschulung am Rasterelektronenmikroskop. Für die Durchführung der thermogravimetrischen Analysen und Messungen der Kernresonanzspektren möchte ich mich bei Josefine Hobisch und Petra Kaschnitz bedanken. Bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Klaus Reichmann möchte ich mich für die Unterstützung bei der Permittivitätsmessung bedanken. Außerdem danke ich den PCCL-Kollegen, namentlich Inge Mühlbacher, Andreas Moser und Dr. Michael Feuchter für die Strömungspotentialmessungen, die mechanischen Tests sowie die dynamischen Differenzkalorimetrie-Messungen. Allen Kollegen des Instituts für Chemische Technologie von Materialien danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre.

Bei Renate Trebizan, Petra Dobnik und Petra Köck möchte ich mich für ihre Hilfe in allen administrativen Tätigkeiten bedanken.

Ein großes und herzliches „Dankeschön“ möchte ich Herrn Johann Schlegl für die Verarbeitungen von zahlreichen Proben in der Werkstatt aussprechen.

Der größte Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Großeltern und Eltern für die Ermöglichung des Studiums sowie ihrer Unterstützung zu jedem Zeitpunkt. Bei meiner Frau Yi möchte ich mich ganz besonders für ihr Verständnis und ihren uneigennütigen Einsatz für unsere Familie während dieser Zeit bedanken.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Isolationsmaterialien für Hochspannungsanwendungen .....	2
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Bisheriger Kenntnisstand .....</b>	<b>7</b>
3.1	Grundlagen der Adhäsion .....	7
3.1.1	Van-der-Waals-Wechselwirkung.....	8
3.1.2	Kovalente Bindung .....	8
3.1.3	Mechanisches Interlocking.....	9
3.1.4	Diffusion.....	9
3.1.5	Elektrostatische Wechselwirkung .....	10
3.1.6	Kapillare Wechselwirkung .....	10
3.2	Epoxidharz.....	11
3.2.1	Härtung .....	14
3.2.2	Epoxidharz als Klebstoff für Transformerboards.....	16
3.3	Kaseinklebstoff .....	17
3.3.1	Kasein.....	18
3.3.2	Stabilität von Kasein-Mizellen .....	19
3.3.3	Herstellung von Kasein .....	20
3.3.4	Herstellung von Kaseinklebstoff.....	21
3.3.5	Füllstoffe für Kaseinklebstoffe: Wechselwirkungen zwischen Metalloxiden und Peptiden/Proteinen .....	22
3.3.6	Struktur von Böhmit.....	25
3.4	Wichtige Begriffe in der Hochspannungstechnik.....	27
3.4.1	TE-Erscheinungen.....	28
3.4.2	TE-Quellen in verklebten Transformerboards .....	30
3.4.3	TE-Messtechnik und Dateninterpretation .....	33
3.5	Analysenmethoden.....	35
3.5.1	Strömungspotential-Messung .....	35

---

<b>4</b>	<b>Neue Ergebnisse .....</b>	<b>41</b>
4.1	Modellstudie von Epoxidharzen .....	41
4.1.1	Oberflächenfunktionalität .....	41
4.1.2	Vernetzungskinetik .....	46
4.1.3	Diskussion der Ergebnisse.....	49
4.2	Voruntersuchungen der verschiedenen Klebstoffe .....	51
4.2.1	Herstellung der Kaseinklebstoffe .....	51
4.2.2	Proben für die Voruntersuchungen.....	52
4.2.3	Erste Ergebnisse der TE-Messungen.....	53
4.2.4	Vermeidung von Lufteinschlüssen in der Epoxidharz-Verklebung .....	54
4.2.5	Diskussion der Ergebnisse.....	57
4.3	Füllstoffmodifizierte Kaseinklebstoffe .....	58
4.3.1	Ausgewählte Füllstoffe – Böhmiten .....	59
4.3.2	Probenbezeichnung .....	60
4.3.3	Mechanische Charakterisierung .....	62
4.3.4	Quellgrad .....	71
4.3.5	Thermische Beständigkeit.....	73
4.3.6	Ergebnisse der TE-Messungen .....	74
4.3.7	Permittivitätsmessung .....	77
4.3.8	Morphologische Untersuchungen .....	78
4.3.9	Diskussion der Ergebnisse.....	81
4.4	Optimierung der CCWD14-Kaseinklebstoffe .....	82
<b>5</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion und Ausblick .....</b>	<b>84</b>
5.1	Modellstudie von Epoxidharzen .....	84
5.2	Entwicklung und Optimierung eines Kaseinklebstoffes für die Verklebung von Transformerboards .....	86
5.3	Fazit und Ausblick .....	91
5.4	Abstract.....	93
5.5	Kurzzusammenfassung.....	94
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>95</b>
6.1	Verwendete Materialien.....	95
6.1.1	Materialien für die Modellstudie von Epoxidharzen.....	95

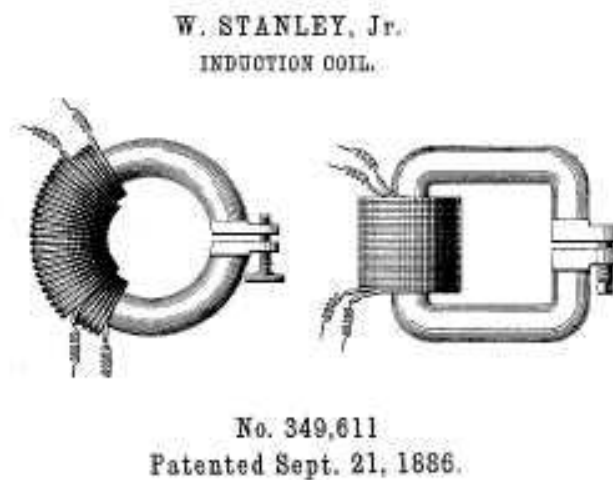


---

6.1.2	Materialien für die Herstellung der Kaseinklebstoffe.....	95
6.1.3	Verklebung der Prüfkörper.....	98
6.2	Charakterisierungsmethoden.....	100
6.2.1	Kontaktwinkel-Messungen.....	100
6.2.2	Zeta-Potential-Messung.....	100
6.2.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	101
6.2.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	101
6.2.5	Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX)..	102
6.2.6	Quelltest.....	102
6.2.7	Mechanische Tests (Zugschertest und 3-Punkt-Biegetest).....	102
6.2.8	Permittivitätsmessung.....	104
6.2.9	Teilentladungsmessung.....	104
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>107</b>
7.1	Strukturanalysen von Araldite DBF / HY956.....	107
7.1.1	Strukturanalysen von Araldite DBF.....	107
7.1.2	Strukturanalysen von Härter HY 956.....	110
7.1.3	DSC-Auswertung des Harzes Araldite DBF / HY 956.....	114
7.2	Morphologische Untersuchung der verklebten Proben.....	115
7.2.1	Araldite DBF / HY 956.....	115
7.2.2	CCW.....	116
7.2.3	CCWD_3%.....	117
7.2.4	CCWD_7%.....	118
7.2.5	CCWD_10%.....	119
7.2.6	CCWD_15%.....	120
7.2.7	CCWD14_3%.....	121
7.2.8	CCWD14_5%.....	122
7.2.9	CCWD14_7%.....	123
7.2.10	CCWD14_10%.....	124
7.3	TE-Untersuchungen von Proben mit Doppelverklebungen.....	125
<b>8</b>	<b>Publikationen.....</b>	<b>127</b>
<b>9</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>130</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>132</b>

# 1 Einleitung

Die Entdeckung der elektromagnetischen Induktion durch Michael Faraday im Jahr 1831<sup>[1]</sup> bestätigte das Entstehen eines elektrischen Feldes bei einer Änderung der magnetischen Flussdichte und ebnete der Erfindung von Transformatoren 55 Jahre später den Weg.<sup>[2]</sup> William Stanley (Westinghouse) baute 1889 den ersten zuverlässigen kommerziellen Transformator (Abbildung 1-1),<sup>[3]</sup> welcher auf den Entwürfen des Ganz-Konzerns in Ungarn und denen von Lucien Gaulard und John Dixon Gibbs in England basierte. Im selben Jahr nahm William Stanley den ersten Transformator im Stadtgebiet Great Barrington in Betrieb, und realisierte damit die erste Demonstration eines wechselstrombasierenden (AC) Energieverteilungssystems. Die Erfindung und Ausbreitung der Leistungstransformatoren hat einerseits die Energieübertragung und -verteilung in Haushalt vereinfacht und andererseits, aufgrund des Transports der Elektrizität unter Hochspannung, enorme elektrische Energie gespart.



**Abbildung 1-1:** Patentzeichnung von William Stanley 1886<sup>[3]</sup>

Im Prinzip besteht ein Transformator aus einem Transformator Kern und Wicklungen. Als Transformator Kern wird je nach dem Einsatzgebiet des Transformators Eisen oder Eisenferrit verwendet. Die Wicklungen um die Spulen bestehen meistens aus mit Kunstharz-Lackierung isoliertem Kupferdraht. Weil die Spannungen im Leistungstransformator von einigen kV, der Generatorspannung, bis zu mehreren 100

kV, den im Hochspannungsnetz üblichen Spannungen, transformiert werden, spielen die Isolationsmaterialien um den elektrischen Leiter (Transformatorkern und Kupferwicklungen) eine wesentliche Rolle. Schon im Jahr 1836 hat Faraday die guten Isolationseigenschaften getrockneter Papiere durch Untersuchungen elektrisch geladener Papierwürfel (3 m x 3 m x 3 m) festgestellt, wobei die negativen Einflüsse der Feuchtigkeit auf die dielektrischen Festigkeiten bereits damals beobachtet wurden.<sup>[4]</sup> Zellulosebasierende Materialien werden schon seit über 100 Jahren als elektrische Isolatoren verwendet, und auch heutzutage sind Papiere und Pressspäne aus Zellulose immer noch die am häufigsten benutzten Feststoffe für die elektrische Isolierung von Leistungstransformatoren. Im folgenden Unterkapitel werden die Isolationsmaterialien mit einem Schwerpunkt auf zellulosebasierenden Transformerboards detailliert vorgestellt.

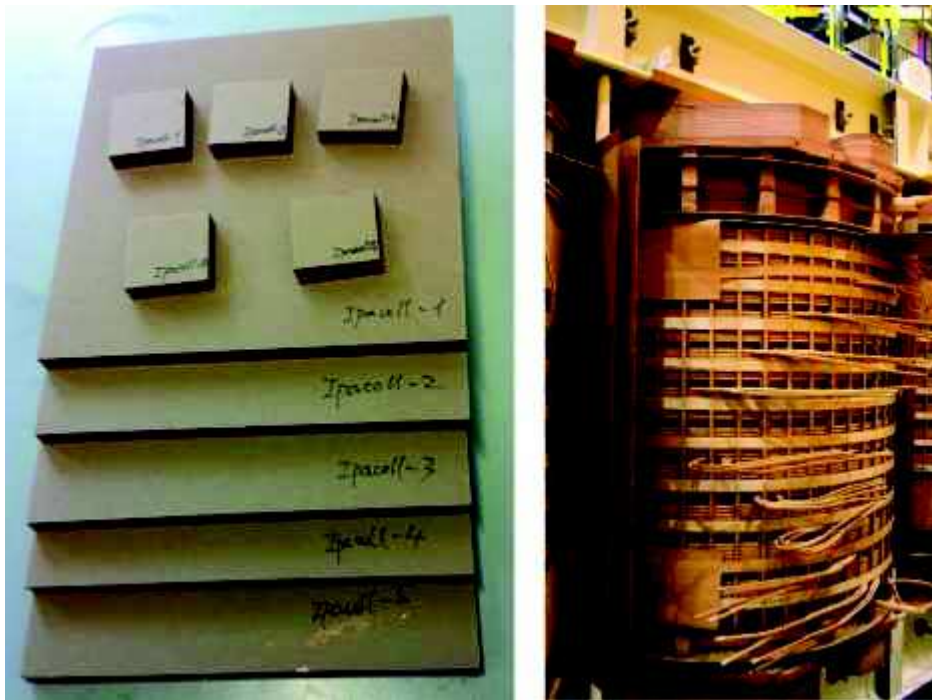
### **1.1 Isolationsmaterialien für Hochspannungsanwendungen**

Im Leistungstransformer werden sowohl feste als auch flüssige Isoliermaterialien in großer Anzahl eingesetzt. Dabei dienen sie nicht nur zur Isolierung, sondern werden auch zur Absenkung der Betriebstemperatur (Abführung der Wärme) und Steuerung der elektrischen Felder eingesetzt.

Als flüssiger Isolierstoff werden hauptsächlich Isolieröle auf Mineralölbasis verwendet. Neben einer guten Wärmeleitfähigkeit hat Mineralöl auch hervorragende dielektrische Eigenschaften.<sup>[5]</sup> Für spezielle Anwendungen, bei denen besondere Eigenschaften wie zum Beispiel ein hoher Flammpunkt und hohe dielektrische Beständigkeit benötigt werden, kommen heutzutage auch synthetische Öle (Ester, Isolierflüssigkeit auf Silikonbasis) und natürliche Öle (pflanzliche Öle) zum Einsatz.<sup>[6]</sup> Wichtige Kriterien für die Beurteilung der Isolieröle sind dielektrische Eigenschaften wie Durchschlagspannung, Dielektrizitätszahl und Verlustfaktor, sowie physikalische Eigenschaften, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit und Brennpunkt.

Zum festen Isolierstoff zählt hauptsächlich Isolierpapier, zellulosebasierender Pressspan, Phenol- oder Epoxid-Harz und Porzellan. Zum Beginn der Entwicklungen von Transformatoren wurden Phenol-Formaldehyd-Harzpapiere zur Isolierung eingesetzt, welche aber wegen deren unzureichender dielektrischen Eigenschaften,

mechanischen Festigkeit und Temperaturbeständigkeit durch Pressspanplatten allmählich ersetzt wurden.<sup>[7]</sup> Die gepressten Werkstoffe konnten deutliche Verbesserungen bei der Verarbeitung (Formgebung, Trocknung und Ölimprägnierung) erzielen. Der Name „Transformerboard“ wurde von der Weidmann AG geprägt und ist ein speziell für den Bau von Transformatoren entwickelter Werkstoff als Grundisolationmaterial (Abbildung 1-2). Das Transformerboard zeichnet sich nicht nur durch sehr gute mechanische und dielektrische Festigkeit aus, sondern hat außerdem gute Formstabilität und hohe Kompressibilität. Die Herstellung der Transformerboards erfolgt durch Heißpressen von ungebleichten Zellstoffen und reinem Wasser in einer Boardmaschine.<sup>[8]</sup>



**Abbildung 1-2:** Verklebte Transformerboards (links) und der Einsatz von Transformerboards als Isoliermaterial an der Wicklung eines Leistungstransformators<sup>[9]</sup> (rechts).

Die Transformerboards werden schichtenweise mit Klebstoff verklebt und nach dem Aushärten des Klebstoffs zur gewünschten Geometrie verarbeitet. Um Feuchtigkeit aus dem Transformerboard und dem Klebstoff zu entfernen, werden die gefertigten Teile unter Vakuum bei Temperaturen über 100 °C (zwischen 105 °C und 120 °C) getrocknet. Nach der Trocknung werden die verklebten Transformerboards im Isolieröl imprägniert. Das Isolieröl mit relativ niedriger dielektrischer Permittivität kann zum einen die Poren

sowohl in den Boards als auch in den Kleberschichten ausfüllen, was zu niedrigeren Teilentladungsaktivitäten bei hohen elektrischen Spannungen führt, und zum anderen aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit die im Transformatorkern und den Wicklungen erzeugte Wärme besser abführen.

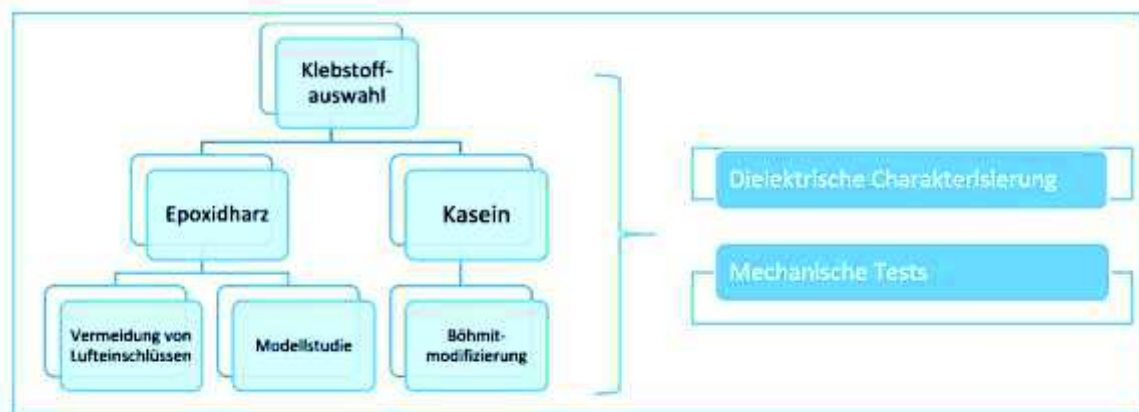
Der Klebstoff für die Verklebung von Transformerboards spielt eine entscheidende Rolle bei der Wirksamkeit der Isolierungseinheiten. Um die Isolationsmaterialien einwandfrei zum Einsatz zu bringen, muss der Klebstoff vielfältige Anforderungen erfüllen. Zum einen soll der Klebstoff eine ausreichende Adhäsionskraft zum zellulosebasierenden Transformerboard besitzen, damit die Bauteile bei der mechanischen Beanspruchung während der Verarbeitung nicht beschädigt werden.

Zweitens muss der Klebstoff eine sehr gute dielektrische Beständigkeit aufweisen. Auf der einen Seite soll der Klebstoff dabei eine möglichst geringe dielektrische Permittivität aufweisen und muss auf der anderen Seite im ausgehärteten Zustand entweder blasenfrei sein oder alternativ eine poröse Struktur aufweisen, sodass das Isolieröl den Klebstoff durchdringen kann und so Luftblasen vermieden werden, welche einen negativen Einfluss auf die dielektrische Festigkeit (Teilentladung) hätten.

Drittens ist die Hochtemperatur- und Chemikalienbeständigkeit (gegen Isolieröle) des Klebstoffes zu gewährleisten. Da die Betriebstemperatur von Transformatoren durchschnittlich bei ca. 60 °C liegt und auf Maxima bis 120 °C steigen kann, ist es wichtig, dass der Klebstoff sowohl chemisch als auch mechanisch stabil bleibt. In dieser Hinsicht ist die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Klebstoffes (meistens auf Basis von Polymeren) besonders zu berücksichtigen. Bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur werden die Polymerketten flexibler und der Klebstoff dementsprechend mechanisch schwächer. Ein weiterer Aspekt ist die Heißölbeständigkeit des Klebstoffes, da die verklebten Transformerboards bei der Trocknung unter Kerosindampf bei 105 °C gelagert werden und während der Einsatzdauer mit Isolieröl imprägniert sind.

## 2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Dissertation ist Gegenstand einer Kooperation des Polymer Competence Center Leoben GmbH, des Instituts für Chemische Technologie von Materialien und des Instituts für Hochspannungstechnik und Systemmanagement der Technischen Universität Graz, sowie der Siemens AG Österreich Transformers Weiz. Ziel des Projektes ist, die **Verklebung der Transformerboards** in Bezug auf die **dielektrischen Eigenschaften unter hoher elektrischer Spannung** und deren **mechanische Festigkeit bei erhöhter Temperatur** zu optimieren (Abbildung 2-1).



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Aufgabenstellungen.

Zurzeit wird unter anderem ein Epoxidgießharz für den Verklebungsprozess eingesetzt. Durch Gasblaseneinschlüsse beim Auftragen, durch die Festigkeitsverminderung unter Heißöl und dadurch bedingte unzureichende dielektrische Eigenschaften können Folgeschäden entstehen, die zu einem Totalausfall des Leistungstransformators führen. Außerdem führt die zu kurze Topfzeit (Verarbeitbarkeitsdauer) und lange Presszeit (Aushärtezeit) des Epoxidharzes zu einem aufwändigen Verklebungsprozess.

Zur Optimierung des Klebstoffes auf Basis von Epoxidharz sollten einerseits die **Vermeidung von Lufteinschlüssen während der Verklebung und Aushärtung** des Epoxidharzes durch Vakuum und/oder Variation des Harz/Härter-Verhältnisses erzielt

werden. Andererseits sollten **die Einflüsse vom Härter auf die Oberflächenfunktionalität, Aushärtungskinetik und die Glasübergangstemperatur** des Epoxidharzes untersucht werden, um ein besseres Verständnis über die Struktur-Eigenschafts-Beziehung des 2-komponentigen Epoxidharzsystems zu erhalten. Eine Kombination von Analysemethoden wie **Kontaktwinkel- und Strömungspotentialmessungen (Zeta-Potential) sowie dynamische Differenzkalorimetrie** sollte für die Modellstudie der Epoxidharze verwendet werden.

Des Weiteren sollten **neuartige Klebstoffe auf Basis von Kasein (Milchprotein)** entwickelt werden. Kaseinklebstoffe bieten viele Vorteile gegenüber Epoxidharzen: Sie werden aus **nachwachsenden Rohstoffen** gewonnen, gewährleisten eine **sichere Handhabung und Verarbeitung** (keine leichtflüchtigen organischen Verbindungen) und besitzen **geeignete dielektrische Eigenschaften**. Ein anderer großer Vorteil des Kaseinklebstoffes ist, dass er bei Raumtemperatur ausgehärtet werden kann und eine Glasübergangstemperatur von über 100 °C besitzt, während die Glasübergangstemperaturen von Epoxidharzen stark abhängig von der Aushärtetemperatur sind. Kasein sollte mit verschiedenen Aufschlussmitteln und Zusätzen behandelt und anschließend für die Verklebung der Transformerboards eingesetzt werden. Der Kaseinklebstoff mit der geringsten Teilentladungsaktivität sollte für die weitere Untersuchung ausgewählt werden.

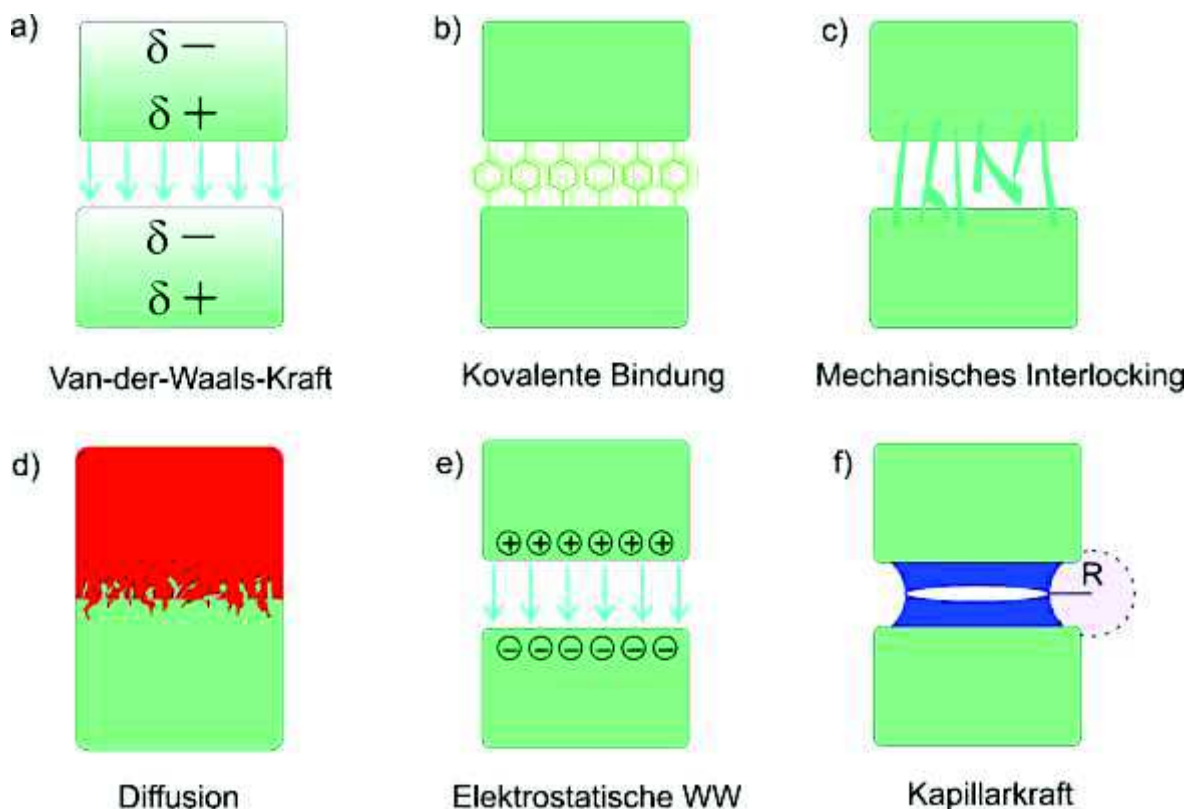
In einem weiteren Schritt sollte **der Kaseinklebstoff mit anorganischen Füllstoffen** modifiziert werden, um die **Wasserbeständigkeit und mechanische Festigkeit** zu verbessern. Böhmit ist ein in der Natur vorkommendes Aluminiummineral aus der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide. Durch Einsatz von Böhmit soll eine erhöhte Netzwerkdichte aufgrund möglicher Wechselwirkungen zwischen den Peptidketten des Milchproteins und Böhmit vorliegen. Dadurch sollte eine bessere Wasserbeständigkeit und bessere mechanische Festigkeit erzielt werden. Kaseinklebstoffe mit variierenden Füllstoffkonzentrationen sollen bezüglich der **dielektrischen und mechanischen Festigkeiten** sowie der **Wasserbeständigkeit** charakterisiert werden.



### 3 Bisheriger Kenntnisstand

#### 3.1 Grundlagen der Adhäsion

Die Eigenschaften der verklebten Transformerboards sind, abgesehen von den einzelnen Materialeigenschaften, einerseits von den Eigenschaften des Klebstoffes und andererseits von der Adhäsionskraft zwischen beiden Materialien abhängig. Die Adhäsionskraft nach der Definition von Kendall ist die benötigte Kraft zur Trennung von zwei Oberflächen.<sup>[10]</sup> Die große Zahl an Phänomenen, die zur Adhäsion beitragen können, ist auf viele verschiedene chemische und physikalische Wechselwirkungen zurückzuführen. In der Realität gibt es jedoch kaum Systeme, in denen die Adhäsion nur auf einer einzigen Wechselwirkung basiert. Je nach Verbundsystem können zur Interpretation der Adhäsion verschiedene Mechanismen herangezogen und kombiniert werden. Die häufigsten Wechselwirkungen, welche zur Adhäsion beigetragen, sind in Abbildung 3-1 dargestellt und nachfolgend separat angeführt.



**Abbildung 3-1:** Überblick über verschiedene Adhäsionsmechanismen.



### 3.1.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Die Van-der-Waals-Wechselwirkung ist die Anziehungskraft zwischen zwei elektrisch neutralen Oberflächen bei einer Entfernung im Bereich von Atomabständen bis zu einigen Nanometern.<sup>[11]</sup> Die Van-der-Waals-Kraft ist eine energetisch schwache Wechselwirkung zwischen Atomen oder Molekülen und lässt sich in drei Bestandteile aufteilen:

- (1) Dipol/Dipol-WW: Kraft zwischen zwei permanenten Dipolen (Keesom-Wechselwirkung)
- (2) Dipol/induzierter Dipol-WW: Kraft zwischen einem Dipol und einem polarisierten Molekül (Debye-Wechselwirkung)
- (3) Induzierter Dipol/induzierter-Dipol-WW: Kraft zwischen zwei polarisierbaren Molekülen (Londonsche Dispersionswechselwirkung)

Im Allgemeinen ist die Londonsche Dispersionswechselwirkung die dominierende der drei Bestandteile, da sie zwischen allen Molekülen auftritt. Die Bindungsenergie der Van-der-Waals-Kraft liegt im Bereich von 0,1 bis 5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[12]</sup> Das bekannteste Beispiel, in dem Van-der-Waals-Kraft als Adhäsionskraft genutzt wird, ist der sogenannte „Gecko“-Effekt in der Natur.<sup>[13–15]</sup> Tiere wie Geckos und Spinnen nutzen Van-der-Waals-Kräfte, um ohne Klebstoff oder Saugnäpfe auf Oberflächen zu haften. Die Ursache liegt begründet in feinen Härchen an den Unterseiten ihrer Füße. Jedes Härchen ist mit einem spachtelförmigen Kontaktelement im Nanometerbereich ausgestattet, sodass enge Kontakte mit fast allen Materialoberflächen geschaffen werden können. Bei Geckos kann jedes individuelle Kontaktelement eine Van-der-Waals-Adhäsionskraft von ca. 10 nN generieren.<sup>[16]</sup> In den letzten 20 Jahren wurden erfolgreich Klebstoffen mit Gecko-Effekt hergestellt.<sup>[17–20]</sup>

### 3.1.2 Kovalente Bindung

Eine andere Wechselwirkung für die Adhäsion zweier Materialien ist die Bildung von kovalenten Bindungen an der Grenzfläche. Kovalente Bindungen sind stärker als Van-der-Waals-Wechselwirkungen; ihre Bindungsenergien liegen zwischen 60 und 1000  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[12]</sup>

Bei vielen Beschichtungsprozessen werden die Substratoberflächen speziell behandelt (Oberflächenfunktionalisierung), damit sie mit nachfolgend aufgetragenen Beschichtungsmaterialien kovalente Bindungen ausbilden und dadurch eine starke Haftung aufweisen. Ein bekanntes Beispiel ist die Silanisierung in der Zahntechnik<sup>[21,22]</sup> und die Herstellung von Nanokompositen<sup>[23,24]</sup>, wobei Silane als Haftvermittler für kovalente Anbindungen zwischen zwei Materialien verwendet werden.

### 3.1.3 Mechanisches Interlocking

Mechanisches Interlocking ist der einfachste Mechanismus für die Verbindung zweier Materialien. Dabei kommt es zu einer Verankerung des einen Materials an der rauen Oberfläche des anderen Materials. Die größte Bedeutung hat das mechanische Interlocking bei faserverstärkten Verbundmaterialien, wobei die mechanischen Festigkeiten (Kohäsionskraft) durch feine Fasern erhöht werden. Der Nachteil des mechanischen Interlockings ist, dass es häufig zur Spannungskonzentration an bestimmten Orten und anschließend zur Rissbildung und kohäsivem Versagen führt.<sup>[25]</sup>

In der Natur oder Technologie findet man viele Konzepte, die auf diesem Mechanismus basieren. Klettverschluss-Systeme beispielsweise beruhen auf dem Prinzip von Klettfrüchten, bei denen sich flexible Widerhaken an der Oberfläche befinden.<sup>[26]</sup> In den letzten Jahren wurden neue Methoden für die mechanische Adhäsion von zwei Polymeren mit niedrigen Oberflächenenergien entwickelt, wobei konkav geformte Zinkoxid-Mikropartikel in die Grenzfläche eingebettet und dadurch Haftungen ohne spezielle chemische Behandlung erzeugt wurden.<sup>[27]</sup>

### 3.1.4 Diffusion

Der Diffusionstheorie liegt die Brownsche Bewegung, eine durch thermische Energie verursachte Molekülbewegung, zugrunde, gemäß derer Teilchen der beiden beteiligten Materialien ineinander diffundieren. Die Diffusionstheorie gilt nur für Materialien mit gegenseitiger hoher chemischer Affinität. Der Diffusionsprozess ist von großer Bedeutung für die Verklebung von zwei Polymeroberflächen; im Fall von Metallen zum Beispiel verhindern Metallbindungen die Diffusion. Die Kinetik der Diffusion zwischen Polymeren ist abhängig von der Temperatur, der Kettenlänge und den

Kettenverschlaufungen der Polymere sowie der Komptabilität der Polymere. Es wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient eines Polymers umgekehrt proportional zum Quadrat des Polymerisationsgrades des Polymers ist.<sup>[28]</sup>

### 3.1.5 Elektrostatische Wechselwirkung

Auch die elektrostatische Wechselwirkung ist ein möglicher Adhäsionsmechanismus zwischen zwei Festkörpern. Elektrostatische Wechselwirkung setzt eine elektrische Doppelschicht, die durch Ladungsverschiebungen hervorgerufen wird, als Ursache für die Adhäsionskraft voraus. Die Anforderung für die Wechselwirkung ist, dass Ladungsträger, wie zum Beispiel freie Elektronen oder Ionen, in den Materialien vorhanden sind. In der Halbleiterindustrie findet man eine Anwendung der elektrostatischen Adhäsion. Dabei werden Wafer durch elektrostatische Einspannfutter transportiert.<sup>[29]</sup>

### 3.1.6 Kapillare Wechselwirkung

Kapillare Adhäsion tritt auf, wenn eine Flüssigkeit (zum Beispiel Wasser) die Oberfläche eines Materials benetzt und sich eine Kapillarbrücke an der Grenzfläche ausbildet. Wenn beide Oberflächen mit einer Flüssigkeit (mit einem Kontaktwinkel auf dem Substrat von kleiner als 90°) benetzt werden, kann die kapillare Adhäsionskraft  $\sigma$  der „kapillaren Bindung“ nach der Gleichung 1 mit der Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen dem Umgebungsdruck  $p_s$  (z.B. Atmosphärendruck) und dem Laplace-Druck  $p_L$  innerhalb der Kapillarbrücke berechnet werden:<sup>[30]</sup>

$$\sigma = \Delta p = p_s - p_L \qquad \text{Gleichung 1}$$

Unter Standardbedingung kann daher die Adhäsionskraft maximal 1 bar ( $\approx 0,1$  MPa) betragen.

## 3.2 Epoxidharz

Als Klebstoff für das großflächige Verkleben von Transformerboards werden derzeit verschiedene Klebstoffsysteme wie z.B. Epoxidharze, Dispersionsleime auf Basis von Polyvinylacetat (PVAc) und Polyester verwendet. Innerhalb dieser Polymerklassen zeichnen sich Epoxidharze wegen ihrer sehr guten mechanischen und thermischen Eigenschaften, chemischen Beständigkeit und exzellenten Adhäsionskraft aus.

Seit den 1940er Jahren haben sich Epoxidharze zu einem wichtigen Vertreter der duroplastischen Kunststoffe entwickelt. Je nach Kombination von Harz und Härter bieten Epoxidharze maßgeschneiderte Eigenschaften, sodass sie für ein breitgefächertes Anwendungsspektrum (Beschichtungen, faserverstärkte Verbundwerkstoffe und Hochleistungsklebstoffe) eingesetzt werden können (Abbildung 3-2).

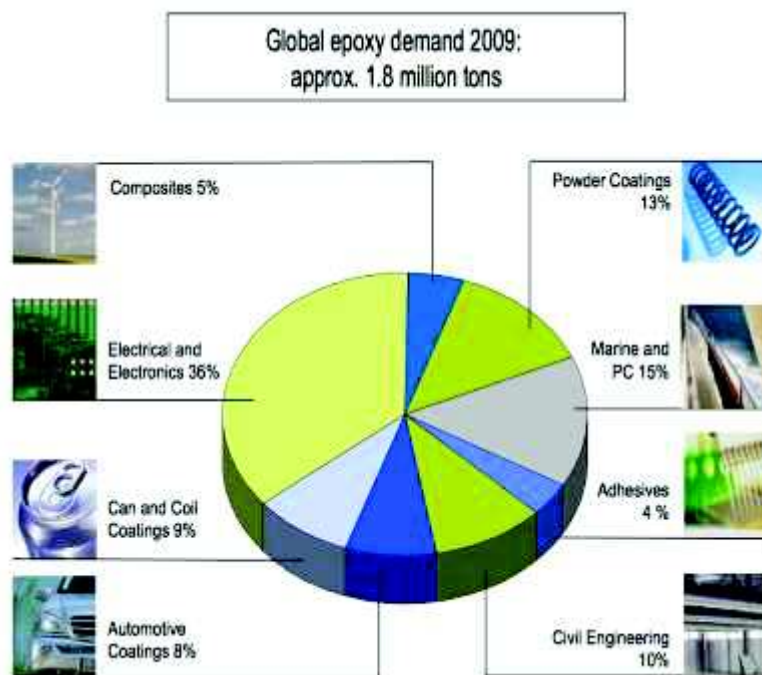


Abbildung 3-2: Anwendungen von Epoxidharzen.<sup>[31]</sup>

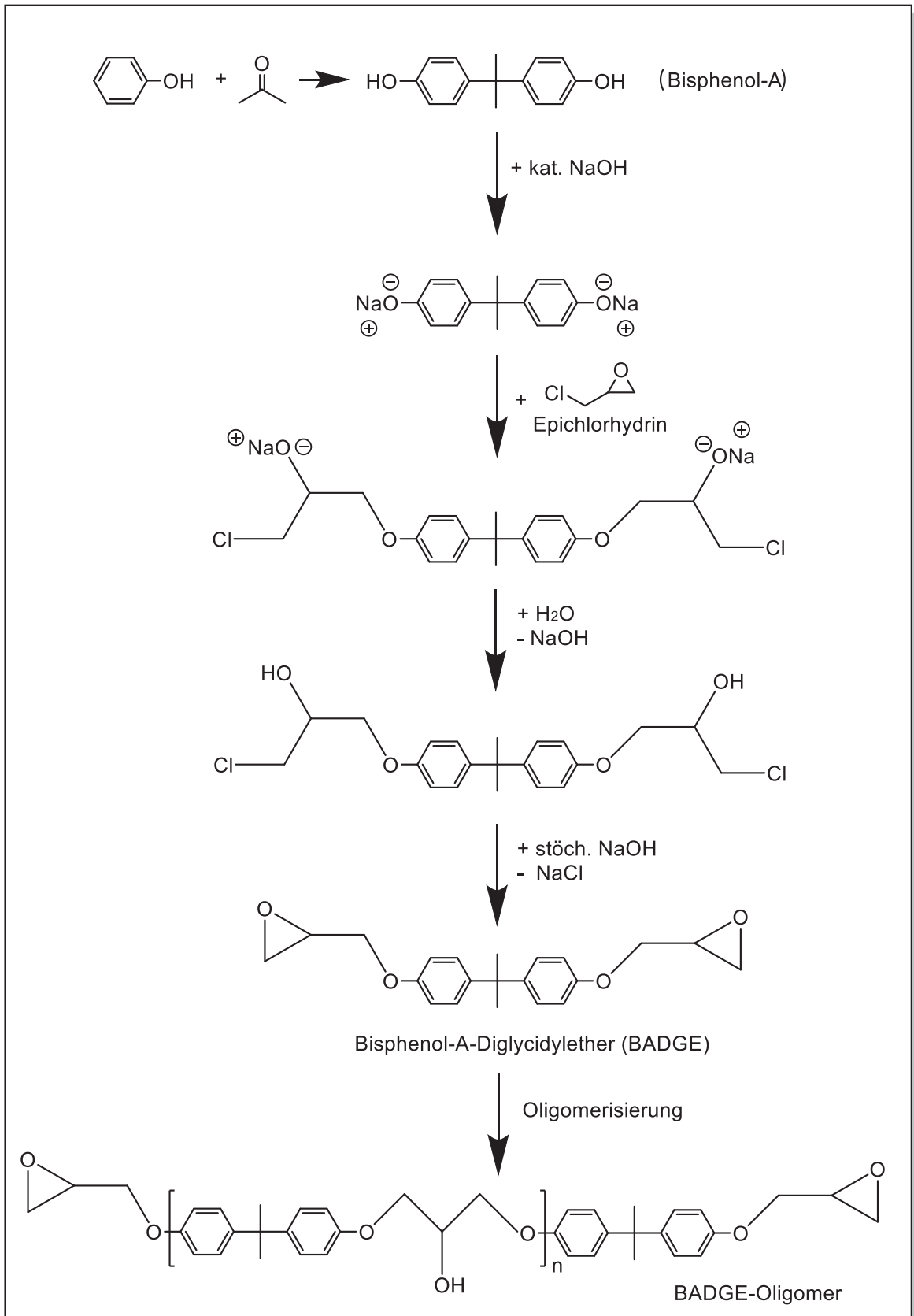
Die Patentanmeldung von Paul Schlack der I.G. Farben<sup>[32]</sup> im Jahr 1934 hat zur rasanten Entwicklung von Epoxidharzen auf Basis von Bisphenol-A und Epichlorhydrin geführt. Die ersten kommerziell verbreiteten Epoxidharze wurden von Pierre Castan<sup>[33]</sup>

in der Schweiz und Sylvan Greenlee<sup>[34]</sup> in der USA entwickelt. Im Jahr 1935 stellte Castan ein auf Bisphenol-A basierendes Epoxidharz durch Reaktion mit Epichlorhydrin und anschließender Aushärtung mit Phthalsäureanhydrid dar.<sup>[33]</sup> Im Laufe des Jahres 1939 produzierte Greenlee ein hochmolekulares Harz aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin durch Veresterung mit ungesättigten Fettsäuren für luftgetrocknete Beschichtungen.<sup>[34]</sup>

Nach dem kommerziellen Durchbruch der Epoxidharze Mitte der 1940er Jahre durch Ciba und Shell hatte der Markt in den folgenden vier Jahrzehnten ein signifikantes Wachstum von jährlich 20% und erreichte 2009 ein Produktionsvolumen von etwa 1,8 Mio. Tonnen weltweit.<sup>[35,36]</sup> Der globale Marktanteil von Epoxidharz betrug 18,6 Mrd. USD im Jahr 2013, wobei der prognostizierte Anteil auf 33,6 Mrd. USD im Jahr 2022 steigen wird.<sup>[37]</sup>

Wie schon in den angeführten Patenten beschrieben, basieren die heutigen Epoxidharzvertreter immer noch größtenteils auf Bisphenolen, vor allem Bisphenol-A. Bisphenol-A wird aus zwei Äquivalenten Phenol und einem Äquivalent Aceton (A steht für Aceton) durch Säurekatalyse dargestellt (Abbildung 3-3). In Fall von Bisphenol-F wird Formaldehyd statt Aceton eingesetzt. Als nächster Schritt wird Bisphenol-A mit überschüssigem Epichlorhydrin und Natriumhydroxid als Katalysator unter Ringöffnung umgesetzt. Dabei entsteht ein Chlorhydrin-Intermediat, welches mit einer stöchiometrischen Menge an Natriumhydroxid deprotoniert wird. Um möglichst hohe Ausbeuten des monomeren Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) zu erhalten, werden normalerweise ein 10-molarer Überschuss an Epichlorhydrin zugegeben. Die kommerziell erhältlichen BADGE-Harze bestehen in der Regel aus einem Gemisch von BADGE-Oligomeren.<sup>[38,39]</sup>

Der Unterschied zwischen BADGE und Bisphenol-F-diglycidylether (BFDGE) liegt darin, dass BFDGE eine wesentlich niedrigere Viskosität aufweist. Aus diesem Grund wird für technische Anwendungen oft BFDGE zum BADGE zugemischt, um die Viskosität des Gemisches herabzusetzen (lösemittelfreie Beschichtung) und die Kristallisation von BADGE, welche Probleme bei der Lagerung und Verwendung erzeugt, zu verhindern.



**Abbildung 3-3:** Industrielle Synthese von Bisphenol-A-diglycidylether und dem Oligomer aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin.<sup>[39]</sup>

Die Viskosität der BADGE-Harze kann andererseits mit der Wiederholungseinheit  $n$  gesteigert werden, um höhermolekulare feste Epoxidharze herzustellen. Der sogenannte *Advancement*-Prozess ist industriell weit verbreitet für die Herstellung von festen Epoxidharzen mit  $n > 4$ , wobei flüssiges BADGE unter der Wirkung von Katalysatoren (z.B. quarternäre Ammoniumsalze) mit Bisphenol-A verlängert wird.<sup>[40]</sup>

### 3.2.1 Härtung

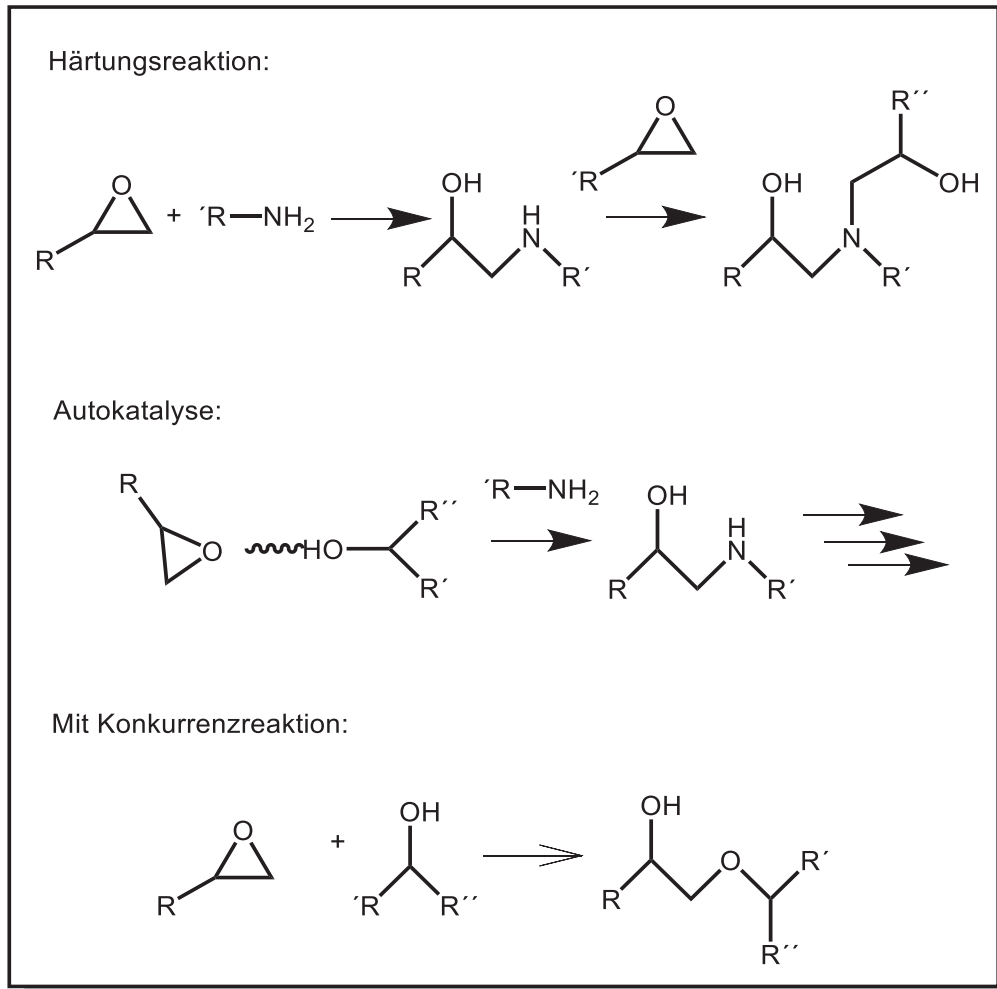
Um ein dreidimensionales Netzwerk aus einem Epoxidharz zu erhalten, muss dem Harz ein Härter oder Initiator zugesetzt werden. Ein Vorteil bei der Härtung von Epoxidharzen ist, dass bei der Additionsreaktion (Härtung) keine flüchtigen Komponenten freigesetzt werden und daher ein extrem geringer Volumenschwund auftritt, was technisch von großer Bedeutung ist.

Für die Härtung von Epoxidharzen wird eine Vielzahl von Härtern eingesetzt, je nach Härtingsbedingungen und angestrebten Produkteigenschaften. Es werden hauptsächlich zwei Klassen von Härtern eingesetzt: Amine und Carbonsäureanhydride.

Bei der Kalthärtung werden Epoxidharze mit polyfunktionellen Aminen unter Bildung von Poly( $\beta$ -hydroxypropylamin)-Strukturen vernetzt. Aliphatische Amine wie z.B. Diethylentriamin (DETA) und Triethylentetramin (TETA) und cycloaliphatische Amine wie Isophorondiamin (IPDA) sind für die Anwendungen im Beschichtungs- und Klebstoffbereich von wichtiger Bedeutung. Für Gießereianwendungen werden hauptsächlich aromatische Amine (z.B. Diaminodiphenylmethan) eingesetzt, weil die damit gehärteten Harze hohe thermische Beständigkeit und mechanische Festigkeit aufweisen und für die Herstellung von hitzebeständigen Formteilen geeignet sind.<sup>[41]</sup>

Bei der Härtung reagiert das primäre Amin mit der Oxirangruppe unter Ringöffnung, wobei die Reaktivität der Amine stark abhängig von den Substituenten  $R'$  ist (aliphatisches Amin  $>$  cycloaliphatisches Amin  $>$  aromatisches Amin). Die dabei entstehenden sekundären Alkohole können die Elektrophilie der Oxiranringe erhöhen und dadurch den nukleophilen Angriff von Aminen begünstigen, was einen

sogenannten Autokatalyse-Effekt darstellt. Der sekundäre Alkohol kann andererseits zur Konkurrenzreaktion führen, wenn zu wenige Amine zur Verfügung stehen, oder die Reaktivität der Amine (Nukleophilie) zu niedrig ist (Abbildung 3-4).<sup>[42,43]</sup>

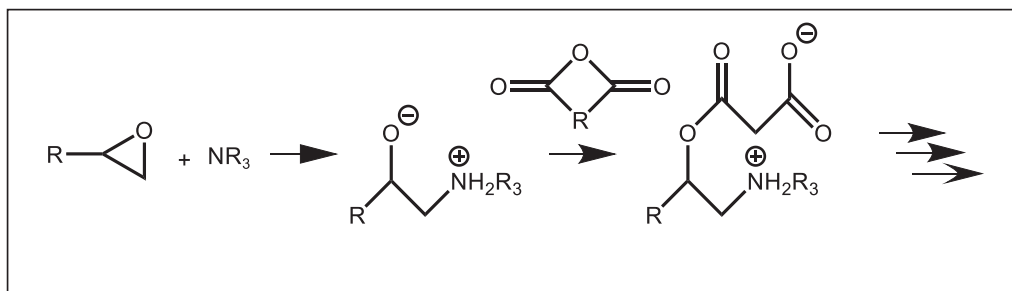


**Abbildung 3-4:** Härtingsreaktion von Epoxid-Aminharzen (oben), Autokatalyse durch sekundäre Alkohole (Mitte) und Konkurrenzreaktion Amin / sekundärer Alkohol (unten).

Bei der Warmhärtung werden Epoxidharze mit Carbonsäureanhydriden unter Bildung von Poly(ether-ester)-Strukturen vernetzt. Im Vergleich zu amingehärteten Epoxidharzen hat das Anhydrid-Harz-Gemisch vor dem Aushärten eine wesentlich niedrigere Viskosität, eine langsamere Aushärtung und einen geringeren Volumenschwund und findet daher vor allem in Isolationsmaterialien Anwendung.<sup>[39]</sup>



Anhydrid-Härtung erfolgt meistens unter Wirkung von Beschleunigern wie zum Beispiel tertiären Aminen. Durch Ringöffnung der Oxiran-Gruppe mit einem quartären Ammonium-Kation und einem Alkoxid-Anion entsteht ein Zwitterion (Abbildung 3-5). Das Zwitterion kann mit einer Anhydridgruppe mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit reagieren, wobei eine Spezies mit einem Carboxylat-Anion als aktivem Zentrum für das Kettenwachstum (Propagation) gebildet wird. Die Propagationsschritte resultieren in einer Kettenpolymerisation mit alternierenden Epoxid- und Anhydrid-Monomeren.<sup>[44]</sup>



**Abbildung 3-5:** Mechanismus der Polymerisation von Epoxid und Anhydrid nach Initiierung durch tertiäre Amine.<sup>[44]</sup>

### 3.2.2 Epoxidharz als Klebstoff für Transformerboards

Epoxidharze werden schon seit mehreren Jahrzehnten als Klebstoff für Transformerboards verwendet. Die ausgezeichnete Adhäsionskraft der Epoxidharze an Zellulose und die sehr gute mechanische Festigkeit der Verbunde können gute Formstabilität der Strukturkomponenten gewährleisten. Unter Hochspannungs- und Hochtemperaturbedingungen ist die Verwendung von Epoxidharzen als Klebstoff jedoch kritisch, weshalb diese Arbeit die Entwicklung von verbesserten Klebstoffen als Ziel hatte. Die Problematik von Epoxidharz hierbei wird hauptsächlich nach zwei Aspekten diskutiert werden: Hochtemperaturbeständigkeit und Teilentladungsbeständigkeit. Aufgrund dieser Nachteile von Epoxidharzen sollten in erster Linie Modellversuche durchgeführt werden, um optimierte Epoxidharze mit besserer Wärmebeständigkeit und blasenfreier Struktur zu entwickeln. Andererseits sollte ein alternativer Klebstoff erforscht werden, welcher für die Verklebung der Transformerboards besser geeignet ist.

### 3.2.2.1 Hochtemperaturbeständigkeit

Für eine sichere Handhabung wird die Verklebung der Transformerboards unter Produktionsbedingungen oftmals in einer hydraulischen Presse bei Raumtemperatur durchgeführt. Da die Glasübergangstemperatur eines Epoxidharzes stark von der Aushärtetemperatur abhängt, hat das unter Raumtemperatur ausgehärtete Epoxidharz trotz langzeitiger Nachhärtung während des Trocknungsprozesses nur bedingte Formbeständigkeit und Klebefestigkeit bei erhöhter Temperatur.

### 3.2.2.2 Teilentladungsbeständigkeit

Es ist oft unvermeidbar, dass sich Luftblasen in dem bei Atmosphärendruck ausgehärteten Epoxidharz aufgrund von Nebenreaktionen oder unvollständiger Vernetzung bilden. Wie in Kapitel 3.4.2 erläutert, verursachen Luftblasen wegen geringerer Spannungsfestigkeit häufig Teilentladungen, die mit der Zeit sowohl zum Komplettversagen (Durchschlag) der Isolierung als auch zur Zersetzung des Epoxidharzes führen können.

## 3.3 Kaseinklebstoff

Klebstoffe auf Basis von Proteinen, wie z. B. Kasein und Sojaprotein, waren für lange Zeit die am häufigsten verwendeten Kleber für Holzwerkstoffe in der Bau- und Möbelindustrie. Schon vor tausenden Jahren wurde Kaseinleim von altägyptischen, griechischen und chinesischen Handwerkern bei ihren Tischlerarbeiten verwendet. Seit den 1960er Jahren waren die Protein-Klebstoffe hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und der Wirtschaftlichkeit jedoch nicht mehr konkurrenzfähig mit den auf Erdöl basierenden Kunststoffen.

Poly(vinylalkohol)e, Phenol-Formaldehyd-Harze, Silikone, Polyurethane, Cyanacrylate (bekannt als Sekundenkleber) und Epoxidharz-Kleber werden in Industrie und Alltag häufig verwendet. Trotz der Vielfalt und der hohen Stabilität der Verklebung zeigen die meisten auf Erdöl basierenden Klebstoffe einen gemeinsamen Nachteil: sie generieren bei der Trocknung oder Aushärtung *VOCs (volatile organic compounds)*, welche gesundheitsschädliche Chemikalien und Lösungsmittel, wie z. B. Formaldehyd, Phenol

und Trichlorethan beinhalten. Deshalb haben Proteinklebstoffe immer eine große Rolle bei Anwendungen gespielt, bei denen hohe Anforderungen an Arbeitssicherheit und Produktsicherheit erfüllt werden müssen. Kaseinklebstoff, einer der wichtigsten Vertreter der Proteinklebstoffe, findet sich meistens in Anwendungen der Etikettier- und Verpackungsindustrie sowie Holzbearbeitung.<sup>[45,46]</sup>

### 3.3.1 Kasein

Kaseine sind eine Gruppe von Phosphorproteinen, welche zu ca. 80% den Proteinen in Kuhmilch entsprechen. In der Milch verschiedener Tiere finden sich Kaseinproteine unterschiedlicher Zusammensetzungen. Zum Beispiel gibt es in der Kuhmilch vier verschiedene Kaseinproteine (die  $\alpha_{S1}$ -,  $\alpha_{S2}$ -,  $\beta$ - und  $\kappa$ -Kaseine) mit unterschiedlichen Konzentrationen, Molekulargewichten isoelektrischen Punkten (Tabelle 3-1).<sup>[47,48]</sup>

**Tabelle 3-1:** Kaseine aus Kuhmilch und deren Konzentration, Molekulargewicht sowie isoelektrischer Punkt.<sup>[47,48]</sup>

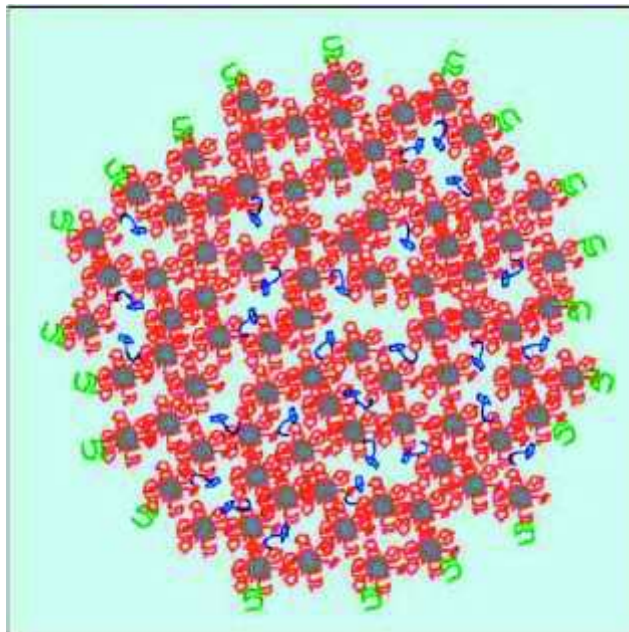
Proteine	Konzentration in Kuhmilch (g/L)	Molekulargewicht (kD)	Isoelektrischer Punkt (pH)
$\alpha_{S1}$ -casein	12-15	23	4,2-4,7
$\alpha_{S2}$ -casein	3-4	25	- *
$\beta$ -casein	9-11	24	4,6-5,1
$\kappa$ -casein	2-4	19	4,1-5,8

\* In der Literatur nicht gefunden

Die  $\alpha$ - und  $\beta$  -Kaseine enthalten große hydrophobe Domänen und sind daher hydrophob. Im Gegensatz dazu ist  $\kappa$ -Kasein wesentlich hydrophiler wegen dessen Glykoprotein-Struktur mit positiv geladenen Kohlenhydraten.<sup>[49]</sup> Die Kaseine liegen in Kuhmilch in der Form kolloidaler Partikel, sogenannten Mizellen, vor. Die Mizellen beinhalten die obengenannten Kaseine und anorganische Komponenten (Calciumphosphate), und haben einen Durchmesser von 50 bis 500 nm.<sup>[50]</sup>

Für ein besseres Verständnis der Kaseinmizellen-Struktur wurde seit den 1960er Jahren eine Vielzahl von Modellen entwickelt.<sup>[51,52]</sup> Das am meisten akzeptierte Modell,

mit dem die Reaktivität der Kaseinmizelle erklärt werden kann, wurde von Dalgleish vorgeschlagen (Abbildung 3-6).<sup>[53]</sup> Die  $\alpha$ -Kaseine (rot) sind an Calciumphosphat Nanocluster (grau) gebunden, und die hydrophilen  $\kappa$ -Kaseine (grün) sind auf der Oberfläche der Mizelle lokalisiert, sodass die Kaseinemulsion in Wasser stabilisiert wird. Die hydrophoben  $\beta$ -Kaseine (blau) befinden sich in der Mizelle und spielen eine wichtige Rolle bei der internen Stabilisation. Außerdem sind Hohlräume in der Mizelle, die das Durchdringen von Wasser ermöglichen. Dieses Modell stimmt sehr gut mit den TEM-Aufnahmen von Kasein-Mizellen überein,<sup>[54,55]</sup> bei denen eine innere Struktur aus Strängen von Kasein/Calciumphosphat-Nanoclustern und Wasserkanälen beobachtet wurde.



**Abbildung 3-6:** Schematische Darstellung einer Kasein-Mizelle aus Calciumphosphat-Nanoclustern (grau) und  $\alpha$ -Kaseinen (rot) und auf der Oberfläche lokalisierten hydrophilen  $\kappa$ -Kaseinen (grün) sowie mobilen  $\beta$ -Kaseinen (blau).<sup>[53]</sup>

### 3.3.2 Stabilität von Kasein-Mizellen

Die Struktur von Kasein-Mizellen lässt sich durch viele Faktoren wie z.B. Hitze,<sup>[56,57]</sup> Druck,<sup>[58,59]</sup> Lösemitteln<sup>[60,61]</sup> und pH-Wert der wässrigen Lösung<sup>[62–65]</sup> beeinflussen. Die Abhängigkeit der Mizellenstruktur vom pH-Wert ist für die Herstellung der Kaseinklebstoffe von besonderem Interesse.

Ein klassisches Beispiel der pH-Abhängigkeit des Kaseins ist, dass sich im sauren Bereich (isoelektrischer Punkt des Kaseins: pH = 4-6) Kasein-Agglomerate bilden und anschließend eine Ausfällung erfolgt. Bei alkalischen Bedingungen löst sich Kasein auf und bildet mit Wasser eine kolloidale Lösung. Der Mechanismus des Kaseinaufschlusses in alkalischer Lösung wurde in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht, ist jedoch bis heute noch in Diskussion.<sup>[62-65]</sup> Eine häufig vertretene Meinung besagt, dass der Anteil an Calciumphosphat bei erhöhtem pH-Wert abnimmt. Dies führt zu einer verringerten Kohäsionskraft und abschließend zur Zerstörung der Kasein-Mizellen. Dadurch werden die Kasein-Mizellen zu individuellen bzw. vernetzten Nanocluster umgewandelt, welches die Löslichkeit des Kaseins in Wasser ermöglicht.<sup>[66]</sup>

### 3.3.3 Herstellung von Kasein

Kasein wird hauptsächlich aus Kuhmilch hergestellt. Durch Abtrennung mittels Zentrifugation wird Magermilch produziert. Die Methoden zur Kaseinherstellung aus Magermilch wurden in den letzten Jahrzehnten sehr gut entwickelt; in der Industrie kommen hauptsächlich zwei Varianten zur Anwendung, nämlich die Säure-Ausfällung (*acid precipitation*) und Lab-Koagulation (*rennet coagulation*).<sup>[67]</sup>

Wie im letzten Unterkapitel schon erwähnt, fällt Kasein unter sauren Bedingungen aus. Die durch Säurebehandlung erhaltenen Kaseine sind als Säure-Kasein (*acid casein*) bekannt, wobei Salzsäure die in Europa am meisten verwendete Säure zur Ausfällung des Kaseins ist. Das Säure-Kasein ist unlöslich in Wasser, jedoch löslich in alkalischen Lösungen, wobei sich Kaseinat bildet.

Das Rennet-Kasein (*rennet casein*) wird durch Lab-Behandlung hergestellt. Lab ist ein Gemisch aus den Enzymen Chymosin und Pepsin, welches aus dem Labmagen junger Wiederkäuer gewonnen wird. Lab führt zur Zerspaltung der  $\kappa$ -Kaseine, welche die Kasein-Mizellen-Struktur stabilisieren. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Gel-Netzwerk. Im Vergleich zum Säure-Kasein ist Rennet-Kasein weder in Wasser noch in alkalischen Lösungen löslich. Ein geeignetes Ausschlussmittel hierbei sind zum Beispiel Polyphosphate.

Im Allgemeinen lässt sich Kaseinpulver im industriellen Maßstab durch die in Abbildung 3-7 beschriebenen Prozesse herstellen. Zuerst werden Kaseinproteine aus Magermilch durch Koagulationsmittel (Säure oder Enzyme) ausgefällt. Nach dem Erhitzen (in der Milchverarbeitungsindustrie als „*cooking*“ bezeichneter Prozess) wird das Wasser teilweise entfernt und es bildet sich Käsebruch (*casein curd*), welcher abschließend von der Molke abgetrennt und entwässert wird. Der entwässerte Käsebruch mit einem Wassergehalt von ca. 55 Gew.-% wird getrocknet. Nach der Trocknung wird aus Kasein durch Tempern, Mahlen und Abmischen Kaseinpulver produziert.<sup>[67]</sup>

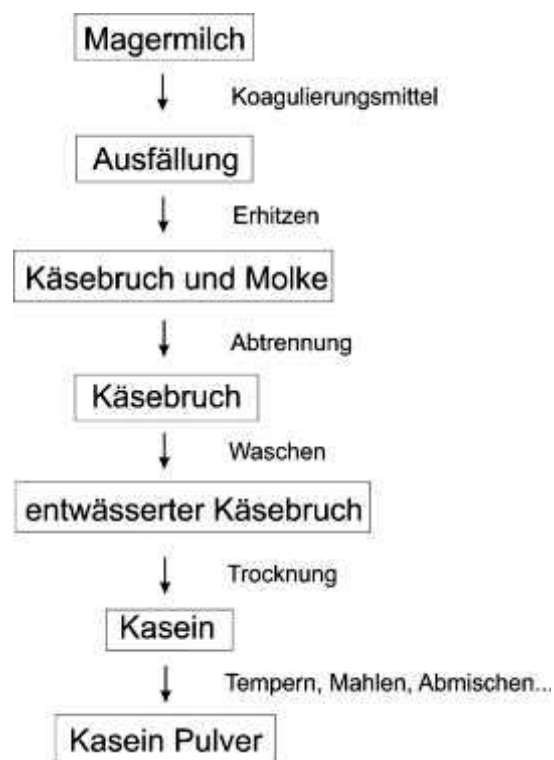


Abbildung 3-7: Herstellungsprozess des Kaseinpulvers.<sup>[67]</sup>

### 3.3.4 Herstellung von Kaseinklebstoff

Die industrielle Herstellung von Kaseinklebstoff hat in der Schweiz bzw. in Deutschland bereits im neunzehnten Jahrhundert begonnen. Seit 1916 hat der Bedarf an wasserbeständigen Klebstoffen für den Flugzeugbau großes Interesse an Kaseinklebstoffen geweckt, was zur erweiterten Produktion geführt hat.<sup>[68]</sup>

Die Hauptbestandteile eines Kaseinklebstoffes sind in der Regel Kasein, Wasser, Kalkmilch oder Natronlauge. Kaseinklebstoff aus Kasein, Wasser und Kalkmilch zeigt gute Wasserbeständigkeit, jedoch sehr kurze Verarbeitungszeiten. Im Gegensatz dazu hat Kaseinklebstoff aus Kasein, Wasser und Natronlauge eine hohe Festigkeit und lange Verarbeitungszeiten, ist aber in Wasser nicht beständig. Um einen Klebstoff mit guter Wasserbeständigkeit und ausreichender Verarbeitungszeit zu bekommen, wird oft eine Kombination von Natronlauge und Kalkmilch zugesetzt.<sup>[68]</sup> Eine Vielzahl von Kleberrezepten wurde entwickelt, wobei das beste Rezept hinsichtlich der Wasser- und Mikroorganismen-Beständigkeit dem Patent von S. Buttermann und C.K. Cooperrider (Tabelle 3-2) entspricht.<sup>[69]</sup>

**Tabelle 3-2:** Rezept des Kaseinklebstoffes von Buttermann und Cooperrider.<sup>[69]</sup>

Chemikalien	Gewichtsteile
Kasein	100
Wasser	150-250
Calciumhydroxid	20-30
Wasser	100
Wasserglas	70
Kupferchlorid	2-3
Wasser	30-50

In diesem Rezept wird Kasein in destilliertem Wasser dispergiert. Dann wird eine Dispersion von Calciumhydroxid zugegeben. Nach dem Rühren werden Wasserglas und wässriges Kupferchlorid zugesetzt. Es wird hierbei Wasserglas statt Natronlauge verwendet. Die Vorteile von Wasserglas gegenüber Natronlauge sind längere Verarbeitungszeiten und bessere Haftung. Kupferchlorid in einer kleinen Menge als Additiv kann die Beständigkeit gegen Mikroorganismen erhöhen.

### **3.3.5 Füllstoffe für Kaseinklebstoffe: Wechselwirkungen zwischen Metalloxiden und Peptiden/Proteinen**

Die obengenannten Kaseinklebstoffe sind zwar beständig gegen Wasser, jedoch nicht wasserfest, weil sie in Wasser nach bestimmter Zeit mit signifikanten Volumen/Massenänderungen aufquellen. Die unzureichende Wasserfestigkeit ist auf die Wechselwirkung zwischen Peptidketten und Wasser zurückzuführen. Strategien zur



Verbesserung der Wasserfestigkeit (ggf. der mechanischen Eigenschaften) des Kaseinklebstoffes mit enzymatischen<sup>[70,71,71]</sup> oder chemischen<sup>[72,73]</sup> Modifikationen wurden in den letzten Jahrzehnten erforscht. Diese sind jedoch aus ökonomischen und ökologischen Gründen nicht zu empfehlen.

Ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Peptiden und anorganischen Partikeln eröffnen neue Perspektiven für bessere Leistung des Kaseinklebstoffes. Die Wechselwirkung zwischen Aminosäuren und Metallen bzw. Metalloxiden wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht, motiviert durch vielseitige Anwendungsmöglichkeiten der biologisch-anorganischen Hybridmaterialien in den Gebieten Nanoelektronik, Biosensoren, Biomaterialien für medizinische und pharmakologische Zwecke.

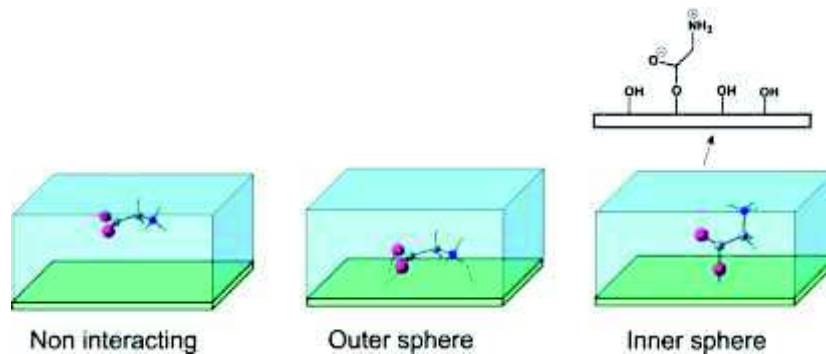
In der Literatur wurde das Adsorptionsverhalten von Aminosäuren an Metalloxid-Oberflächen (wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[74–76]</sup>  $\text{SiO}_2$ ,<sup>[77–79]</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[80]</sup>  $\text{ZnO}$ <sup>[81–83]</sup> und Hydroxylapatit<sup>[84,85]</sup>) mittels konventionellen Analysemethoden wie Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), abgeschwächter Totalreflexion-Infrarotspektroskopie (ATR-IR), Atomkraftmikroskopie (AFM) und theoretischen ab-initio Simulationsmethoden eingehend untersucht. Für die industriellen und medizinischen Anwendungen ist die Adsorption von Aminosäuren an Metalloxiden von großer Bedeutung.<sup>[86]</sup> Die gewonnenen Erkenntnisse werden verwendet, um zum Beispiel das Wachstum und die Formgebung von Nanopartikeln zu kontrollieren. Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit ist deren Funktion als „grünes“ Korrosionsschutzmittel für Stahl und Aluminiumlegierungen.<sup>[87]</sup>

Langel et al. untersuchten die Adsorption von Glycin, Methionin, Cystein und Serin an der Grenzfläche zwischen Rutil  $\text{TiO}_2$  und wässrigem System mit DFT (*density-functional theory*)-basierenden Molekulardynamik-Simulationen (DFT-MD). Dabei konnten sie die Existenz von kovalenten Ti-O-C Bindungen feststellen.<sup>[88]</sup>

Außerdem haben Motta et al. die Wechselwirkung von Glycin an Böhmit im wässrigen System mittels DFT-MD untersucht (Abbildung 3-8). Es wurden drei Konfigurationen (*non interacting*, *inner sphere*- und *outer sphere*-Adsorption) für die Wechselwirkungen vorgeschlagen und analysiert. *Non interacting* bedeutet, dass sich Glycin in Wasser befindet und nicht mit Böhmit wechselwirkt. *Inner sphere*-Adsorption ist eine kovalente Bindung zwischen Glycin und Böhmit durch die Carboxylat-Gruppe. *Outer sphere*-

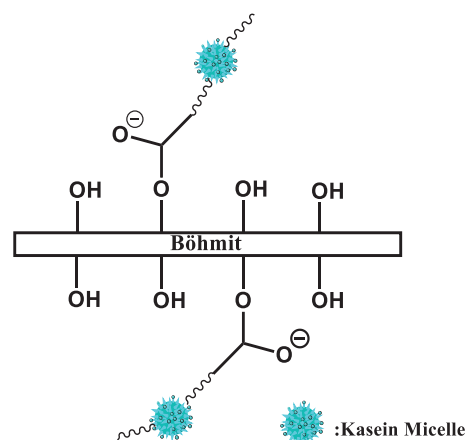


Adsorption bedeutet, dass Glycin an der Böhmit-Oberfläche durch Wasserstoffbrückenbindungen absorbiert wurde. Durch Simulationen und Berechnungen wurde festgestellt, dass die *Inner sphere*-Adsorption energetisch am günstigsten ist, wobei sich ein Glycinat oder ein Zwitterion an der Böhmit-Oberfläche durch kovalente Al-OCO Bindungen bildet.<sup>[89]</sup>



**Abbildung 3-8:** Darstellung der Konfigurationen für die DFT-MD Simulationen von Glycin an der Böhmit-Wasser-Grenzfläche.<sup>[89]</sup>

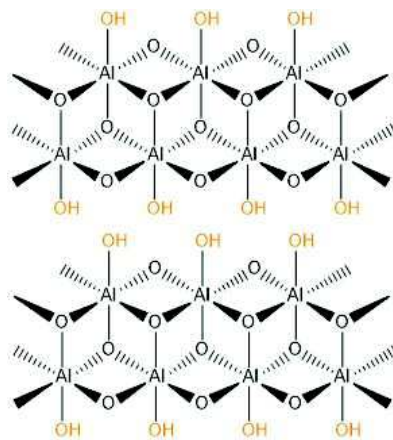
In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Böhmit-Partikeln auf die mechanischen Eigenschaften und die Wasserbeständigkeit von Kaseinklebstoffen detailliert untersucht. Die Wechselwirkungen zwischen Kasein und Böhmit sind sehr komplex, da viele Parameter wie zum Beispiel räumliche Anordnung, intramolekulare Wechselwirkung etc. eine Rolle spielen. Es wäre daher eine große Herausforderung, durch konventionelle spektroskopische Methoden die vermutete Adsorption/Bindung nachzuweisen. Es ist jedoch möglich, diese makroskopisch zu beobachten. Böhmit kann als multifunktionaler Crosslinker wirken und dadurch eine höhere Netzwerkdichte der Kaseine erzielen (Abbildung 3-9), welches durch das Quellverhalten in Wasser oder mechanische Untersuchungen indirekt nachweisbar ist.



**Abbildung 3-9:** Postulierte Netzwerkbildung von Kasein und Böhmit durch Carboxylat-Gruppen.

### 3.3.6 Struktur von Böhmit

Böhmit ist ein in der Natur vorkommendes Aluminiummineral aus der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide. Böhmit liegt in der  $\lambda$ -Modifikation des Aluminiumhydroxids [ $\lambda$ -AlO(OH)] vor und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Aluminium ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen und Hydroxidgruppen koordiniert. Die Oktaeder werden über Ecken- bzw. Kantenverknüpfung in Form von Doppelschichten aufgebaut, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, so dass die kristalline Struktur von Böhmit aufrechterhalten wird (Abbildung 3-10).<sup>[90]</sup>

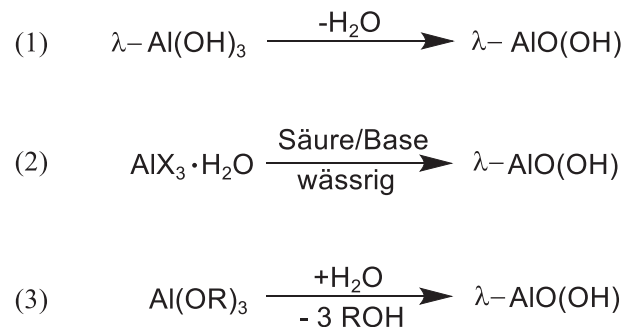


**Abbildung 3-10:** Struktur von Böhmit, bestehend aus Al-O Doppelschichten, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind.

Außer den natürlichen Vorkommen lässt sich Böhmit durch verschiedene Synthesemethoden gewinnen. Diese lassen sich in drei Synthesestrategien unterteilen (Reaktionsschemen in Abbildung 3-11), durch welche Böhmit mit verschiedenen Kristallformen, Oberflächeneigenschaften und Morphologie erhalten werden kann.<sup>[91]</sup>

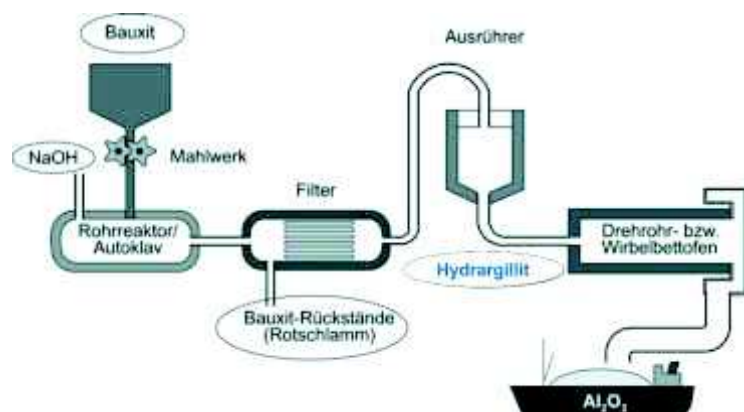
- (1) Eine erste Synthesemöglichkeit ist die direkte kontrollierte Dehydratation von Gibbsit oder Hydrargillit ( $\lambda$ -Al(OH)<sub>3</sub>). Die Dehydratisierungsreaktion wird über die Temperatur, die Heizrate und den Druck gesteuert.
- (2) Eine zweite Syntheseroute ist die Ausfällung in wässrigen Aluminium-Lösungen unter sauren oder basischen Bedingungen mit definierter Reaktionszeit und Temperatur. Bei einer Reaktionstemperatur höher als 373 K wird das Autoklav-Verfahren verwendet, um gut kristallisiertes Böhmit zu erhalten.
- (3) Außerdem lässt sich Böhmit durch Sol-Gel-Chemie synthetisch darstellen. Hierbei handelt es sich um die Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten mit

deionisiertem Wasser. Die durch diese Methode hergestellten Böhmit haben eine hohe Reinheit und Reproduzierbarkeit (Morphologie), sind jedoch teuer.



**Abbildung 3-11:** Reaktionsschemata der Synthesestrategien für Böhmit ausgehend von Gibbsit, Aluminiumsalzlösungen oder Aluminiumalkoholaten.

Für die industrielle Herstellung von Böhmit wurden im 20. Jahrhundert mehrere Verfahren entwickelt. Das bekannteste Verfahren ist das von Carl Josef Bayer entwickelte Bayer-Verfahren, in dem hochreines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und als Zwischenprodukt Hydrargillit  $[\lambda\text{-Al(OH)}_3]$  gewonnen werden.<sup>[92]</sup> Bauxit wird nach dem Mahlen mit Natronlauge bei erhöhter Temperatur in einem Autoklavenreaktor behandelt (Abbildung 3-12). Die so erhaltene Natriumaluminatlauge wird nach der Klarfiltration abgekühlt und in sogenannten Ausrührern mit einem Impfstoff (Aluminiumhydroxid aus der Produktion) versetzt, wobei Hydrargillit auskristallisiert. Hydrargillit wird anschließend kalziniert und mit einer Dünnlauge behandelt, wodurch der hochreine Böhmit freigesetzt wird.



**Abbildung 3-12:** Prozessschema des Bayer-Verfahrens.<sup>[92]</sup>

Ein direkter Prozess, in dem Böhmit als Hauptprodukt anfällt, wurde im Jahr 1984 von Gert Albert et al.<sup>[93]</sup> patentiert und bis heute von der Firma SALSO für die Herstellung von Böhmit verwendet. In diesem Prozess wird aktiviertes Aluminium mit Alkohol zu Aluminiumalkoxid umgesetzt und durch Hydrolyse (Abbildung 3-11) Böhmit gewonnen. Ein großer Vorteil dieses Prozesses ist, dass hochreiner Böhmit mit sehr geringen Verunreinigungen gewonnen werden kann.<sup>[94]</sup> Der durch den Prozess hergestellte Böhmit wird hauptsächlich nach Modifikationen als Trägerkatalysator für Olefinpolymerisationen verwendet.<sup>[95,96]</sup>

Als funktioneller Füllstoff für Kaseinklebstoffe wird Böhmit gegenüber anderen Metalloxid-Verbindungen bevorzugt, da es wegen den Hydroxid-Gruppen in Wasser gut dispergierbar ist. Das kommerziell erhältliche Böhmit mit dem Handelsnamen Disperal<sup>®</sup> der Firma SALSO bietet einen zusätzlichen Vorteil: Es wird als Mikropulver geliefert und gelagert, und erst bei Kontakt mit Wasser zerbricht es in Nano- bzw. Submikropartikel, was eine hohe Betriebssicherheit liefert und gleichzeitig sehr vorteilhaft für die Isolationseigenschaften ist.

### **3.4 Wichtige Begriffe in der Hochspannungstechnik**

Eine der wichtigsten Eigenschaften elektrischer Isolierstoffe ist deren dielektrische Beständigkeit unter hoher Spannung. Die Kenntnis über die maximal anwendbaren Spannungen und die resultierende voraussichtliche Lebensdauer ist von essentieller Bedeutung. In der Literatur werden viele Einflussfaktoren und Prozesse diskutiert, die letztendlich zu einem elektrischen Durchschlag führen. Eine vollständige Erklärung und detaillierte Kenntnis über den elektrischen Durchschlag ist jedoch bisher noch nicht vorhanden.

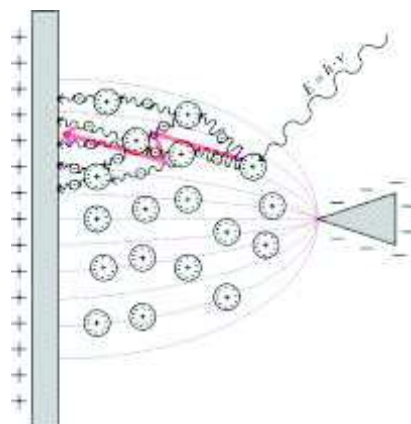
Wenn die angelegte Spannung die Durchschlagsspannung (maximal zumutbare Spannung) eines Isolationsmaterials überschreitet, kommt es zu einem elektrischen Durchschlag, auch Spannungsdurchschlag genannt. Bei dem Prozess bildet sich ein Kanal, in dem ein elektrisch leitendes Plasma wegen Überhitzung und Ionisation des Isolationsmaterials entsteht. Weitere Elektronen werden aus dem Isolationsmaterial wegen der UV-Strahlung des Plasmas emittiert, wodurch die Leitfähigkeit im Kanal weiter erhöht wird. Der Durchschlag kann je nach Stromquelle als Funke schnell

erlöschen oder als Lichtbogen weiter brennen. Üblicherweise wird beim Durchschlag das Isolationsmaterial irreversibel verändert oder gar zerstört.<sup>[97]</sup>

Neben dem vollständigen Durchschlag kann auch punktuell die Zündbedingung überschritten werden, was letztendlich zu einem Teildurchschlag führt. Die so entstehenden Teilentladungen befinden sich meistens in kleinen Raumgebieten innerhalb eines Isolationsmaterials oder an den Grenzen zwischen unterschiedlichen Materialien. Teilentladung (TE) wird definiert als elektrische Entladung, bei der die Isolierung zwischen den Elektroden nur teilweise überbrückt wird.<sup>[98]</sup> In Untersuchungen und Beurteilungen von Isoliersystemen stellt das Vorhandensein und die Stärke von TE ein wichtiges Qualitätskriterium dar.

### 3.4.1 TE-Erscheinungen

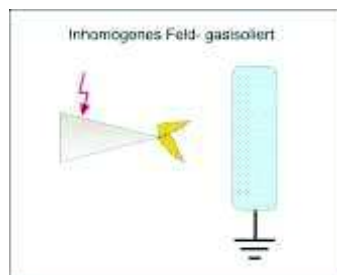
Teilentladung (TE) entsteht in Medien mit inhomogenen elektrischen Feldern durch Elektronenemission von freien Ladungsträgern (Abbildung 3-13): Fällt von außen Strahlung mit bestimmter Energie ein, setzt ein Gasatom ein Elektron frei. Das freie Elektron wird im elektrischen Feld zur positiven Elektrode gezogen, und kann auf dem Weg Elektronen aus anderen Atomen lösen. Dadurch entstehen leitfähige Kanäle, in denen elektrische Entladungen stattfinden.<sup>[99]</sup> Bei einer TE handelt es sich ursprünglich nur um kleine Durchschläge, was aber zum Komplettversagen an der schwächsten Stelle (TE-belastete Stelle) führen kann.<sup>[100]</sup> Je nach den Elektronenanordnungen gibt es hauptsächlich drei Arten von TE: äußere Teilentladungen, innere Teilentladungen und Gleitentladungen.



**Abbildung 3-13:** Schema der TE-Entstehung in einer Spitze-Platte-Elektrodenanordnung durch einfallende Strahlung.<sup>[99]</sup>

### 3.4.1.1 Äußere Teilentladungen

Äußere Teilentladungen sind Entladungen an der Oberfläche von Metallelektroden in den umgebenden Luftraum (Abbildung 3-14): Sie entstehen hauptsächlich an scharfen Kanten, in denen sich die Feldstärke lokal stark erhöht. Ein bekanntes Beispiel ist das Phänomen mit den hör- und sichtbaren Koronaentladungen. Um äußere Teilentladung zu vermeiden, ist eine nicht-eckige Gestaltung aller Kanten oder feldsteuernden Ringe zu bevorzugen. Bei der Messung von Teilentladungen werden daher Elektroden mit abgerundeten Kontaktflächen verwendet.



**Abbildung 3-14:** Äußere Teilentladung in einer Spitze-Platte-Elektrodenanordnung.

### 3.4.1.2 Gleitentladungen

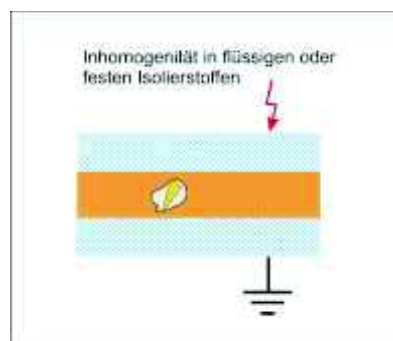
Gleitentladungen treten an der längs zum Feld liegenden Grenzschicht verschiedener Isolierstoffe auf (Abbildung 3-15). In diesem Fall wird der homogene Verlauf des elektrischen Feld gestört, und es liegen gleitende Entladungen entlang der Grenzschicht vor. Die Gleituntersuchungen sind vor allem für verklebte Transformerboards wichtig, da die Klebstoffe und die einzelnen Transformerboards unterschiedliche Permittivitätszahlen aufweisen. Daher können Gleitentladungen bei der Grenzschicht häufig vorkommen, was zur Schädigung der Kleberschicht führen kann.



**Abbildung 3-15:** Gleitentladung in der Grenzschicht verschiedener Isolierstoffe.

### 3.4.1.3 Innere Teilentladungen

Innere Teilentladungen finden statt im inneren Raum des Dielektrikums, das aus Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen bestehen kann. Entladungen treten dort auf, wo sich Inhomogenitäten des Dielektrikums unter starkem Feldeinfluss befinden, beispielsweise Lufteinschlüsse in der Isolierflüssigkeit oder Feststoffisolierung (Abbildung 3-16). Der Grund hierfür ist, dass die Lufteinschlüsse eine geringere dielektrische Permittivität als das umgebende Öl oder die Feststoffisolierung aufweisen. Dadurch entsteht eine Erhöhung der Feldstärke innerhalb der Lufteinschlüssen. Innere Teilentladungen führen aufgrund der UV-Strahlung und Ionisation langfristig zur Schädigung der Isolierung und müssen daher vermieden werden. Beim Bau von Transformatoren, und im Speziellen bei Hochspannungs- und Schaltnetzteil-Transformatoren werden die Transformatorwicklungen häufig unter Vakuum in Isolieröl getränkt, um Lufteinschlüsse zu vermeiden.



**Abbildung 3-16:** Innere Teilentladung innerhalb eines Lufteinschlusses.

### 3.4.2 TE-Quellen in verklebten Transformerboards

In letztem Kapitel wurden die Ursachen für Teilentladungen nach der Erscheinungsform detailliert erläutert. Je nach dem Aggregatzustand des Isoliermediums können die TE-Quellen unterschiedlich sein. Nachfolgend werden die TE-Quellen in gasförmigen, flüssigen und festen Isoliermedien einzeln beschrieben.

### 3.4.2.1 TE-Quellen in Gasen

Typische Quellen für Entladungen in Gasen sind Spitzen und Kanten, Leiter mit zu dünnen Durchmessern (z.B. dünner Draht), sowie scharfkantige Partikel. In der Praxis führen Oberflächenverschmutzung, hohe Rauheit der Oberfläche und leitfähige Partikel in Form von Spänen oft zur Gasentladung. Daher ist es wichtig, bei der Fertigung und Montage von Gasisolierungen besondere Sorgfalt walten zu lassen.<sup>[101]</sup>

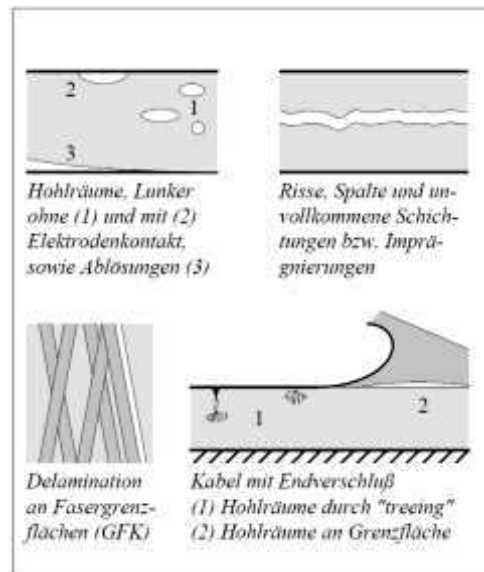
### 3.4.2.2 TE-Quellen in Flüssigkeiten

Wegen der hohen dielektrischen Festigkeit der Isolierflüssigkeiten sind scharfkantige Leiter oder Partikel in Flüssigkeiten nicht so kritisch wie in Gasen. Typische Quellen für Entladungen in Flüssigkeiten sind Blasenbildungen. Durch Feuchtigkeit bzw. fremde Partikel wird die dielektrische Festigkeit der Isolierflüssigkeit stark abgesenkt, insbesondere wenn tröpfchenförmiges Wasser ausscheidet. Deswegen müssen ölisierte Geräte sehr gut getrocknet und unter Vakuum mit getrocknetem Öl gefüllt werden.<sup>[101]</sup>

### 3.4.2.3 TE-Quellen in Feststoffen

In einem festen Dielektrikum werden Teilentladungen meistens durch Hohlräume und fremde Partikel verursacht (Abbildung 3-17). In der Regel sind die Hohlräume mit niedermolekularen Bestandteilen aus den Umgebungsmedien gefüllt. Die Hohlräume mit geringer dielektrischer Festigkeit können zur Feldverdrängung führen, womit die Beanspruchung an der Grenzfläche stark erhöht wird.<sup>[102,103]</sup> Allseitig geschlossene Hohlräume entstehen meistens durch unvollständige Vernetzung von Gießharzen oder Reaktionen von Verunreinigungen mit Produkten von flüchtigen Komponenten. Isocyanate sind zum Beispiel extrem feuchtigkeitsempfindlich und können nach der Reaktion mit Wasser Kohlendioxid freisetzen. Besonders zu beachten sind ausgedehnte Delaminationen in füllstoff- oder faserverstärkten Kompositmaterialien. Da die Füllstoffe bzw. Fasern unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten (im Vergleich zu den Matrixmaterialien) besitzen oder unzureichende Haftung zwischen Füllstoffen und Matrixmaterialien vorliegt, kann eine Delamination durch thermische oder mechanische Beanspruchung verursacht werden.<sup>[101]</sup>





**Abbildung 3-17:** Teilentladungsquellen in festen Isolierstoffen.<sup>[101]</sup>

Anders als bei gasförmigen oder flüssigen Isolierstoffen besitzen Feststoffdielektrika nicht die Fähigkeit, sich nach der Teilentladung zu regenerieren. So führen Teilentladungen zur weiteren Erosion im Feststoff und müssen deshalb unbedingt vermieden werden. Dadurch ergeben sich extrem hohe Anforderungen an die Fertigungsqualität fester Isoliermaterialien. Bei der Verklebung und weiterer Verarbeitung der Transformerboards sollten deshalb folgende Punkte in Bezug auf die TE-Beständigkeit beachtet werden:

1. Klebstoffe, die bei der (Neben)-Reaktion flüchtige Komponente freisetzen können, sollten nicht verwendet werden.
2. Klebstoffe, in denen nach dem Aushärten oder Pressen Gasblasen entstehen können, sollte mit geeigneten Methoden entgast werden.
3. Klebstoffe, die eine poröse Struktur besitzen, werden bevorzugt verwendet, da die Hohlräume mit Isolierflüssigkeit gefüllt werden können.
4. Klebstoffe, die mit Füllstoffen verstärkt sind, sollten mit großer Vorsicht verwendet werden, da die Delamination zur Teilentladung führen kann.
5. Die verklebten Transformerboards sollten sehr gut getrocknet und mit getrockneten Isolierflüssigkeiten imprägniert werden.

### 3.4.3 TE-Messtechnik und Dateninterpretation

In diesem Kapitel wird die TE-Messtechnik für Feststoffdielektrika vorgestellt. Weiters werden die wichtigen Ergebnisparameter für die Auswertung der TE-Beständigkeit der verklebten Transformerboards erklärt.

Teilentladungen sind mit vielen elektrischen und physikalischen Erscheinungen verbunden (Abbildung 3-18).<sup>[104]</sup> Daher wurden verschiedene Messmethoden für die Teilentladungen entwickelt, welche in elektrische und nicht-elektrische Messmethoden klassifiziert werden können. Bei den nicht-elektrischen Messmethoden werden zum Beispiel die Druckwelle (Schall), sichtbares Licht und chemische Zersetzung untersucht,<sup>[105–108]</sup> die gleichzeitig mit Teilentladungen stattfinden können. Die nicht-elektrischen Methoden dienen vor allem zur Lokalisierung der TE-Quellen oder zum Nachweis von zersetztem Gas in der Isolierflüssigkeit, wobei eine quantitative Auswertung der Teilentladung kaum realisierbar ist.<sup>[109]</sup> Neben den akustischen, optischen und chemischen Messmethoden werden in erster Linie konventionelle TE-Messungen verwendet, wobei die TE-Ströme im äußeren Stromkreis und die mit ihnen verknüpften elektromagnetischen Felder zum Nachweis der Teilentladungen herangezogen werden.<sup>[110]</sup> Die konventionelle TE-Messung erfolgt nach der Norm IEC 60270 (High-voltage test techniques - Partial discharge measurements).<sup>[111]</sup> Die kurzzeitige Spannungsänderung auf Grund der TE wird durch Zuführung von Stromimpulsen aus dem Netz ausgeglichen. Aufgrund der hohen Komplexität wird hierbei der Messaufbau nicht detailliert beschrieben; im folgenden Kapitel werden die wichtigen Ergebnisparameter vorgestellt.

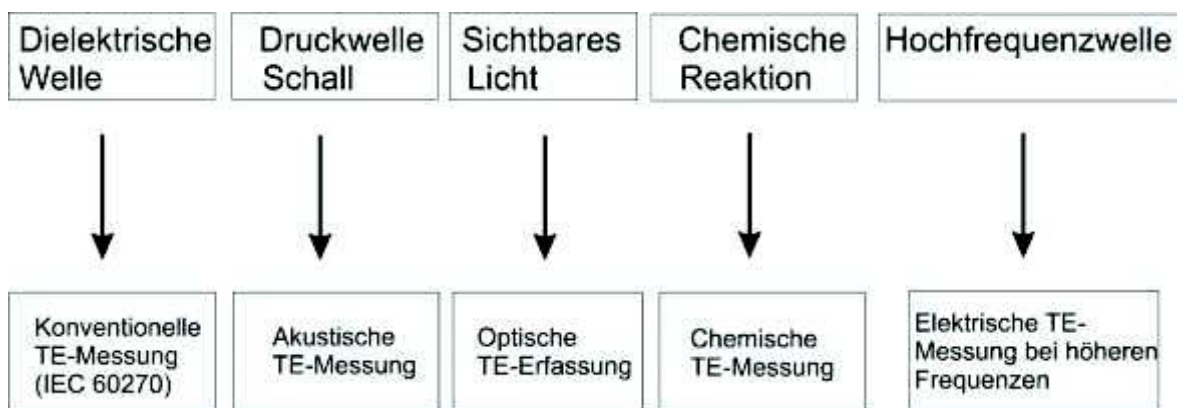


Abbildung 3-18: TE-Messmethoden.<sup>[104]</sup>

### 3.4.3.1 Scheinbare Ladung, NQS-Wert und maximale TE-Level

Strompulse sind als „scheinbare Ladung (q)“ messbar; hierbei handelt es sich um die in den Prüflingsklemmen kurzzeitig eingespeiste Ladung eines Kalibrierimpulses, welche die Klemmenspannung um denselben Wert ändert wie die Entladung. Die scheinbare Ladung entspricht daher der Integration des Zeitverlaufs der TE-Impulse. Der NQS-Wert (*average discharge current*, mit N: Anzahl der Pulse und Q: Maximalwert des TE-Levels eines gesamten Pulses) ergibt sich aus der Aufsummierung aller TE-Impulse, dividiert durch die Messdauer, und ist ein Index für die mittlere TE-Belastung während der Messung. Der maximale TE-Level ist der Maximalwert des TE-Levels einer gesamten Messsequenz.

### 3.4.3.2 Einsetz- und Aussetzfeldstärke

Die TE-Einsetzfeldstärke ist die Feldstärke, bei der die ersten Teilentladungen detektiert werden. In der vorliegenden Arbeit spricht man von einem TE-Einsatz, wenn ein TE-Level über 2 pC oder ein NQS-Wert über 1 pA ausgewertet wird. Die TE-Aussetzfeldstärke ist die Feldstärke, bei der nach zuvor beobachteter TE-Aktivität bei höherer Feldstärke, keine Teilentladungen mehr detektiert werden. Die TE-Einsetzfeldstärke beschreibt die Spannungsfestigkeit einer Probe, während die TE-Aussetzfeldstärke die Fähigkeit eines Isolators beschreibt, die bestehenden TE-Aktivitäten bei niedrigen Spannungen zum Stillstand zu bringen. Daher sollte die optimierte Isolierung eine möglichst hohe Einsetzfeldstärke und hohe Aussetzfeldstärke aufweisen.

## 3.5 Analysenmethoden

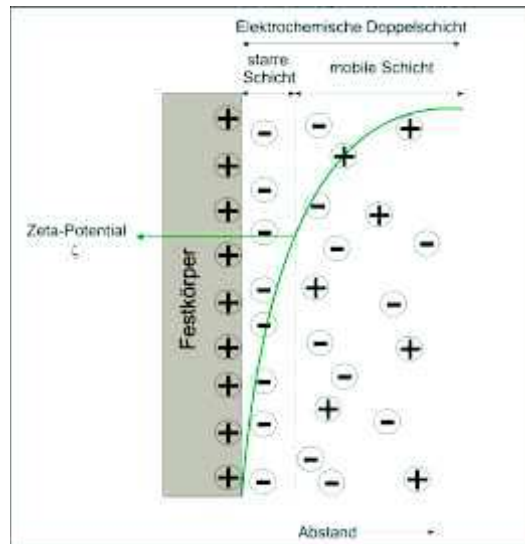
### 3.5.1 Strömungspotential-Messung

Elektrokinetische Phänomene können verallgemeinert als Phänomene definiert werden, in denen eine tangentielle Bewegung einer Flüssigkeit in Kontakt mit einer elektrisch geladenen Oberfläche involviert ist.<sup>[112]</sup> Im Jahr 1809 beobachtete Reuss die Bewegung von kolloidalen Tonpartikeln nach Anlegen einer Spannung an die Lösung sowie den Durchfluss des Wassers durch aufgeladene Tonschichten. Nach der Entdeckung der elektrokinetischen Effekte von Reuss wurden elektrokinetische Phänomene im Bereich der Kolloidal- und Grenzflächenchemie intensiv untersucht.<sup>[113]</sup>

#### 3.5.1.1 Elektrochemische Doppelschicht

Unter der elektrochemischen Doppelschicht versteht man die Phasengrenze zwischen einem Festkörper und einer Elektrolytlösung. Die Ladungsträger ordnen sich je nach den Oberflächeneigenschaften und -funktionalisierungen des Festkörpers an. Viele Modelle für die Vorstellung zur Doppelschicht wurden seit deren Entdeckung entwickelt.

Im Jahr 1859 hat Quincke die Raumladung außerhalb der geladenen Oberfläche in Elektrolytlösungen beobachtet und entdeckte dadurch die elektrochemische Doppelschicht.<sup>[114]</sup> Helmholtz hat später eine Theorie für die Doppelschicht auf Grundlage von Quinckes Idee 1895 entwickelt. Er beschreibt das System als einen einfachen Plattenkondensator, bei dem eine starre Schicht von Gegenionen aus der Elektrolytlösung an der Festkörperoberfläche absorbiert wird.<sup>[115]</sup> Gouy<sup>[116]</sup> (1910) und Chapman<sup>[117]</sup> (1913) haben die Theorie von Helmholtz weiterentwickelt. Sie gehen von einer thermischen Bewegung der Gegenionen im Elektrolyten aus, die zur Bildung einer diffusen Schicht führt. Im Jahr 1924 vereinigte Stern die Vorstellungen von Helmholtz, Gouy und Chapman, als er feststellte, dass die Doppelschicht sowohl aus einer starren als auch aus einer diffusen Schicht besteht (Abbildung 3-19).<sup>[118]</sup>



**Abbildung 3-19:** Elektrochemische Doppelschicht mit dem Potentialverlauf nach dem Stern-Modell.

Nach dem Stern-Modell befinden sich die Ionen (hier Kationen), die durch Absorption oder (De-)Protonierung der Festkörperoberfläche entstehen, direkt an der Oberfläche. In der unmittelbaren Nähe der Oberfläche (starre Schicht) ordnen sich Ionen entgegengesetzter Ladung (Gegenionen) an. Die Konzentration der Gegenionen nimmt exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht in der Elektrolytlösung einstellt. Dieses Gleichgewicht führt zur Bildung einer diffusen, mobilen Schicht, die sich bis in den Bulk der Lösung erstreckt. Die Grenzfläche zwischen den beiden Schichten ist die sogenannte Scherebene, welche der Lage der Scherebene zwischen der beweglichen Flüssigkeitsphase und der stationären Flüssigkeitsphase während einer elektrokinetischen Messung entspricht. Das Potential an der Scherebene ist das Zeta-Potential  $\zeta$ , und ist ein wichtiger Parameter für das Ladungsverhalten eines Materials in einer Elektrolytlösung. Das Zeta-Potential  $\zeta$  lässt sich theoretisch aus der elektrokinetischen Ladungsdichte  $\sigma_{ek}$  (Anzahl der Ladungen pro Flächeneinheit an der „shear plane“) berechnen (Gleichung 2): <sup>[119]</sup>

$$\sigma_{ek} = (8 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot R \cdot T \cdot c)^{1/2} \cdot \sinh\left(-\frac{F \cdot \zeta}{2 \cdot R \cdot T}\right) \quad \text{Gleichung 2}$$

mit  $\epsilon_0$ : Permittivität des Vakuums,  $\epsilon_r$ : relative Permittivität der Elektrolytlösung, R: Gaskonstante, T: Temperatur, c: Konzentration der Elektrolytlösung und F: Faradaysche Konstante.

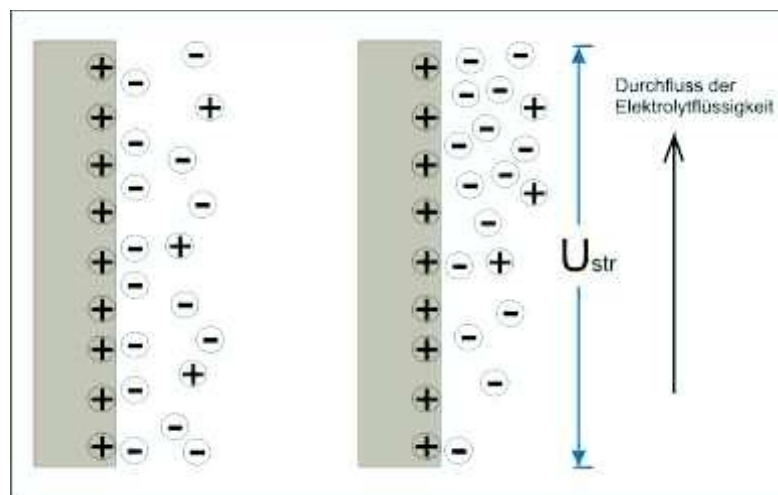
Die direkte Bestimmung der elektrokinetischen Ladung ist technisch nicht zugänglich, lässt sich jedoch durch Messungen von verschiedenen elektrokinetischen Effekten realisieren. Je nach der Art und Bewegung werden elektrokinetische Effekte in folgende vier Haupttypen klassifiziert:

1. Elektroosmose
2. Elektrophorese
3. Sedimentationspotential
4. Strömungspotential

Elektroosmose ist die Bewegung einer Flüssigkeit an ein poröses Material, in einer Kapillare oder durch eine Membran nach Anlegen eines elektrischen Feldes. Die Bewegung wird verursacht durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit den Gegenionen in der Flüssigkeit innerhalb der aufgeladenen Kapillaren oder Poren. Daher gibt die Bewegungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit Informationen über die Oberflächenladung des Festkörpers. Der elektroosmotische Durchfluss auf dem porösen Testmaterial ist jedoch zu gering, um es im Allgemeinen zur Analyse des Zeta-Potentials zu verwenden.<sup>[120]</sup> Elektrophorese ist die Bewegung aufgeladener kolloidaler Partikel oder Polyelektrolyten in einer Flüssigkeit unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes. Elektrophorese ist zurzeit die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung des Zeta-Potentials einer kolloidalen Dispersion. Das Zeta-Potential kann als ein wichtiger Parameter zur Bestimmung der Stabilität einer Dispersion herangezogen werden.

Das Sedimentationspotential ist die Potentialdifferenz, die durch vertikal zur Gravitationskraft angeordneten Elektroden durch absetzende Partikel in einer Flüssigkeit erzeugt wird. Das Strömungspotential ist die Potentialdifferenz, die durch die tangentielle Bewegung einer Flüssigkeit quer zur Oberfläche eines Feststoffmaterials verursacht wird. Im Vergleich zur Elektroosmose wird die Flüssigkeit unter dem Einfluss von Druck transportiert. Die beweglichen Ladungen, die sich in der Nähe der Feststoffoberfläche befinden, werden abtransportiert, wodurch ein elektrisches Feld entsteht. Die Strömungspotential-Methode wird für die Zeta-Potential-Analyse makroskopischer Feststoffoberflächen verwendet.

Bei der Elektromose und der Elektrophorese handelt es sich um die Messung der durch das Anlegen einer externen Spannung verursachte Bewegung einer Flüssigkeit, während bei den Sedimentation- und Strömungspotential-Methoden die Spannung bzw. die Stromstärke des elektrischen Feldes, welche aus der Bewegung der mobilen Schicht entsteht, gemessen wird. Für die Bestimmung des Zeta-Potentials eines Festkörpers wird die Strömungspotential-Messung verwendet. In Abbildung 3-20 wird die (Gegen-) Ionenanordnung in der Doppelschicht und die Bildung eines elektrischen Feldes nach Bewegung der Gegenionen in der mobilen Schicht durch den Durchfluss der Elektrolytlösung dargestellt.



**Abbildung 3-20:** Schematische Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Ionenanordnung an der Grenzfläche (links) und der Bewegung der Gegenionen entlang der Durchflussrichtung und die dadurch gebildete elektrische Spannung.

Für Festkörper mit ebener Oberfläche werden bei der Strömungspotential-Messung zwei Proben, die gegenüber an der Messzelle fixiert sind, verwendet. Die wässrige Elektrolytlösung fließt durch den Messkanal tangential über die Festkörperoberfläche. Das Zeta-Potential  $\zeta$  wird nach der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 3) berechnet:

$$\zeta = \frac{\Delta U_{str}}{\Delta P} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{L}{A \cdot R} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit  $\Delta U_{str}$ : Potentialdifferenz,  $\Delta P$ : Druckdifferenz,  $\eta$ : Viskosität der Elektrolytlösung,  $\epsilon$ : relative Permittivität der Elektrolytlösung,  $L$ : Länge des Messkanals,  $A$ :

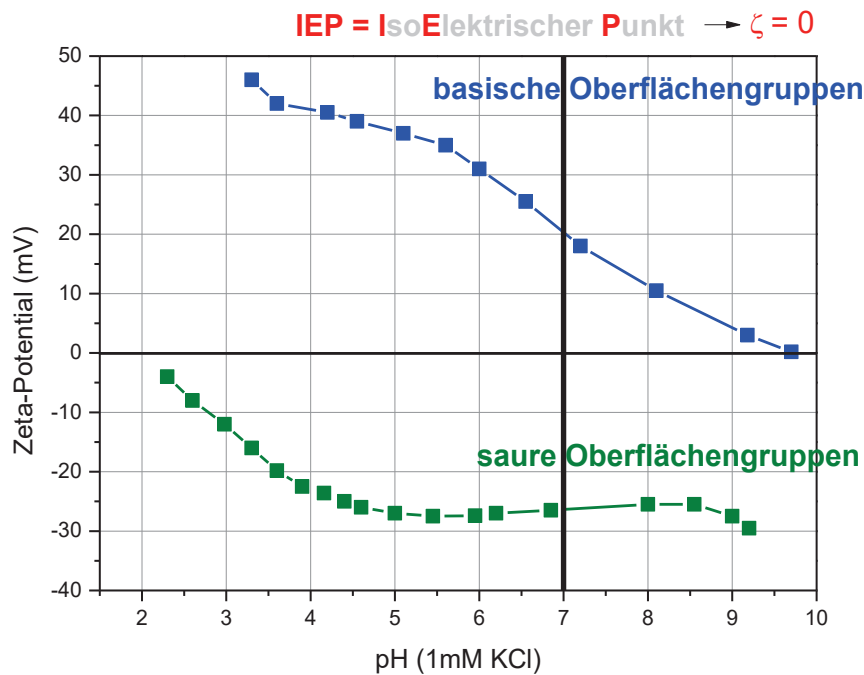
Querschnittsfläche des Messkanals, R: Elektrischer Widerstand der Messzelle und  $\epsilon_0$ : Permittivität des Vakuums.

Bei Proben mit irregulären Formen (Faser, Granulate usw.) sind die Parameter L und A nicht zu bestimmen. In dem Fall lässt sich die Gleichung mit Hilfe der spezifischen Leitfähigkeit des Messkanals  $\kappa$  ( $\kappa=1/R \cdot L/A$ )<sup>[121]</sup> zu Gleichung 4 vereinfachen. Der lineare Zusammenhang der Strömungspotentialänderung gegen die Druckdifferenz gibt eine Steigung an, mit der das Zeta-Potential ermittelt werden kann.

$$\zeta = \frac{\Delta U_{\text{str}}}{\Delta P} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \kappa \quad \text{Gleichung 4}$$

Das Zeta-Potential an der Festkörper-Flüssigkeit-Grenzfläche ist von vielen Parametern, wie pH-Wert der Flüssigkeit, Temperatur, Oberflächenbeschaffenheit des Festkörpers etc. abhängig. Da die Ladungsbildung an der Grenzfläche hauptsächlich durch die Säure-Base-Reaktion zwischen funktionellen Gruppen und Wasser sowie physikalische Adsorption bestimmt wird, ist der pH-Wert der wichtigste Parameter für die Messung des Zeta-Potentials. Die pH-Anhängigkeit des Zeta-Potentials ist daher von zentraler Bedeutung (Abbildung 3-21).





**Abbildung 3-21:** pH-Abhängigkeit des Zeta-Potentials von Festkörperoberflächen mit sauren oder basischen Gruppen.

Bei einem Festkörper mit basischen Gruppen wird ein positives Zeta-Potential aufgrund deren Protonierung gemessen. Bei Änderung des pH-Wertes steigt oder sinkt der Protonierungsgrad dieser basischen Gruppen. Nimmt zum Beispiel der pH-Wert zu, sinkt der Protonierungsgrad der basischen Gruppen wegen der sinkenden  $H^+$ -Konzentration, wodurch das Zeta-Potential abnimmt. Der pH-Wert, bei dem das Zeta-Potential 0 V beträgt, entspricht dem isoelektrischen Punkt (IEP). Durch die Messung des Potential-pH-Verlaufes lässt sich der IEP ermitteln. Der isoelektrische Punkt gibt Auskunft über die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Wie in Abbildung 3-21 gezeigt, weisen basische Gruppen einen vergleichsweise hohen IEP auf und saure Gruppen einen vergleichsweise niedrigen IEP.

## 4 Neue Ergebnisse

### 4.1 Modellstudie von Epoxidharzen

In der Modellstudie wurden Adhäsive auf Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether BADGE und vier ausgewählten Amin/Alkohol-Härtern untersucht (2K-Klebstoffe; Abbildung 4-1), um Informationen über die Oberflächenfunktionalität und Vernetzungskinetik des Epoxidharzes zu bekommen, welche essentiell für das Verständnis des Adhäsionsverhaltens zwischen Epoxidharz und Zellulose sowie der Aushärtung des Harzes sind. Die vier Härter sind jeweils ein aliphatisches Amin, ein Alkanolamin (Amin mit einer Hydroxidgruppe), ein aromatisches Amin und ein aliphatisches cyclisches Amin. Mit den vier repräsentativen und auch in kommerziellen 2K-Adhäsiven eingesetzten Aminhärttern wurde untersucht, wie die Struktur der Amine und die Hydroxidgruppe auf die Reaktionskinetik und die Eigenschaften der Epoxidharze wirken.



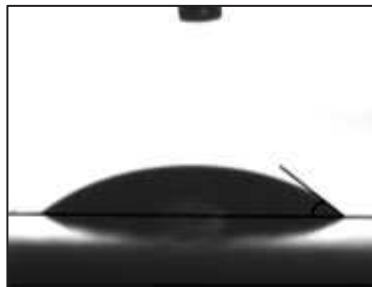
Abbildung 4-1: Ausgewählte Harz/Härter-Kombinationen.

#### 4.1.1 Oberflächenfunktionalität

Die Harzmischungen wurden 2 h bei 60 °C, 2 h bei 120 °C bzw. 4 h bei 150 °C ausgehärtet und ohne weitere Behandlung mittels Kontaktwinkel- und Strömungspotential-Messungen charakterisiert.

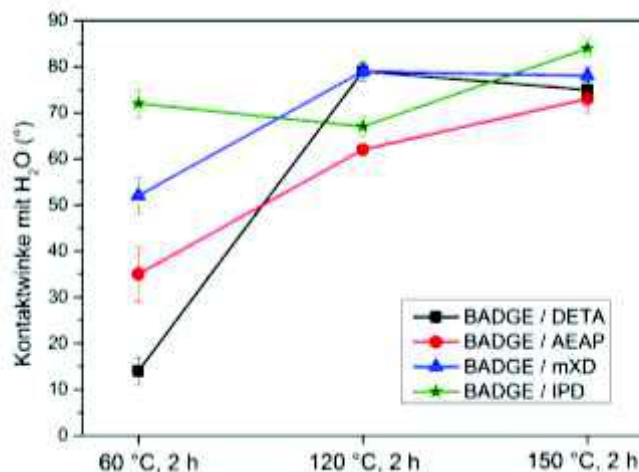
#### 4.1.1.1 Kontaktwinkel-Messung

Bei der Kontaktwinkelmessung wurden zwei Testflüssigkeiten (Wasser und Diiodmethan) verwendet, um die Oberflächenenergien berechnen zu können. In Abbildung 4-2 ist eine Aufnahme der Testflüssigkeit (Diiodmethan) auf der Oberfläche von dem bei 60 °C ausgehärteten Harzsystem BADGE/DETA dargestellt. Die Kontaktwinkel und die daraus berechneten Oberflächenenergien der vier Harz/Härter-Kombinationen, die bei verschiedenen Temperaturen ausgehärtet wurden, sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.



**Abbildung 4-2:** Kontaktwinkelmessung von BADGE/DETA mit Diiodmethan.

Im Allgemeinen gilt für alle Harz/Härter-Kombinationen der Trend: je höher die Aushärtetemperatur ist, desto höher ist der Kontaktwinkel mit Wasser und desto niedriger ist die Oberflächenenergie des Harzes (Abbildung 4-3). Bei allen Proben, die bei 120 °C oder 150 °C ausgehärtet wurden, sind keinen starken Abweichungen der Kontaktwinkel und der Oberflächenenergien von den Mittelwerten zu verzeichnen.



**Abbildung 4-3:** Kontaktwinkel mit Wasser von den bei verschiedenen Temperaturen ausgehärteten Epoxidharzen.

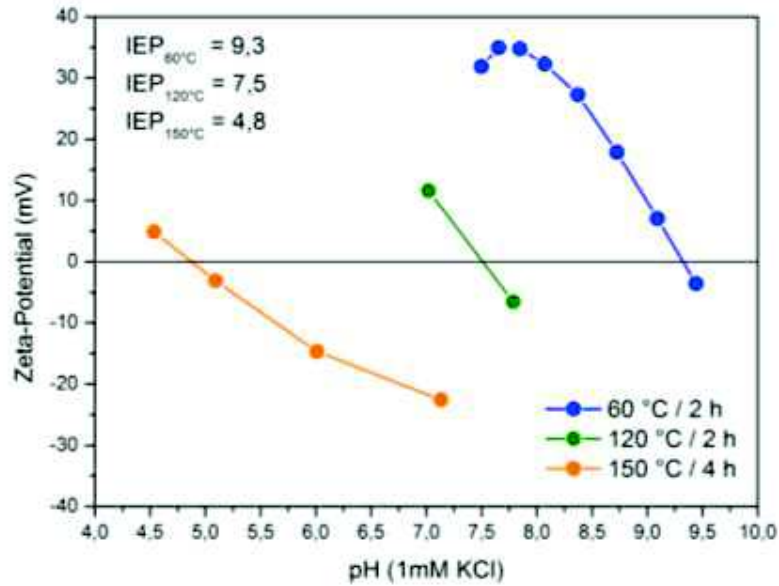
**Tabelle 4-1:** Kontaktwinkel der Harz/Härter-Oberflächen bei Benetzung mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>l<sub>2</sub> und daraus berechnete Oberflächenenergien.

Substrate	KW und Oberflächenenergie (60 °C für 2 h)			KW und Oberflächenenergie (120 °C für 2 h)			KW und Oberflächenenergie (150 °C für 4 h)		
	H <sub>2</sub> O [°]	CH <sub>2</sub> l <sub>2</sub> [°]	δ [mN·m <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> O [°]	CH <sub>2</sub> l <sub>2</sub> [°]	δ [mN·m <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> O [°]	CH <sub>2</sub> l <sub>2</sub> [°]	δ [mN·m <sup>-1</sup> ]
BADGE/ DETA	14 ± 3	39 ± 1	75.0 ± 0.7	79 ± 2	25 ± 1	49.0 ± 0.2	75 ± 2	32 ± 1	48.2 ± 0.3
BADGE/ AEAP	35 ± 6	32 ± 2	68.1 ± 1.1	62 ± 1	19 ± 1	56.8 ± 0.2	73 ± 3	31 ± 1	49.2 ± 0.2
BADGE/ mXD	52 ± 4	36 ± 2	57.5 ± 0.8	79 ± 1	33 ± 1	46.3 ± 0.5	78 ± 2	29 ± 1	47.9 ± 0.1
BADGE/ IPD	72 ± 3	42 ± 1	45.5 ± 0.3	67 ± 2	43 ± 2	47.2 ± 0.5	84 ± 2	36 ± 1	43.8 ± 0.2

BADGE/DETA- und BADGE/NHPED-Harze, die bei 60 °C für 2 h ausgehärtet wurden, zeigen vergleichsweise kleine Kontaktwinkel bei Benetzung mit H<sub>2</sub>O und dementsprechend hohe Oberflächenenergien, wie es für hydrophile Oberflächen charakteristisch ist. Nach dem Aushärten bei 150 °C für 4 h hatten sie jedoch mit den anderen Adhäsiven vergleichbare Oberflächenenergien (zwischen 44-49 mN·m<sup>-1</sup>). BADGE/IPD hatte schon bei einer Aushärtetemperatur von 60 °C einen höheren Kontaktwinkel mit Wasser von 72°.

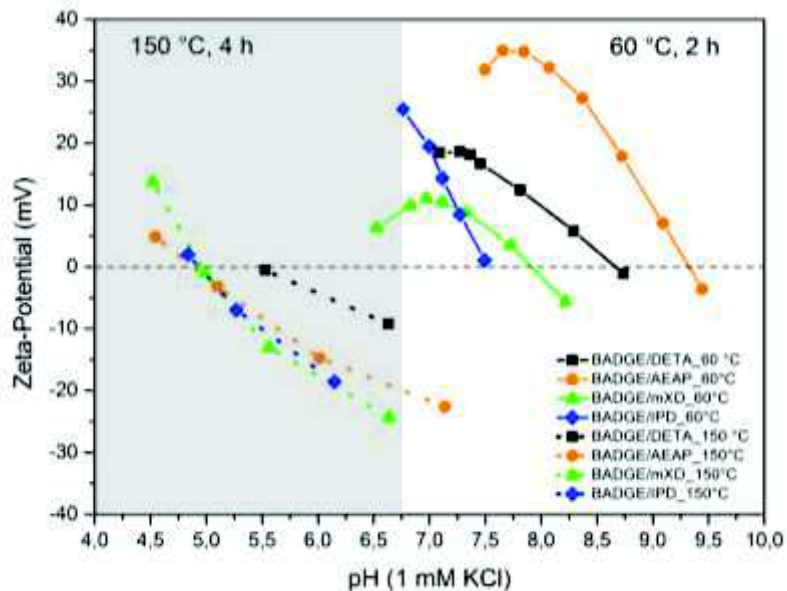
### 4.1.1.2 Strömungspotential-Messung

Durch die Strömungspotential-Messung kann der Zusammenhang zwischen Zeta-Potential bzw. IEP und dem relativen Vernetzungsgrad untersucht werden. Beispielsweise sind an den Zeta-Potential-Kurven von BADGE/AEAP-Oberflächen als Funktion des pH-Werts der Elektrolytlösung (Abbildung 4-4) folgende Trends zu erkennen: Das Harz, welches bei 60 °C ausgehärtet wurde (blaue Kurve), hat bei neutralem pH-Wert ein positives Zeta-Potential aufgrund der Protonierung der noch nicht vollständig umgesetzten Aminogruppen. Wird der pH-Wert der Lösung durch Titration mit NaOH erhöht, sinkt das Zeta-Potential, da der Protonierungsgrad der Aminogruppen durch Erhöhung der OH<sup>-</sup>-Konzentration abnimmt. Der IEP dieser Probe (blau) entspricht pH = 7,5; dies ist der pH-Wert, bei dem das Zeta-Potential 0 V beträgt. Das Harz, das bei 150 °C ausgehärtet wurde (orange Kurve), zeigt im Vergleich zur blauen Kurve bereits ein negatives Zeta-Potential in neutraler Lösung. Zum einen liegt dies darin begründet, dass das bei 150 °C ausgehärtete Harz besser vernetzt war und daher nur eine sehr geringe Anzahl an Aminogruppen zur Protonierung zur Verfügung steht. Generell gilt bei Polymeren ohne protonierbare oder deprotonierbare Gruppen, dass sie bei neutraler Lösung aufgrund der dominierenden Absorption von OH<sup>-</sup> gegen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ein negatives Zeta-Potential aufweisen.<sup>[122,123]</sup> Auffallend ist, dass der IEP des Harzes mit der Aushärtetemperatur abnimmt (von pH = 9,3 über 7,5 bis 4,8). Da der Vernetzungsgrad des Epoxidharzes und damit auch der Umsatz der Aminogruppen stark von der Aushärtetemperatur abhängen, ist hierbei ein enger Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad und dem IEP zu sehen.



**Abbildung 4-4:** Zeta-Potential-Kurven in Abhängigkeit vom pH-Wert von BADGE/AEAP bei verschiedenen Aushärtetemperaturen.

In Abbildung 4-5 sind die Zeta-Potential-Kurven aller Harz/Härter-Kombinationen, die bei 60 °C und 150 °C ausgehärtet wurden, gegen den pH-Wert dargestellt. Die Zeta-Potential-Kurven aller Proben werden mit höherer Aushärtetemperatur in den sauren Bereich verschoben.



**Abbildung 4-5:** Zeta-Potential-Kurven in Abhängigkeit vom pH-Wert von BADGE/DETA (schwarz), BADGE/AEAP (orange), BADGE/mXD (grün) und BADGE/IPD (blau) bei verschiedenen Aushärtetemperaturen.

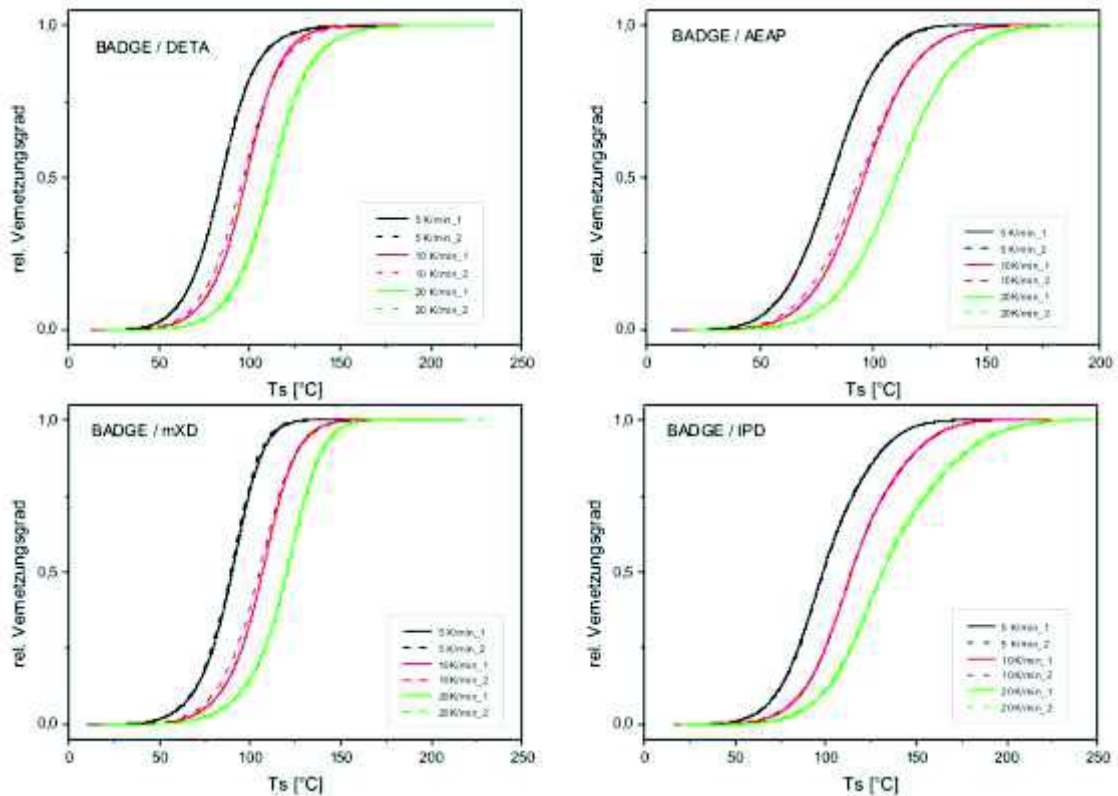
In Tabelle 4-2 sind die IEPs aller Harz/Härter-Kombinationen aufgelistet. Die Proben, die bei 60 °C für 2 h ausgehärtet wurden, zeigen voneinander differierende IEPs, wobei die IEPs von BADGE/DETA und BADGE/AEAP von pH = 8,6 bzw. 9,3 wesentlich höher als die der anderen zwei Harzsystemen sind, was auf einen entsprechend höheren Anteil von Aminogruppen an der Harzoberfläche schließen ließ. Mögliche Ursachen sind eine vergleichsweise langsame Aushärtungskinetik oder eine bevorzugte Orientierung der polaren Aminogruppen zur Oberfläche. Im Gegenteil dazu haben die Harzsysteme, die bei 150 °C für 4 h ausgehärtet wurden, ähnliche IEP-Werte (pH = 5,0 bis 5,5). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Harze vollständig ausgehärtet sind und das Zeta-Potential bzw. der IEP nur vom Absorptionsverhalten ( $\text{OH}^-$ ) abhängig sind.

**Tabelle 4-2:** IEPs der Epoxidharzen nach Härtung bei 60 °C für 2 h oder bei 150 °C für 4 h.

Harz/Härter	IEP (60°C, 2h)	IEP (150°C, 4h)
BADGE/DETA	8,6	5,5
BADGE/AEAP	9,3	5,0
BADGE/mXD	8,0	5,0
BADGE/IPD	7,5	5,0

#### 4.1.2 Vernetzungskinetik

Die Aushärtungskinetik der BADGE-Aminhärter-Systeme wurde mittels *differential scanning calorimetry* DSC bestimmt. Der relative Vernetzungsgrad der Epoxidharze in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei verschiedenen Heizraten (5, 10 und 20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) gemessen (Abbildung 4-6). Jede Probe wurde bei jeder Heizrate zweimal gemessen, wobei sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigte. Bei einer niedrigeren Heizrate, also entsprechend langen Kinetik-Messungen und korrespondierend langen ‚Verweildauern‘ pro Temperatur(stufe), ist, wie auch theoretisch zu erwarten, ein höherer Vernetzungsgrad bei einer bestimmten Temperatur zu beobachten.



**Abbildung 4-6:** Vernetzungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur bei Heizraten von 5, 10 und 20 K·min<sup>-1</sup> für die Systeme BADGE/DETA (oben links), BADGE/AEAP (oben rechts), BADGE/mXD (unten links) und BADGE/IPD (unten rechts).

In Abbildung 4-7 sind die Vernetzungsgrade der Epoxidharze bei einer Heizrate von 10 K/min dargestellt. Aus der Kurve lässt sich die Temperatur  $T_{\max}$ , bei der die höchste Vernetzungsgeschwindigkeit erreicht wird, mittels Gleichung 5 ermitteln.

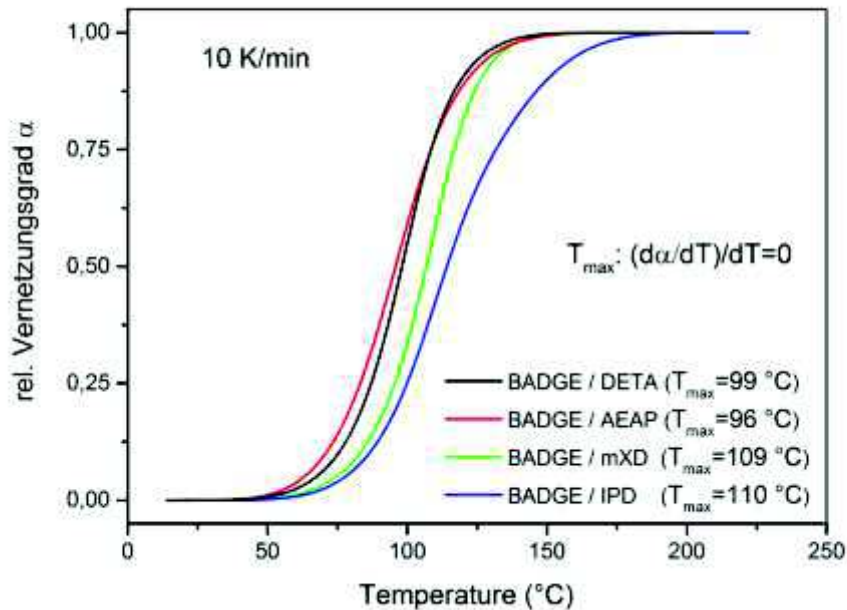
$$T_{\max} \text{ gilt, wenn } \frac{d\alpha}{dT} = 0 \quad \text{Gleichung 5}$$

mit  $\alpha$ : relative Vernetzungsgrad und  $T_{\max}$ : Temperatur, bei der das Harzsystem am schnellsten vernetzt bzw. am besten ausgehärtet wird.

Aus Abbildung 4-7 ist zu entnehmen, dass BADGE/AEAP die höchste Vernetzungsgeschwindigkeit schon bei 96 °C hat, was auf den (auto-)katalytischen Effekt der Hydroxylgruppe im AEAP zurückgeführt werden kann: Die Hydroxylgruppe erhöht die Elektrophilie der Oxiranringe des BADGE, sodass der nukleophile Angriff des Amins



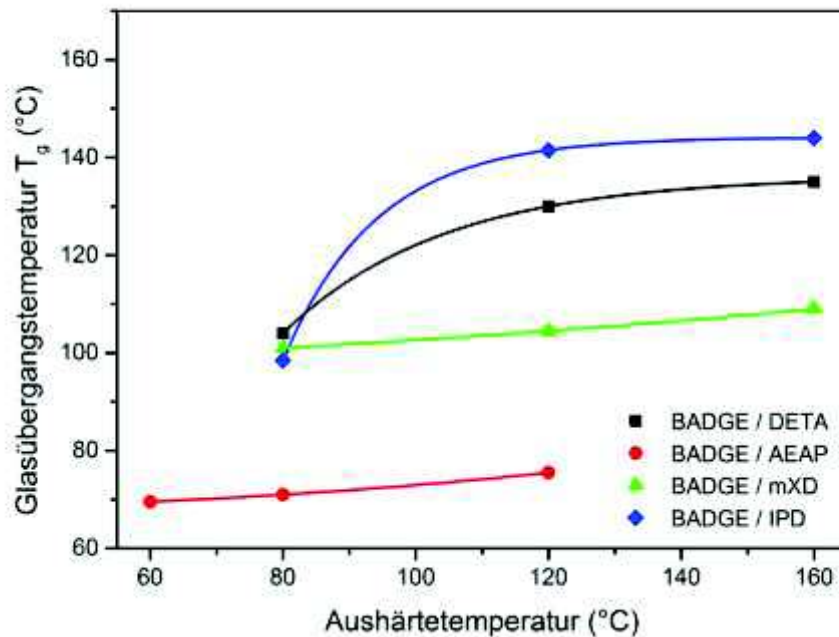
begünstigt wird. Im Gegensatz dazu weisen die Systeme BADGE/mXD und BADGE/IPD erst bei höheren Temperaturen von 109 und 110 °C die höchste Vernetzungsrate auf. Der Grund liegt vermutlich in der sterischen Hinderung der Aminogruppen, die direkt an den Cyclohexanring oder den aromatischen Ring gebunden sind.



**Abbildung 4-7:** Vernetzungsgrad der vier BADGE/Härter-Systeme bei einer Heizrate von 10 K/min in Abhängigkeit von der Temperatur.

Des Weiteren wurde die Vernetzung der Harze mittels isothermen Messungen beobachtet. Hierzu wurden die Epoxidsysteme bei einer speziellen Temperatur für 1 h ausgehärtet, und anschließend wurde die Glasübergangstemperatur bestimmt (Abbildung 4-8). Wie erwartet zeigen alle Epoxidharze höhere Glasübergangstemperaturen bei höheren Aushärtetemperaturen, da bei einer niedrigen Temperatur die Harze unvollständig ausgehärtet sind. Die Systeme BADGE/DETA, BADGE/mXD und BADGE/IPD konnten (unter den ausgewählten Temperaturen) erst bei 160 °C für 1 h vollständig ausgehärtet werden. Im Vergleich dazu konnte BADGE/AEAP bereits bei 120 °C für 1 h vollständig vernetzt werden. Vollständig ausgehärtetes BADGE/AEAP zeigte eine Glasübergangstemperatur von lediglich 75 °C, die vermutlich auf die flexible Ether-Struktur aus den Hydroxylgruppen und Epoxidgruppen zurückzuführen ist. Unerwartet wurde bei dem System BADGE/mXD mit einer

aromatischen Grundstruktur eine niedrigere Glasübergangstemperatur als für die verbleibenden zwei Harzsysteme beobachtet. Vermutlich war diese Beobachtung auf die niedrige Netzwerkdicke (aufgrund der rigiden aromatischen Ringe) zurückzuführen. Das Harzsystem BADGE/IPD hat die höchste Glasübergangstemperatur von 144 °C bei einer Aushärtetemperatur von 160 °C für 1h.



**Abbildung 4-8:** Glasübergangspunkt der Epoxy/Amin-Harze in Abhängigkeit von der Aushärtungstemperatur bei Behandlung für 1 h.

#### 4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Zur Analyse der Härtung von Epoxyharzen wurde eine Modellstudie mit BADGE und vier strukturell unterschiedlichen Amin-Härtern durchgeführt und die Einflüsse der Aminhärter auf die Oberflächenfunktionalität und die Vernetzungskinetik untersucht.

Das Alkanolamin (Amin mit OH-Funktionalisierung) konnte die Vernetzungsreaktion des Epoxidharzes schon bei einer relativ niedrigen Temperatur aufgrund des katalytischen Effektes bei der Oxiran-Ringöffnung beschleunigen. Jedoch hat es den Nachteil, dass das aus reinem Alkanolamin und Epoxid hergestellte Epoxidharz eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur ausweist. Der Grund liegt

vermutlich darin, dass die Ether-Verbindungen aus OH-Gruppen und Epoxiden entstanden sind. Die so gebildeten flexiblen Ether-Verbindungen in dem Polymernetzwerk führen zu einer niedrigen Glasübergangstemperatur. Aus diesem Grund werden Alkohole oder Phenole meistens als Reaktivverdünner bei der Epoxid-Härtung verwendet.

Das Epoxidsystem BADGE/IPD zeigte die höchste Glasübergangstemperaturen von 144 °C bei einer Aushärtetemperatur von 160 °C, wobei Isophorondiamin ein nicht-aromatischer Härter mit lediglich primären Aminen ist. Das System BADGE/mXD mit einer aromatischen Grundstruktur zeigte eine viel niedrigere Glasübergangstemperatur von 108 °C nach Härtung bei 160 °C für 1 h. Vermutlich ist dies auf eine frühe Verglasung der Vernetzungsreaktion (aufgrund der rigiden aromatischen Kette) und, damit einhergehend, eine niedrige Netzwerkdicke zurückzuführen.

Die Ergebnisse aus Kontaktwinkel- und Strömungspotential-Messungen stimmen miteinander sehr gut überein. Die Zeta-Potential-Kurve wird mit einer höheren Aushärtetemperatur in den sauren Bereich verschoben. Daher nimmt der IEP mit zunehmender Temperatur ab. Auf Basis der Ergebnisse wird ein Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad (Abhängigkeit von der Aushärtetemperatur) und dem IEP postuliert (Gleichung 6).

$$\text{IEP} = f(\alpha)$$

**Gleichung 6**

Wird diese Funktion mit ausreichenden experimentellen Daten erstellt, kann der Vernetzungsgrad eines Epoxidharzes durch die Strömungspotential-Messung ermittelt werden. Dies bietet eine neue Möglichkeit, den Vernetzungsgrad des Epoxidharzes zu bestimmen.

## 4.2 Voruntersuchungen der verschiedenen Klebstoffe

### 4.2.1 Herstellung der Kaseinklebstoffe

Wie im Kapitel 3.3 beschrieben, lässt sich die Strukturstabilität von Kasein durch viele Faktoren wie zum Beispiel Hitze, Druck, Lösungsmittel, und pH-Wert der wässrigen Lösung ändern. Um wässrige Kaseinklebstoffe herzustellen, erfolgt das Aufschließen von Kasein in Wasser meistens durch die Zugabe von Basen. Der Grund liegt darin, dass die Kasein-Mizellen durch die Behandlung mit Basen zu individuellen bzw. vernetzten Nanoclustern umgewandelt werden, welches die Solubilisierung des Kaseins in Wasser ermöglicht. Die Säure-Behandlung hingegen führt zur Agglomeratbildung und anschließender Ausfällung, da die isoelektrischen Punkte der Kaseine im sauren Bereich liegen (pH = 4 bis 6, je nach Typ des Kaseinproteins).

Die Hauptbestandteile eines Kaseinklebstoffes sind in der Regel Kasein, Wasser, Kalkmilch oder Natronlauge. Kaseinklebstoffe aus Kasein, Wasser und Kalkmilch zeigen gute Wasserbeständigkeit, haben jedoch sehr kurze Verarbeitungszeiten. Im Gegensatz dazu hat Kaseinklebstoff aus Kasein, Wasser und Natronlauge eine hohe Festigkeit und lange Verarbeitungszeiten, ist aber in Wasser nicht beständig. Um einen Klebstoff mit guter Wasserbeständigkeit und ausreichender Verarbeitungszeit zu bekommen, wird oft eine Kombination aus Natronlauge und Kalkmilch während des Aufschlusses zugesetzt. Außerdem wurden wasserlösliche Kupfersalze den Kaseinklebstoffen zugesetzt, um die Mikroorganismen-Beständigkeit des Klebstoffes zu erhöhen.

Die in der Voruntersuchung eingesetzten Kaseinklebstoffe wurden nach drei Rezepturen hergestellt, wobei der Unterschied im Aufschlussmittel oder dem Additiv liegt. Bei dem Standardkaseinklebstoff (CCN, **C**asein-**C**alciumhydroxid-**N**atriumhydroxid) wird Kasein mit Kalkwasser und Natronlauge behandelt. Bei der Herstellung der CCW-Klebstoffe (**C**asein-**C**alciumhydroxid-**W**asserglas) wird Wasserglas anstelle von Natronlauge verwendet. Die Vorteile von Wasserglas gegenüber Natronlauge sind längere Verarbeitungszeiten und bessere Haftung. Der CCWK-Klebstoff (**C**asein-**C**alciumhydroxid-**W**asserglas-**K**upferchlorid) beinhaltet zusätzlich Kupferchlorid.

#### 4.2.2 Proben für die Voruntersuchungen

Bei den Voruntersuchungen wurde analysiert, wie sich die ausgewählten Kaseinklebstoffe und ein kommerziell erhältliches Epoxidharz als Klebstoff für die Verklebung von Transformerboards bei (sehr) hohen elektrischen Spannungen verhalten. Der beste Kandidat unter den Kaseinklebstoffen, welcher die geringste Teilentladungsaktivität zeigte, wurde für die weiteren Untersuchungen (wie z.B. mechanische Charakterisierung, Füllstoffmodifizierung etc.) verwendet. Für die Verklebung wurden jeweils zwei Transformerboards mit einer Abmessung von 200 mm x 200 mm x 4 mm verwendet.

Insgesamt wurden drei Kaseinklebstoffe hergestellt und getestet (Tabelle 4-3). Die Kaseinklebstoffe wurden aus dem Kasein der Kuhmilch hergestellt. Das Kaseinpulver wurde zuerst in Wasser getränkt und dann mit wässriger Calciumhydroxid-Dispersion aufgeschlossen. Anschließend wurden verschiedene Additive (wie z.B. Natronlauge, Wasserglas etc.) in die Klebermischung zugegeben. Die Additive wie beispielsweise Kupferchlorid wurden für längere Bearbeitungszeit bzw. bessere Mikroorganismen-Beständigkeit des Klebstoffes eingesetzt.

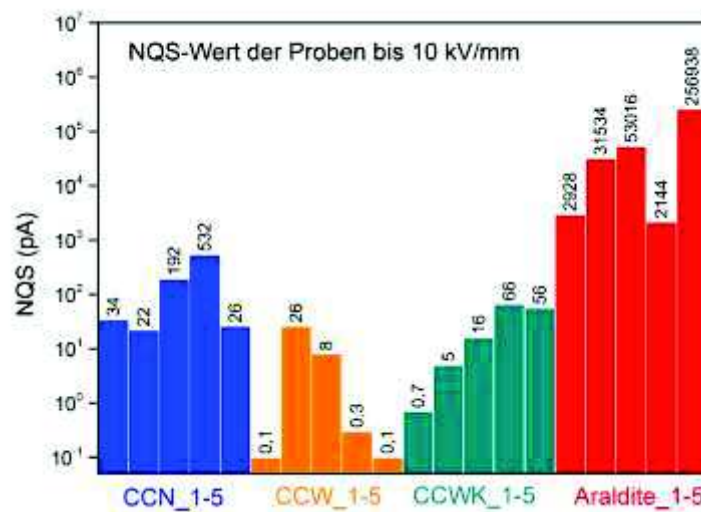
Das eingesetzte Epoxidharz ist ein 2-Komponenten-Harz, das aus BADGE (mit dem Handelsnamen Araldite DBF) und einem alkoholischen Aminhärter, namentlich Triethylentetraminpropanol (mit dem Handelsnamen HY 956 EN), besteht. Die Strukturanalysen des kommerziellen Epoxidharzes sind in Anhang 7.1.1 angefügt. Das Harz wurde bei Raumtemperatur gemischt und ausgehärtet.

**Tabelle 4-3:** Zusammensetzung der Kaseinklebstoffe sowie Probencodes.

Probencode	CCN	CCW	CCWK	Araldite
<b>Zusammen- setzung</b>	<u>C</u> asein	<u>C</u> asein	<u>C</u> asein	Araldite DBF
	<u>C</u> alciumhydroxid	<u>C</u> alciumhydroxid	<u>C</u> alciumhydroxid	HY 956 EN
	<u>N</u> atriumhydroxid	<u>W</u> asserglas	<u>W</u> asserglas	
	Wasser	Wasser	<u>K</u> upferchlorid	
			Wasser	

### 4.2.3 Erste Ergebnisse der TE-Messungen

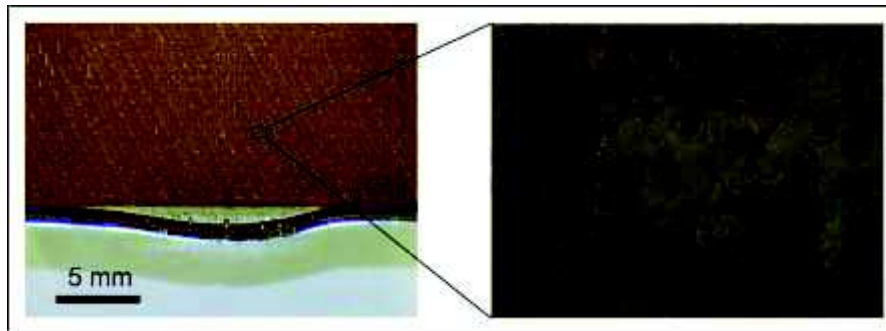
Für jeden Klebstoff wurden fünf Prüfkörper hergestellt und unter Teilentladungsbedingungen vermessen, wobei die aufsummierten NQS-Werte der einzelnen Proben als Bewertungskriterium herangezogen wurden (Abbildung 4-9). Der NQS-Wert ergibt sich als Summe aller TE-Impulse dividiert durch die Messzeit und ist ein Indikator für die mittlere TE-Belastung während der Messung. In der vorliegenden Arbeit spricht man von einem TE-Einsatz, wenn ein NQS-Wert über 1 pA detektiert wird. Je kleiner der NQS-Wert ist, desto besser ist die TE-Beständigkeit der Probe.



**Abbildung 4-9:** Summierte NQS-Werte der Proben bis zu einer Feldstärke von 10 kV/mm (halblogarithmische Darstellung).

Auffallend ist, dass das Araldite-Epoxidharz (rot) eine sehr hohe TE-Aktivität aufweist. Der maximale NQS-Wert lag bei ca. 257 nA. Die Kaseinklebstoffe zeigen wesentlich niedrigere NQS-Werte. Unter den Kaseinklebstoffen besitzt CCW die beste TE-Beständigkeit. Drei CCW-Proben hatten einen NQS-Wert kleiner als 1 pA und können daher als TE-frei bezeichnet werden. Der maximale NQS-Wert der CCW-Proben lag bei 26 pA. Die anderen zwei Kaseinklebstoffe (CCN und CCWK) beinhalten viele Metallionen, die vermutlich die TE-Entstehung erleichtern. Aufgrund seiner ausgezeichneten TE-Beständigkeit wurde der CCW-Klebstoff für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Auf der anderen Seite sollte die schlechte TE-Beständigkeit des Epoxidharzklebers detailliert untersucht werden (Abbildung 4-10). Am Rand des Harzes können deutlich Blasenbildungen beobachtet werden, die in

unterschiedlichen Größen auftreten. Zudem sieht man in Mikroskop-Aufnahmen eine hohe Anzahl von Mikrobläschen. Wie bereits im theoretischen Teil erläutert, können Lufteinschlüsse in einem Isoliermaterial zu höherer elektrischer Beanspruchung an der Grenzfläche führen. Dadurch können TE's an der Grenzfläche entstehen. Die Luftblasen in Epoxidharz-Klebstoff dürften daher für die hohe TE-Aktivität der Epoxid-Proben verantwortlich sein.



**Abbildung 4-10:** Makroskopische und mikroskopische Aufnahmen der Epoxidharz-Verklebung mit Lufteinschlüssen.

#### 4.2.4 Vermeidung von Lufteinschlüssen in der Epoxidharz-Verklebung

Um die TE-Beständigkeit des Epoxidharz-Klebers zu verbessern, müssen Lufteinschlüsse vermieden werden. In der Praxis wird beim Einsatz von Epoxidgießharzen oft Vakuum zur Entgasung der Harze verwendet. Neben dem Druck (Vakuum) spielt auch die Temperatur eine Rolle. Bei höherer (Aushärte-)Temperatur hat die Harzmischung eine niedrigere Viskosität, so dass das Harz besser entgast werden kann. Außerdem ist das Mischungsverhältnis der Harz/Härter-Komponente sehr wichtig. Da es sich um ein kommerziell erhältliches Harz handelt, kann das optimale Mischungsverhältnis beispielsweise aufgrund von Oligomerisierungen während der Lagerung variieren.

Aus den obengenannten Gründen wurden drei Strategien entworfen, um die Blasenbildungen zu vermeiden:

1. Anlegen eines Vakuums während der Verklebung / Pressung.
2. Verklebung bei Raumtemperatur und bei erhöhter Temperatur von 60 °C.
3. Variation des Mischverhältnisses (1:0,95, 1:1 und 1:1,05).



Um die Blasenbildungen in der Verklebung besser beobachten zu können, wurde ein Transformerboard mit der Abmessung von 4 mm x 40 mm x 40 mm an einem Plexiglas mit Epoxidharz verklebt und gepresst. Nach der Aushärtung wurde das Plexiglas entfernt. Insgesamt wurden 12 Proben aus Araldite DBF und HY 956 EN hergestellt (Tabelle 4-4). Der Probencode gibt jeweils Mischverhältnis-Aushärtetemperatur-Druck an.

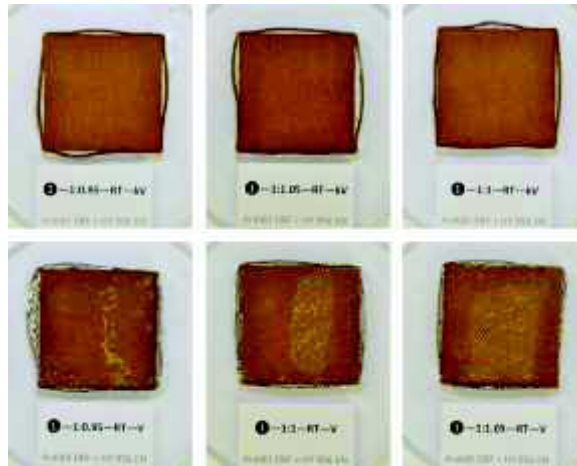
**Tabelle 4-4:** Probencodes und Herstellungsbedingungen der Epoxidharzverklebungen.

Probencodes	Mischverhältnis	Aushärtetemperatur	Druck
1:0,95-RT-kV	1:0,95	Raumtemperatur	kein Vakuum
1:1 -RT-kV	1:1	Raumtemperatur	kein Vakuum
1:1,05-RT-kV	1:1,05	Raumtemperatur	kein Vakuum
1:0,95-RT-V	1:0,95	Raumtemperatur	Vakuum
1:1-RT-V	1:1	Raumtemperatur	Vakuum
1:1,05-RT-V	1:1,05	Raumtemperatur	Vakuum
1:0,95-T-kV	1:0,95	60 °C	kein Vakuum
1:1-T-kV	1:1	60 °C	kein Vakuum
1:1,05-T-kV	1:1,05	60 °C	kein Vakuum
1:0,95-T-V	1:0,95	60 °C	Vakuum
1:1-T-V	1:1	60 °C	Vakuum
1:1,05-T-V	1:1,05	60 °C	Vakuum

In Abbildung 4-11 sind die Aufnahmen der Araldite-Verklebungen bei Raumtemperatur bei variierten Mischungsverhältnissen und mit bzw. ohne Vakuum dargestellt. Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass Lufteinschlüsse durch das Anlegen eines Vakuums nicht verhindert werden können, sondern im Gegenteil die Blasenbildung sogar verstärkt auftritt. Außerdem konnten inhomogene Schichten und Fehlstellen auf den Proben, die unter Vakuum gepresst wurden, beobachtet werden. Beim Vergleich der Proben mit verschiedenen Harz/Härter-Mischverhältnissen konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden (Abbildung 4-11, oben). Die Proben, die bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck gepresst wurden, zeigten Lufteinschlüsse am Rand und Mikroluftblasen ähnlich denen in Abbildung 4-10. In Abbildung 4-12 sind die Aufnahmen der Araldite-Verklebungen bei 60 °C mit variierten Mischungsverhältnissen und mit oder ohne Vakuum dargestellt. Die Proben, die bei

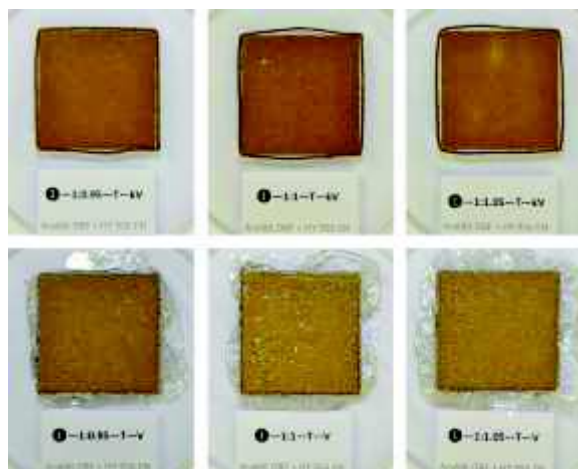


60 °C und unter Atmosphärendruck gepresst wurden (Abbildung 4-12, oben), zeigen keinen Unterschied zu den Proben, welche bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck ausgehärtet wurden. Durch das Anlegen von Vakuum sind die Epoxidverklebungen (Abbildung 4-12, unten) stark aufgeschäumt. Außerdem sind bei den Klebeflächen inhomogene Schichten und hohe Rauheiten zu beobachten.



**Abbildung 4-11:** Araldite-Verklebungen bei Raumtemperatur mit variierten Mischungsverhältnissen und ohne (oben) oder mit (unten) angelegtem Vakuum.

Mit variierten Mischungsverhältnissen, erhöhter Temperatur oder dem Anlegen von Vakuum war es nicht gelungen, Lufteinschlüsse in der Epoxidharz-Verklebung zu vermeiden. Die Kombination von hoher Temperatur und Vakuum führt dazu, dass die Proben stark aufschäumten. Dadurch sind eine höhere Anzahl von Lufteinschlüssen innerhalb des Klebstoffes und inhomogene Schichten in der Verklebung entstanden.



**Abbildung 4-12:** Araldite-Verklebungen bei 60 °C mit variierten Mischungsverhältnissen und mit (oben) oder ohne (unten) angelegtem Vakuum.

#### 4.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Voruntersuchung wurden drei Kaseinklebstoffe hergestellt. Die Darstellung der Kaseinklebstoffe erfolgte durch das Aufschließen von Kaseinpulver mit einer wässrigen Calciumhydroxid-Dispersion und Zugabe verschiedener Additive. Die Kaseinklebstoffe wurden parallel mit einem Epoxidharzklebstoff (Araldite DBF / HY 956 EN) mittels TE-Messungen getestet. Der CCW-Kaseinklebstoff hat die beste TE-Beständigkeit gezeigt, wobei drei Prüfkörper von CCW als TE-frei beurteilt wurden. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher CCW als Basis-Kaseinklebstoff ausgewählt.

Die Epoxid-Verklebungen wiesen wesentlich höhere TE-Aktivitäten auf. Durch mikroskopische Aufnahmen wurde festgestellt, dass zahlreiche Mikrolufteinschlüsse innerhalb der Verklebung vorhanden waren. Die Lufteinschlüsse waren verantwortlich für die TE-Entstehung und müssten deshalb vermieden werden. Um die Entstehung der Lufteinschlüssen in der Epoxid-Verklebung zu verhindern, wurden drei Strategien (variierte Mischverhältnisse, erhöhte Presstemperatur und das Anlegen von Vakuum) getestet. Durch die Variation der Mischverhältnisse Harz/Härter waren keine Verbesserungen bei der Blasenbildungen festzustellen. Höhere Presstemperatur und Vakuum führten dazu, dass die Verklebungen stark aufschäumten und daher eine höhere Anzahl von Lufteinschlüssen und inhomogene Struktur aufwiesen. Mit den drei Methoden war es nicht gelungen, eine luftblasenfreie Verklebung herzustellen. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb der Schwerpunkt auf die Kaseinklebstoffe gelegt, wobei der Epoxidharz-Klebstoff wegen seiner ausgezeichneten Adhäsionskraft und guten mechanischen Festigkeit als Referenzprobe verwendet wurde.

### 4.3 Füllstoffmodifizierte Kaseinklebstoffe

Kaseinklebstoffe haben oft den Nachteil nicht wasserbeständig zu sein. Je nach Rezept kann ein Kaseinklebstoff sogar in Wasser löslich sein, wie beispielsweise Kaseinklebstoffe, die mit Borax aufgeschlossen wurden. Da Wasser als Zersetzungsprodukt der zellulosebasierenden Transformerboards bei erhöhter Temperatur während der Laufzeit gebildet wird, muss der Klebstoff zwischen den Transformerboards eine hohe Wasserbeständigkeit aufweisen.

Um die Wasserbeständigkeit der Kaseinklebstoffe zu erhöhen, wird in einigen Fällen auf eine höhere Netzwerkdicke zwischen den Peptidketten des Kaseins gesetzt. Dadurch steht weniger „freies Volumen“ für das Eindringen von Wasser zur Verfügung. Ein bekanntes Beispiel ist der Kasein-Kunststoff mit dem Handelsname Galalith. Galalith entsteht aus Kasein und Formaldehyd durch eine Polykondensationsreaktion unter Wasserspaltung. Galalith besitzt dadurch eine hohe Netzwerkdicke und eine hohe Wasserbeständigkeit sowie gute mechanische Eigenschaften.<sup>[124]</sup> Die chemische Behandlung des Kaseins kann aber einerseits zu einer niedrigeren Adhäsionskraft aufgrund weniger polaren Gruppen führen. Andererseits sind auch höhere Kosten und unzureichende Arbeitssicherheit wegen des Vernetzers Formaldehyd zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit wurden Böhmit-Nanopartikel als Zusatz für die Kaseinklebstoffe verwendet. Aufgrund des Absorptionsverhaltens von Aminosäuren/Peptiden an den Metalloxid-Oberflächen (Kapitel 3.3.5) kann Böhmit als multifunktionaler Crosslinker für die Peptidketten des Kaseins (Abbildung 3-9) wirken. Dadurch könnte eine höhere Netzwerkdicke der Kaseinklebstoffe und daher eine höhere Wasserbeständigkeit erreicht werden.

Als indirekter Nachweis der Netzwerkbildung wurden die mechanischen Festigkeiten der Klebstoffe und das Quellverhalten in Wasser untersucht, da eine höhere Netzwerkdicke der Kaseine bessere mechanische Festigkeiten und eine bessere Wasserbeständigkeit bzw. niedrigere maximale Quellgrade erzielen sollte.

### 4.3.1 Ausgewählte Füllstoffe – Böhmit

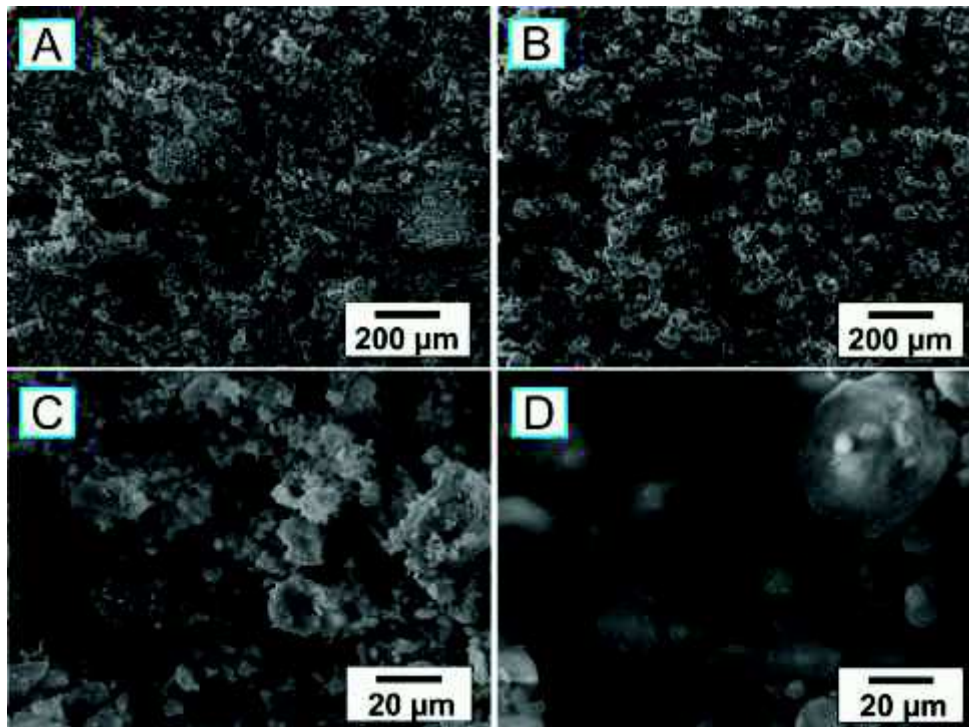
Es wurden zwei Arten Böhmit-Partikeln eingesetzt und untersucht, namentlich Partikel mit den Handelsnamen Disperal und Disperal HP 14 der Firma SALSO (Tabelle 4-5). Die zwei Böhmit-Partikel weisen unterschiedliche Partikelgrößen und spezifische Oberflächen auf. Auffallend ist, dass Disperal HP 14-Partikel ein doppelt so großes Porenvolumen wie das der Disperal-Partikel haben.

**Tabelle 4-5:** Physikalische Eigenschaften von Disperal und Disperal HP 14.

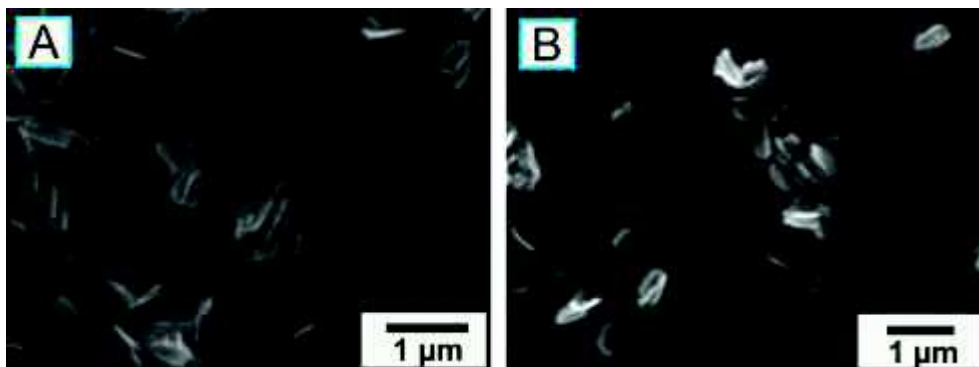
<b>Physikalische Eigenschaften</b>	<b>Disperal</b>	<b>Disperal HP 14</b>
Schüttdichte [ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	400-600	400-600
Partikelgröße D50 [ $\mu\text{m}$ ]	25	35
spez. Oberfläche [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	180	190
Porenvolumen [ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,5	1,1

Disperal und Disperal HP 14 liegen in Form von Mikropartikeln vor (Abbildung 4-13). Die Disperal-Partikel sind durchschnittlich kleiner als die Disperal HP 14-Partikel. Die Disperal-Partikel zeigen eine undefinierte Geometrie mit uneinheitlichen Abmessungen. Die Disperal HP 14-Partikel haben eine sphärische Form mit einem Durchmesser von bis zu 50 Mikrometer. Somit bieten die beiden Böhmit-Partikel einen wesentlichen Vorteil: Beim Produktionsprozess müssen keine besonderen Sicherheitsmaßnahmen wie beispielsweise Glovebox und/oder Schutzausrüstungen gegen Ultrafeinstaub getroffen werden. Außerdem werden eine platzsparende Lagerung und ein leichter Transport aufgrund der höheren Schüttdichte als bei Nanopartikeln erreicht.

Um die Böhmit-Partikeln in einem Lösungsmittel zu untersuchen, wurden sie in Ethanol dispergiert und nach dem Ausdampfen des Lösungsmittels mittels SEM betrachtet (Abbildung 4-14). Die beiden Arten von Böhmit-Partikel liegen in Form von Plättchen mit einer Höhe von einigen Nanometern vor. Die Größe der Plättchen liegt im Bereich von 500 bis 800 nm. Die beiden Böhmit-Partikel zeigen eine vergleichbare Partikelform in Ethanol und liegen im Submikrometer-Bereich vor.



**Abbildung 4-13:** SEM-Aufnahmen von pulverförmigen Disperal (A, C ) und Disperal HP 14 (B, D).



**Abbildung 4-14:** SEM-Aufnahmen von in Ethanol vordispersiertem Disperal (A) und Disperal HP 14 (B); jeweils 0,03 Gew.-%.

#### 4.3.2 Probenbezeichnung

Aufgrund der unterschiedlichen Partikel-Eigenschaften wurden dem CCW-Klebstoff die Disperal-Partikel mit einer Konzentration von 3 bis 15 Gew.-% und die Disperal HP 14-Partikel mit einer Konzentration von 3 bis 10 Gew.-% zugegeben. Die Klebermischung wurde mechanisch gerührt, bis eine homogene Klebstoffmasse erhalten wurde (Tabelle

4-6). Es werden in diesem Kapitel Probencodes mit folgendem Aufbau verwendet: [Klebstoffbasis][Füllstoff]\_[Gew.-% Füllstoff], wobei Disperal und Disperal HP 14 jeweils als [D] und [D14] abgekürzt werden. CCWD14\_3% beispielsweise steht für CCW-Klebstoff mit 3 Gew.-% Disperal HP 14 als Füllstoff.

**Tabelle 4-6:** Füllstoffkonzentrationen der Kaseinklebstoffe und Probencodes.

Probencode	Füllstoff	
	Typ	[Gew.-%]
CCW	-	0
CCWD_3%	Disperal	3
CCWD_5%	Disperal	5
CCWD_10%	Disperal	10
CCWD_15%	Disperal	15
CCWD14_3%	Disperal HP 14	3
CCWD14_5%	Disperal HP 14	5
CCWD14_7%	Disperal HP 14	7
CCWD14_10%	Disperal HP 14	10

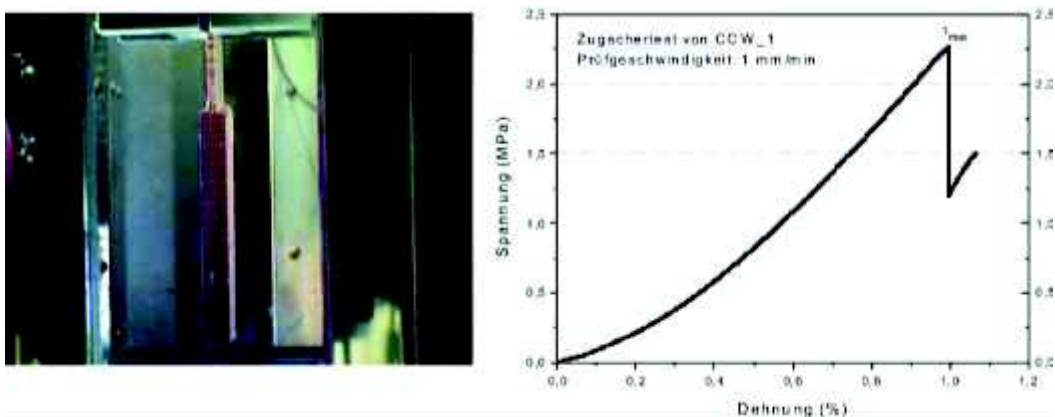
Der ungefüllte CCW-Kaseinklebstoff und die gefüllten Kaseinklebstoffe wurden zusammen mit dem kommerziellen Epoxidharz Araldite/HY956 EN als Referenzprobe durch mechanische Tests bei einer Temperatur von 120 °C und Quellungstests in Wasser charakterisiert. Außerdem wurde die thermische Beständigkeit der Klebstoffe durch die thermogravimetrische Analyse TGA ermittelt. Die Kleberhöhen und die innere Struktur der Kleberschicht der verklebten Transformerboards wurden mittels Rasterelektronenmikroskop SEM untersucht. Abschließend wurden die Teilentladungsmessungen für den Kaseinklebstoff mit den besten mechanischen und thermischen Eigenschaften durchgeführt.

### 4.3.3 Mechanische Charakterisierung

Für die mechanische Charakterisierung der Klebstoffe wurden Zugschertests und Biegetests bei 120 °C durchgeführt. Die Zugscherfestigkeit wurde aus der maximalen Scherkraft, dividiert durch die Klebfläche, berechnet. Das mechanische Versagen bei einem Zugschertest lässt sich in kohäsives oder adhäsives Versagen (oder die Kombination aus beiden) unterteilen. Bei den Biegetests kann je nach der mechanischen Festigkeit des Klebstoffes das mechanische Versagen entweder in der Kleberschicht oder im Transformerboard stattfinden.

#### 4.3.3.1 Zugschertest

Für die Zugschertests wurden Prüfkörper mit einer doppelten Laschung der Transformerboards verwendet (Abbildung 4-15). Ein derartiger Prüfkörper hat gegenüber dem mit einer einfachen Überlappung den Vorteil, dass er während der Messung aufgrund der symmetrischen Probengeometrie nicht verzerrt wird. Bei den Prüfkörpern mit der einfachen Überlappung besteht die Möglichkeit, dass dieser bei der Messung wegen der relativ flexiblen Transformerboards leicht verzerrt wird und daher die Kraft nicht gleichmäßig an die Klebfläche übertragen wird und es somit zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommen kann. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Eine typische Spannungs-Dehnungs-Kurve des Zugschertests (Abbildung 4-15) zeigt zuerst eine Zunahme der Spannung mit der Messzeit und nimmt dann dramatisch ab. Die maximale gemessene Spannung entspricht der Zugscherfestigkeit.



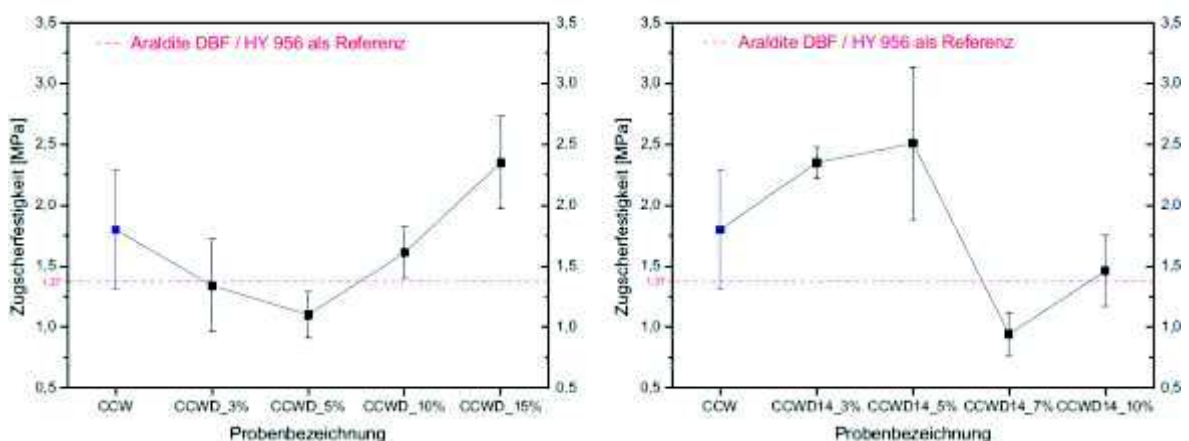
**Abbildung 4-15:** CCW-Probe während eines Zugschertests (links) und die Messkurve ‚Spannung gegen Dehnung‘.



Die ermittelten Absolutwerte der Zugscherfestigkeit und der Bruchdehnung der Klebstoffe bei 120 °C sind in Tabelle 4-7 aufgeführt. In Abbildung 4-16 sind die Werte in Diagrammform aufgetragen, wodurch ein Vergleich mit dem ungefüllten CCW und dem Epoxidharz erleichtert wird.

**Tabelle 4-7:** Zugscherfestigkeit und Bruchdehnung der Klebstoffe bei 120 °C.

Probencode	Zugscherfestigkeit $\tau_B$ [MPa]	Bruchdehnung $\epsilon_B$ [%]
Epoxidharz	1,37 ± 0,10	0,66 ± 0,05
CCW	1,80 ± 0,49	0,92 ± 0,26
CCWD_3%	1,34 ± 0,38	0,80 ± 0,17
CCWD_5%	1,10 ± 0,19	0,59 ± 0,06
CCWD_10%	1,61 ± 0,21	0,84 ± 0,09
CCWD_15%	2,35 ± 0,38	0,96 ± 0,13
CCWD14_3%	2,35 ± 0,13	1,14 ± 0,04
CCWD14_5%	2,51 ± 0,63	0,99 ± 0,18
CCWD14_7%	0,94 ± 0,18	0,68 ± 0,10
CCWD14_10%	1,46 ± 0,29	0,77 ± 0,10



**Abbildung 4-16:** Zugscherfestigkeiten der CCW-Klebstoffe bei 120 °C mit dem Epoxidharz Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.



Durch die Zugabe der Böhmit-Partikel zu den CCW-Klebstoffen konnte bei einigen Proben die Zugscherfestigkeit erhöht werden. So wird durch einen Disperal HP 14-Füllstoffgehalt von 5 Gew.-% die Zugscherfestigkeit um 39% in Vergleich zum unmodifizierten CCW-Klebstoff erhöht. Fast alle CCW-Klebstoffe (Ausnahme: CCWD\_3-5%, CCWD14\_7%) eine höhere Zugscherfestigkeit als die der Epoxidharz-Referenzprobe bei 120 °C.

An der CCWD-Serie ist zu erkennen, dass die Zugscherfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt zunächst abnimmt und ab einem Disperal-Gehalt von 5 Gew.-% zunimmt. Die maximale Zugscherfestigkeit von  $2,35 \pm 0,38$  MPa wird bei einem Disperal-Gehalt von 15 Gew.-% beobachtet. Der CCWD14-Serie ist zu entnehmen, dass die Zugscherfestigkeit mit der Füllstoffkonzentration zunächst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Die höchste Zugscherfestigkeit wird bei einer Disperal HP 14-Konzentration von 3-5 Gew.-% beobachtet.

Die Änderung der Zugscherfestigkeit durch das Einbringen von Füllstoffen kann im Allgemeinen auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Der eine ist der sogenannte Füllstoff-Effekt, welcher eine niedrigere Zugscherfestigkeit mit einem höheren Füllstoffgehalt korreliert und dies auf eine geringere kohäsive Wechselwirkung zwischen den Matrixmaterialien und eine kleinere Klebfläche zwischen Klebstoff und Substrat zurückzuführen.<sup>[125-127]</sup> Der andere Effekt ist die Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Klebstoff-Matrixmaterial. In vielen Literaturstellen wird beschrieben, dass eine höhere Zugscherfestigkeit durch eine Netzwerkbildung zwischen Füllstoff und Matrix erreicht wurde.<sup>[128-131]</sup> Beide Faktoren können die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit vom Füllstoffgehalt beeinflussen. Damit können die unterschiedlichen Kurvenverläufe (Abbildung 4-16) erklärt werden:

Bei der CCWD14-Serie ist die Wechselwirkung zwischen dem Kaseinklebstoff und dem Füllstoff so hoch, dass die höchste Zugscherfestigkeit schon bei 3-5 Gew.-% Disperal HP 14 erreicht wird. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt dominiert der Füllstoff-Effekt und die Zugscherfestigkeit nimmt drastisch ab. Im Gegensatz dazu ist bei der CCWD-Serie die Matrix-Füllstoff-Wechselwirkung bei niedrigeren Füllstoffgehalten nicht so stark ausgeprägt, dass die Zugscherfestigkeit aufgrund des Füllstoffeffektes zuerst abnimmt, dann zunimmt und das Maximum innerhalb der Meßserie erst bei 15 Gew.-% erreicht. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe sind auf die Füllstoff-Eigenschaften (Tabelle 4-5)

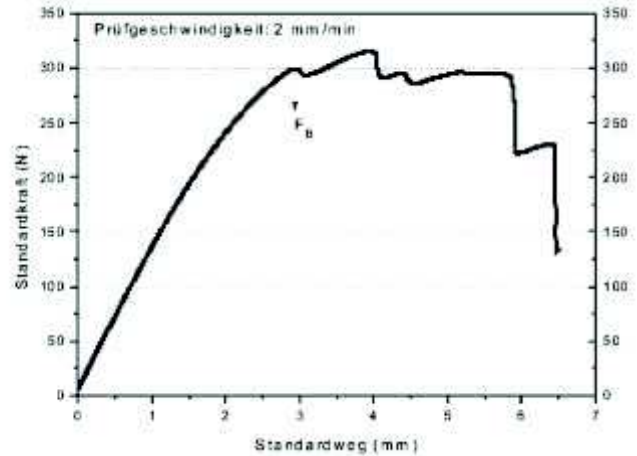
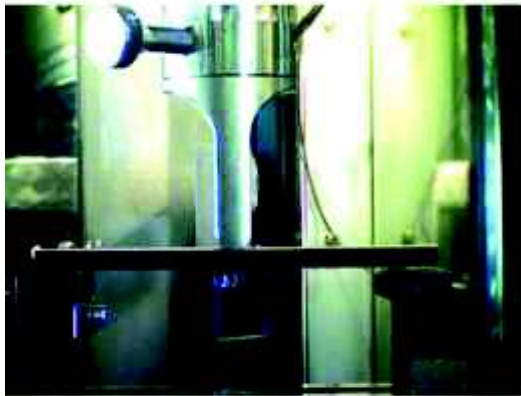
zurückzuführen: Disperal HP 14 hat ein höheres Porenvolumen und eine höhere spezifische Oberfläche als Disperal, sodass Disperal HP 14 bei einer niedrigeren Füllstoffkonzentration mit dem Kaseinklebstoff am besten wechselwirken kann.

Das Epoxidharz zeigt eine vergleichsweise niedrige Zugscherfestigkeit von  $1,37 \pm 0,10$  MPa bei 120 °C. Da die Verklebung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, hat das Epoxidharz eine Glasübergangstemperatur von lediglich 71,8 °C. Daher zeigt es bei 120 °C nur unzureichende mechanische Festigkeit.

### 4.3.3.2 Biegetest

Für den Biegetest (Abbildung 4-17) wurden Prüfkörper mit einer Einfach-Verklebung verwendet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 2 mm/min. Mit der maximalen Kraft  $F_B$  (erste Bruchstelle) wurde die Biegefestigkeit berechnet. Eine typische Kraft-Weg-Kurve des Biegetests (Abbildung 4-17) zeigt, dass die Spannung zunächst linear mit dem Standardweg zunimmt. In diesem Bereich wird die Biegeelastizität aus der Steigung der linearen Funktion ermittelt. Danach wird die Zunahme der Kraft immer langsamer, bis der erste Bruch stattfindet oder sich erste Risse bilden. Da die Messung weiter bis zum Komplettversagen des Prüfkörpers läuft, sind mehrere Brüche/Risse an Hand von Knicken in der Kurve zu beobachten.

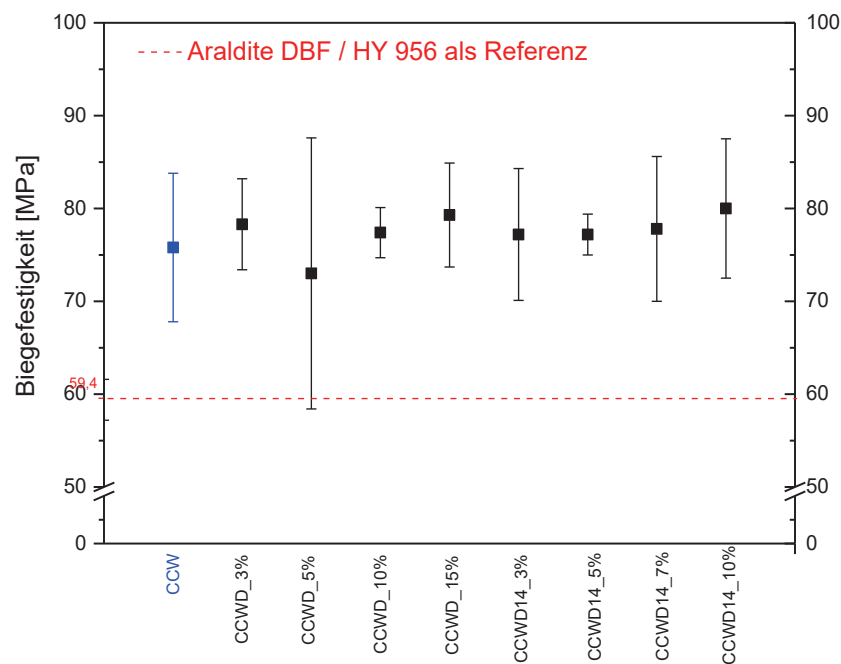
Die ermittelten Absolutwerte der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls der Klebstoffe bei 120 °C sind in Tabelle 4-8 aufgelistet. In Abbildung 4-18 sind die Werte der Biegefestigkeit aufgetragen, wodurch ein Vergleich mit dem ungefüllten CCW und dem Epoxidharz erleichtert wird. Alle Kaseinklebstoffe weisen eine höhere Biegefestigkeit als der Epoxidharz-Klebstoff bei 120 °C auf. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung sind die Biegefestigkeiten aller Klebstoffe untereinander vergleichbar.



**Abbildung 4-17:** CCWD\_10%-Probe im Biegetest (links) und die Messkurve mit der Spannung gegen die Dehnung.

**Tabelle 4-8:** Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul der Klebstoffe bei 120 °C (ermittelt aus Biegetests).

Probencodes	Biegefestigkeit $\sigma_F$ [MPa]	Biegeelastizitätsmodul $\epsilon_B$ [%]
Epoxidharz	59,4 ± 2,2	8372 ± 800
CCW	75,8 ± 8,0	9104 ± 1623
CCWD_3%	78,3 ± 4,9	9815 ± 1044
CCWD_5%	73,0 ± 14,6	9513 ± 1901
CCWD_10%	77,4 ± 2,7	11075 ± 729
CCWD_15%	79,3 ± 5,6	9594 ± 1703
CCWD14_3%	77,2 ± 7,1	9950 ± 1467
CCWD14_5%	77,2 ± 2,2	9541 ± 770
CCWD14_7%	77,8 ± 7,8	10051 ± 1525
CCWD14_10%	80,0 ± 7,5	9408 ± 1672



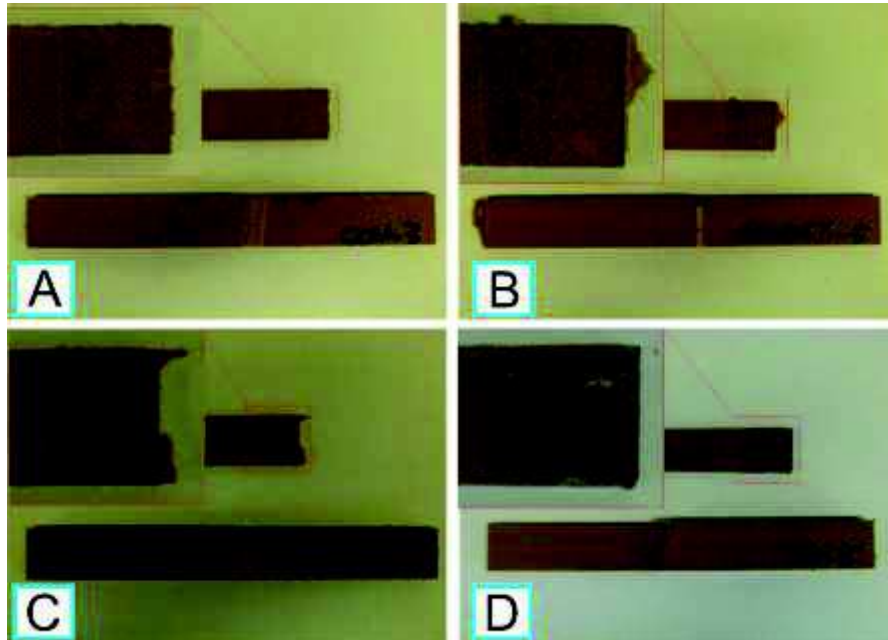
**Abbildung 4-18:** Biegefestigkeit der CCW-Proben bei 120°C mit einem Epoxidharz als Referenzprobe.

#### 4.3.3.3 Versagen der Verklebungen

Um die Versagensmechanismen der jeweiligen Klebstoffe zu verstehen, wurde die Klebefläche nach den mechanischen Tests untersucht (Abbildung 4-19). Die Gemeinsamkeit aller Kaseinkleber ist, dass die Papierlagen der Transformerboards zerstört wurden. Im Gegensatz dazu wird beim Epoxidharz-Klebstoff ein Versagen der Kleberschicht beobachtet, welches einem kohäsiven Versagen des Klebstoffes entspricht. Das kohäsive Versagen des Epoxidharzes lässt sich, wie im letzten Kapitel erläutert, auf die geringe Glasübergangstemperatur des Epoxidharzes zurückführen. Wenn man die Klebeflächen aller Kaseinklebstoffe vergleicht, sind unterschiedliche viele Papierlagen in den Transformerboards gerissen. Das liegt vermutlich daran, dass die verschiedenen Klebstoffe unterschiedliche Eindringtiefen in das Transformerboard aufweisen.

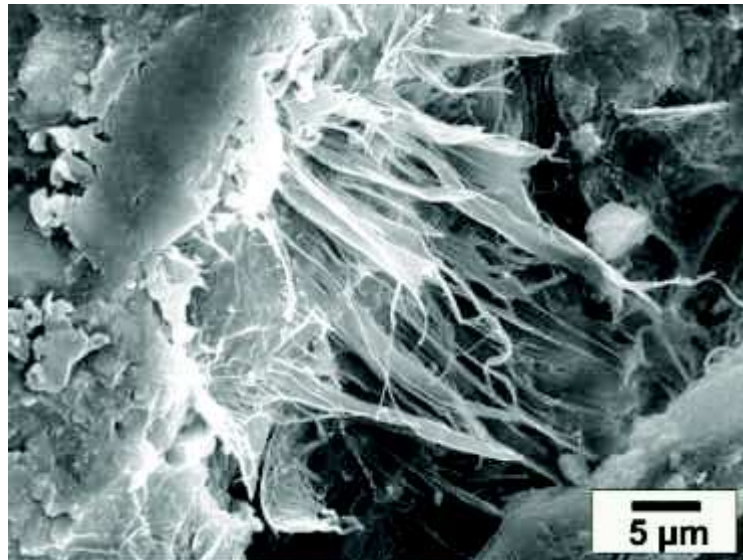
In Abbildung 4-20 ist die SEM-Aufnahme der Probe CCWD14\_5% nach mechanischem Versagen an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Transformerboard gezeigt.

Zellulosefasern aus dem Transformerboard sind fest an dem Klebstoff (an der linken Seite) gebunden.

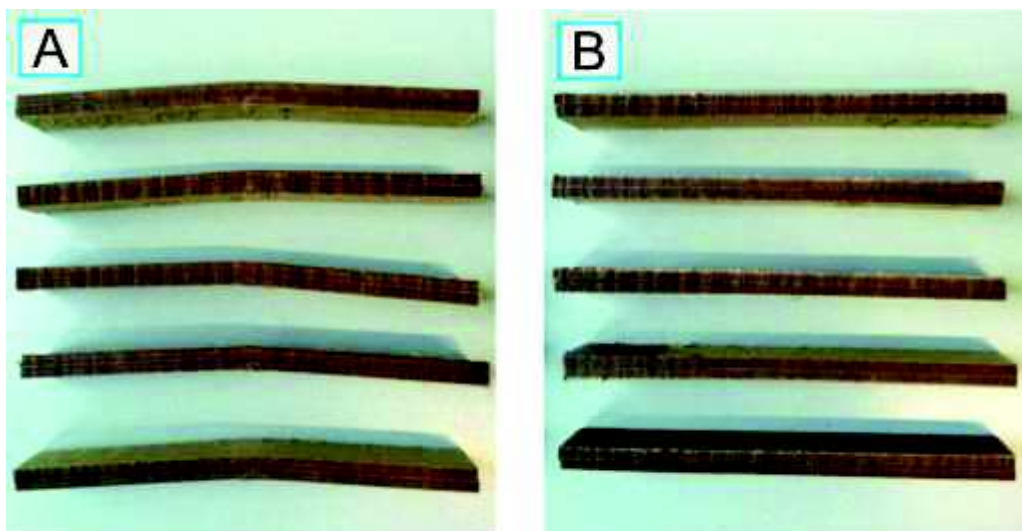


**Abbildung 4-19:** Mechanisches Versagen der ausgewählten CCW (A), CCWD\_5% (B), CCWD14\_5% (C) und Epoxidharz (D; Bezeichnung als „Ep“) nach dem Zugschertest bei 120 °C.

In Abbildung 4-21 sind die ausgewählten Prüfkörper nach den Biegetests dargestellt. Beim Kaseinklebstoff CCWD\_10% ist keine Zerstörung der Kleberschicht zu erkennen. Die Prüfkörper wurden während der Tests verformt und nehmen nach der Entlastung nicht mehr ihre ursprüngliche Form ein. Dies spricht für eine irreversible Zerstörung des Transformerboards. Im Vergleich dazu sind bei den Epoxidharz-Verklebungen Risse in der Kleberschicht deutlich zu sehen; zudem nehmen die Prüfkörper nach den Tests wieder die ursprüngliche Form ein. Somit kann festgestellt werden, dass das mechanische Versagen der mit Kaseinklebstoffen verklebten Transformerboards hauptsächlich durch das Versagen des Boards verursacht wird. Bei den Epoxidharz-Verklebungen ist jedoch das kohäsive Versagen des Klebstoffes für das mechanische Versagen verantwortlich.



**Abbildung 4-20:** SEM-Aufnahme der Probe CCWD14\_5% nach mechanischem Versagen an der Grenzfläche zwischen Klebstoff (linke Seite) und Transformerboard (rechte Seite).



**Abbildung 4-21:** Mechanisches Versagen der mit CCWD\_10% (A) und Epoxidharz (B) verklebten Proben nach dem Zugschertest bei 120 °C.

#### 4.3.3.4 Diskussion der mechanischen Tests

Die durch Böhmit-Partikel (Disperal, Disperal HP 14) modifizierten Kaseinklebstoffe wurden mittels Zugschertests und Biegetests untersucht. Fast alle CCW-Klebstoffe (Ausnahme: CCWD\_3-5%, CCWD14\_7%) weisen eine signifikant höhere Zugscherfestigkeit als die von der Epoxidharz-Referenzprobe bei 120 °C auf. In der CCWD-Serie nimmt die Zugscherfestigkeit mit höherer Disperal-Konzentration zu, während bei der CCWD14-Serie die höchste Zugscherfestigkeit schon bei einer Disperal HP 14-Konzentration von 3 bis 5 Gew.-% beobachtet wird. Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit vom Füllstoffgehalt kann mit dem Füllstoff-Effekt (geringere kohäsive Kraft zwischen den Klebstoffen) und mit der Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Kaseinklebstoff erklärt werden. Das unterschiedliche Füllstoffverhalten von Disperal und Disperal HP 14 ist auf deren unterschiedliche Porengrößen und spezifischen Oberflächen zurückzuführen.

Alle untersuchten Kaseinklebstoffe zeigen eine höhere Biegefestigkeit als das Epoxidharz. Die Biegefestigkeiten aller getesteten Kaseinklebstoffe sind unabhängig vom Füllstoffgehalt miteinander vergleichbar.

Analysen der Klebeflächen der Prüfkörper nach den mechanischen Tests zeigen, dass das mechanische Versagen der mit Kaseinklebstoffen verklebten Transformerboards hauptsächlich durch das Versagen des Boards verursacht wird. Bei den Epoxidharz-Verklebungen führte jedoch das kohäsive Versagen des Klebstoffes zum mechanischen Versagen. Die relative niedrige mechanische Festigkeit des Epoxidharzes bei 120 °C kann mit der niedrigen Glasübergangstemperatur des Harzes erklärt werden.

Die maximale Zugscherfestigkeit bei einem Füllstoffgehalt von 3 bis 5 Gew.-% Disperal HP 14 bei der CCWD14-Serie bestätigt die postulierte Netzwerkbildung von Kasein und Böhmit (Kapitel 3.3.5, Abbildung 3-9). Ohne eine solche Wechselwirkung zwischen Kasein und Böhmit ist keine Zunahme der Zugscherfestigkeit aufgrund des Böhmit-Gehalts zu erwarten. Um die Theorie weiter zu unterstützen, wurde das Quellverhalten der Kaseinklebstoffe in Wasser untersucht, da die Netzwerkbildung einen Einfluss auf den Quellgrad des Klebstoffes ausüben kann.



#### 4.3.4 Quellgrad

Die Quellbarkeit eines polymeren Netzwerks resultiert aus dem freien Volumen zwischen den Knoten im makromolekularen System. Das Quellverhalten hängt in der Regel von zwei Effekten ab. Der eine ist die freie Mischungsenergie zwischen dem Lösemittel und dem Testmaterial. Wenn man zum Beispiel Wasser als Lösemittel betrachtet, zeigt ein hydrophiles Material in der Regel einen höheren Quellgrad als ein hydrophobes Material.<sup>[132,133]</sup> Der andere Effekt ist die Netzwerkbildung im Matrixmaterial. Ein Polymersystem mit einer niedrigeren Netzwerkdichte quillt besser in einem Lösemittel als eines mit einer höheren Netzwerkdichte.<sup>[134,135]</sup> Die Quelltests der Kaseinklebstoffe (ca. 0,1 g Trockenmasse) wurden in Wasser bei RT durchgeführt. Zu Beginn der Messung und nach 48 h wurden die Proben gewogen. Die Masse  $m$  nach der Quellung in destilliertem Wasser für 2 Tage und die Masse  $m_0$  vor der Quellung wurden bestimmt und der Quellgrad  $H$  (Tabelle 4-9) aus Gleichung 7 berechnet:

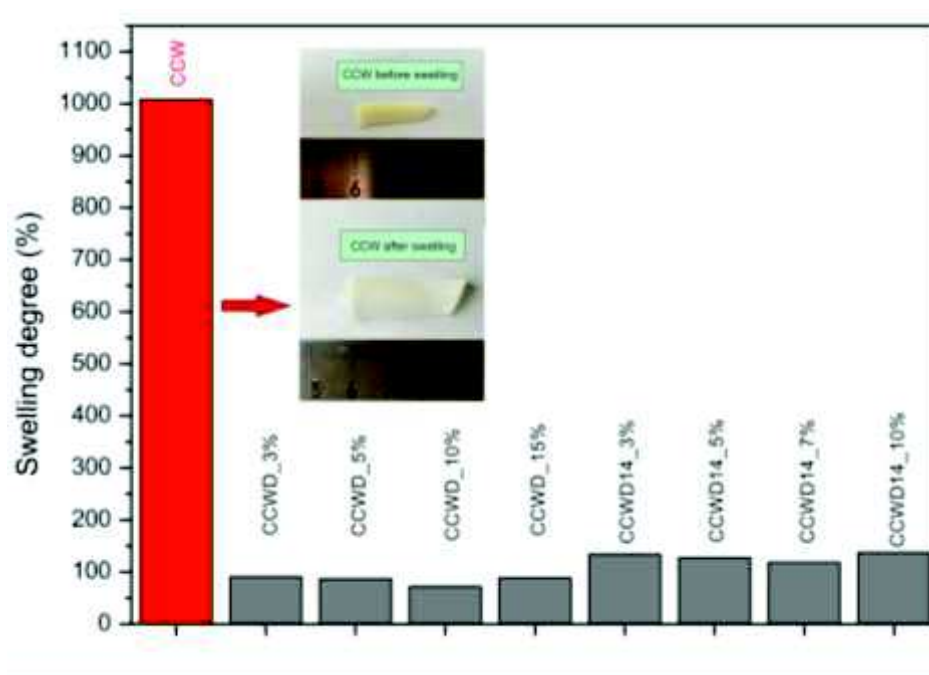
$$H(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \text{Gleichung 7}$$

**Tabelle 4-9:** Massen vor / nach der Quellung sowie die berechneten Quellgrade der Kaseinkleber.

Probencodes	$m_0$ [g]	$m$ [g]	Quellgrad $H$ [%]
CCW	0,0940	1,0423	1008,0
CCWD_3%	0,0843	0,1608	90,7
CCWD_5%	0,0879	0,1644	87,0
CCWD_10%	0,0796	0,1369	72,0
CCWD_15%	0,1062	0,2005	88,8
CCWD14_3%	0,1161	0,2718	134,1
CCWD14_5%	0,1175	0,2670	127,2
CCWD14_7%	0,0845	0,1847	118,6
CCWD14_10%	0,0840	0,1995	137,5

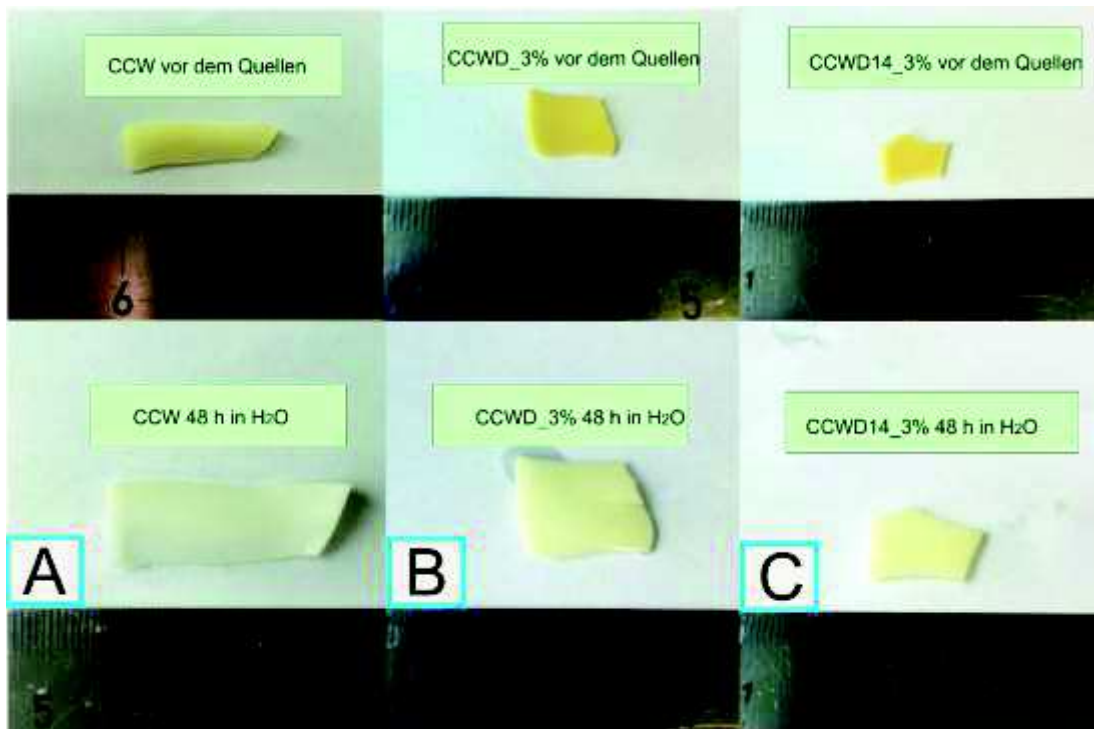


In Abbildung 4-22 sind die Quellgrade der Kaseinklebstoffe veranschaulicht. Der CCW-Klebstoff hat einen Quellgrad von 1008 % in Wasser. Das bedeutet, dass 1 g getrockneter CCW-Klebstoff ca. 10 g Wasser aufnehmen kann. Die mit Böhmit modifizierten CCW-Klebstoffe zeigen Quellgrade von 70 bis 140 %, welche untereinander vergleichbar sind. Durch die Zugabe von Böhmit-Partikel wird also der Quellgrad des CCW-Klebstoffes um einen Faktor von ca. 10 reduziert.



**Abbildung 4-22:** Quellungsgrade der Kaseinklebstoffe in Wasser bei Raumtemperatur sowie die Aufnahmen des CCW-Klebstoffes vor und nach der Quellung in Wasser.

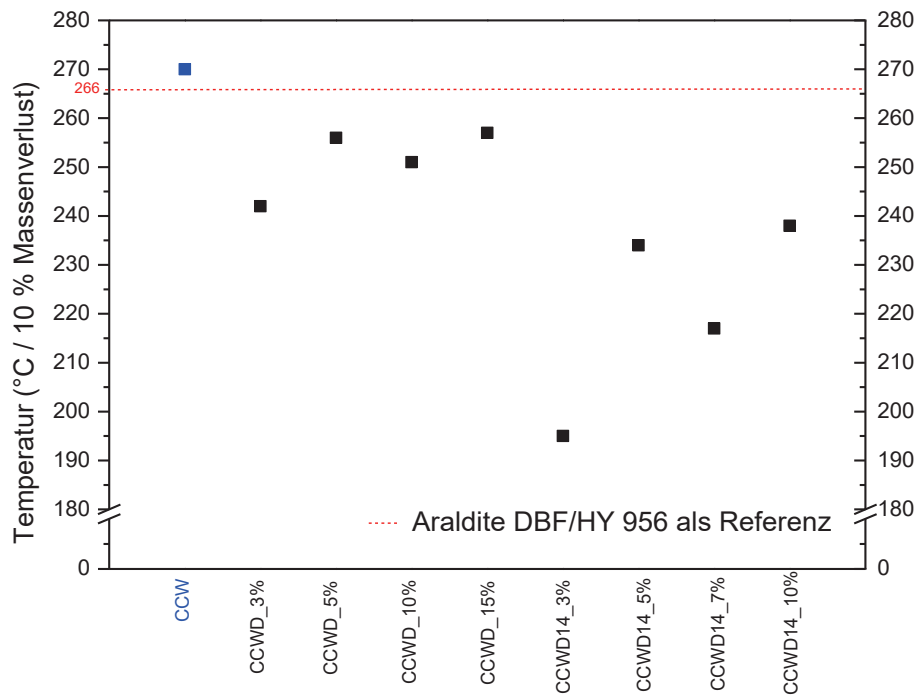
Dementsprechend ist bei der Probe CCW ist eine signifikante Volumenvergrößerung nach der Quellung zu sehen, während die Proben CCWD\_3% und CCWD14\_3% sich nur leicht vergrößern (Abbildung 4-23). Die Reduzierung des Quellgrades der CCW-Klebstoffe bestätigt zusätzlich die Vermutung der Netzwerkbildung zwischen Böhmit und Kasein. Durch die Kombination der Ergebnisse aus den mechanischen Tests und den Quellungstests wurde das postulierte Netzwerk des Kaseinklebstoffes (Kapitel 3.3.5) bestätigt.



**Abbildung 4-23:** Kasein-Proben vor und nach der Quellung in Wasser für 48 h; CCW (A), CCWD\_3% (B) und CCWD14\_3% (C).

#### 4.3.5 Thermische Beständigkeit

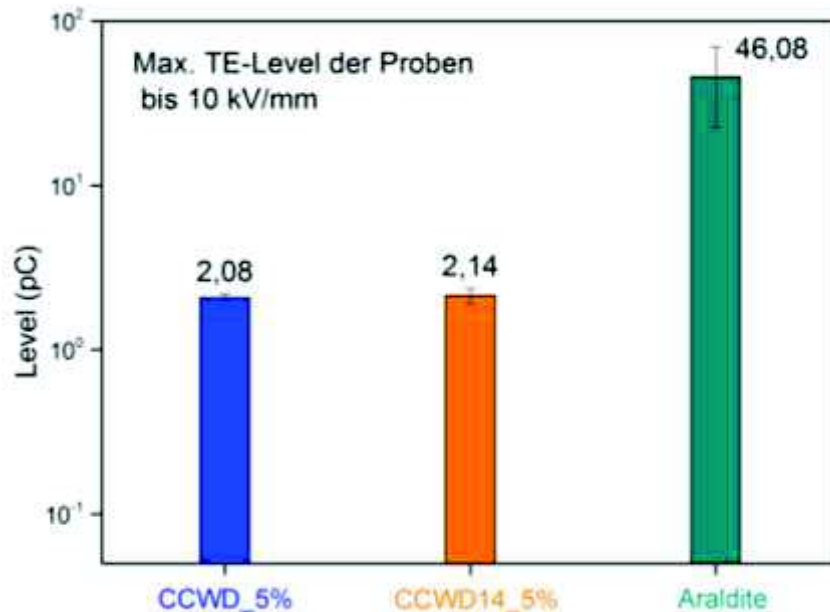
Die thermische Beständigkeit der Klebstoffe wurde mittels thermogravimetrischer Analyse TGA bei einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  untersucht. Der Massenverlust der Probe von 10% wurde als Stabilitätskriterium definiert (Abbildung 4-24). Die Temperaturbeständigkeit der CCW-Klebstoffe wird durch die Zugabe von Böhmit negativ beeinflusst. Die Proben aus der CCWD-Serie zeigen insgesamt bessere thermische Stabilität als die Proben aus der CCWD14-Serie. In der Literatur wird die thermische Degradation von Böhmit beschrieben, welche mit der Dehydratisierung von Böhmit ab 220 bis 250 °C beginnt.<sup>[137-139]</sup> Damit kann die niedrigere Temperaturbeständigkeit der modifizierten CCW-Klebstoffe erklärt werden.



**Abbildung 4-24:** Thermische Beständigkeit der Kasein-Klebstoffe (TGA; 10 K·min<sup>-1</sup>).

#### 4.3.6 Ergebnisse der TE-Messungen

Für die sehr aufwändigen TE-Messungen (Trocknung, Ölimprägnierung und Messung) wurden nur ausgewählte Klebstoffe eingesetzt, nämlich CCWD\_5%, CCWD14\_5% und das Epoxidharz Araldite DBF / HY 956 als Referenz. Für jeden Klebstoff wurden fünf Prüfkörper hergestellt und deren maximale TE-Levels bis zu einer Feldstärke von 10 kV·mm<sup>-1</sup> gemessen (Abbildung 4-25). Der maximale TE-Level ist der Maximalwert des TE-Levels einer gesamten Messsequenz. Hierbei zeigte es sich, dass die beiden Kaseinklebstoffe einen wesentlich niedrigeren TE-Level als das Epoxidharz aufweisen. Die maximalen TE-Levels bei den Kaseinklebstoffen sind sehr gut reproduzierbar und liegen bei ca. 2 pC. Im Vergleich dazu zeigen die Epoxidklebstoffe einen durchschnittlichen TE-Level von 46 pC.

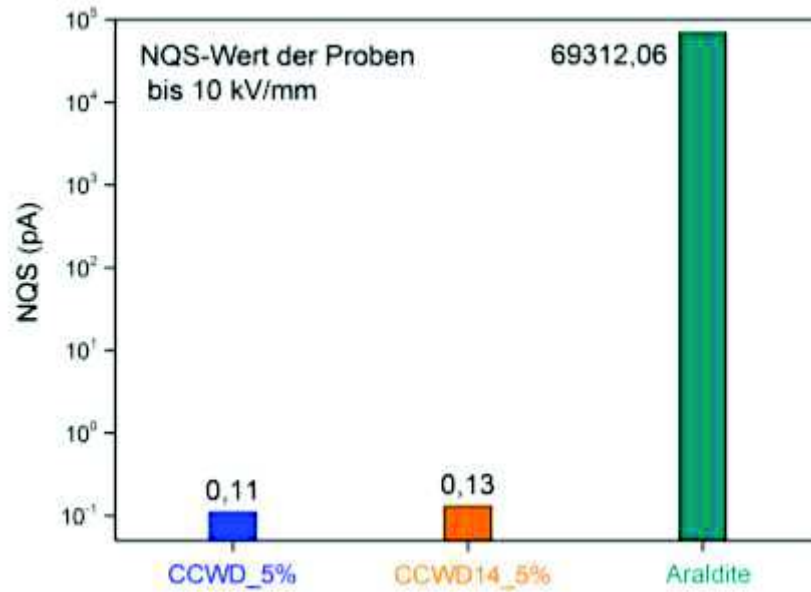


**Abbildung 4-25:** Maximale TE-Level von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.

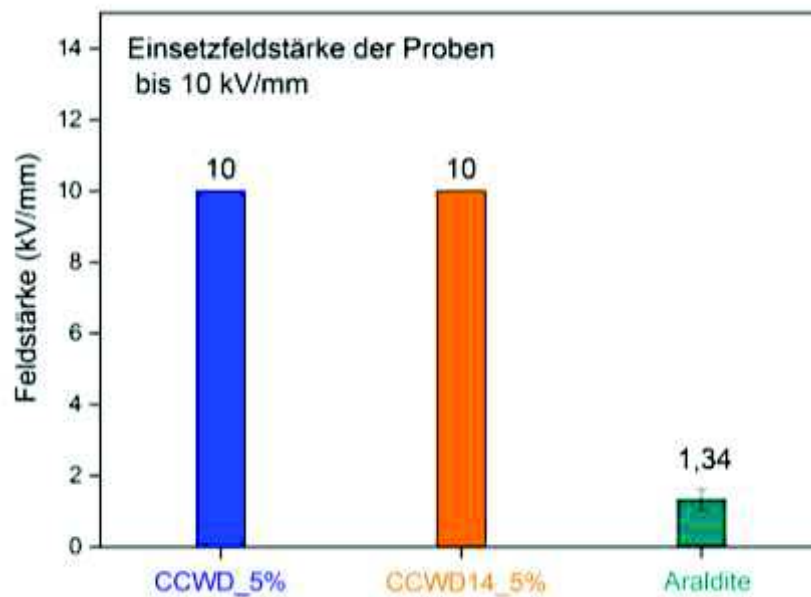
Beim Vergleich der summierten NQS-Werte von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 (Abbildung 4-26) fällt auf, dass die beiden Kaseinklebstoffe im Vergleich zum Epoxidharz-Klebstoff extrem niedrige TE-Aktivitäten zeigten, welche von dem Grundstörpegel des Messaufbaus (kleiner als 1 pA) kaum zu unterscheiden sind.

Die beiden Kaseinklebstoffe zeigen eine sehr hohe TE-Einsetzfeldstärke von über 10  $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  (Abbildung 4-27). Somit können die Kaseinklebstoffe als TE-frei bis zu einer Feldstärke von 10  $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  betrachtet werden. Bei dem Epoxidharzklebstoff traten Teilentladungen schon bei einer Feldstärke von 1,0 bis 1,8  $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  auf.

Insgesamt zeigen die beiden Kaseinklebstoffe eine äußerst geringe TE-Aktivität mit einem sehr geringen maximalen TE-Level. Außerdem konnten sie als TE-frei bis zu einer Feldstärke von 10  $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  betrachtet werden. Bei dem Epoxidharz Araldite DBF/HY 956 ist eine vergleichsweise sehr hohe TE-Aktivität zu beobachten, welche schon bei einer Feldstärke von 1,0 bis 1,8  $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  auftritt.



**Abbildung 4-26:** Summierte NQS-Werte von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.



**Abbildung 4-27:** TE-Einsatzfeldstärke von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.

### 4.3.7 Permittivitätsmessung

Für die Anwendung eines Isolators in der Hochspannungstechnik stellt dessen dielektrische Permittivität eine wichtige Messgröße dar. Isolationsmaterialien sollen eine möglichst geringe Permittivität aufweisen. Generell werden Prüfkörper mit einer zylindrischen oder rechteckigen Form für Permittivitätsmessungen verwendet. Da die Kaseinklebstoffe während der Aushärtung (Trocknung) aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen der Kaseine nicht formstabil bleiben, war die Probenvorbereitung durch Gießtechniken nicht möglich. Stattdessen wurden gemahlene Pulver kaltgepresst. Besonders zu beachten ist, dass die Feuchtigkeit einen starken Einfluss auf die Permittivität hat.<sup>[140,141]</sup> Daher wurden die Proben bei der Vorbereitung und vor der Messung mit großer Sorgfalt getrocknet. Die Kapazität und die berechnete relative Permittivität der ausgewählten Kaseinklebstoffe mit Polypropylen (PP) als Referenz sind in Tabelle 4-10 aufgeführt.

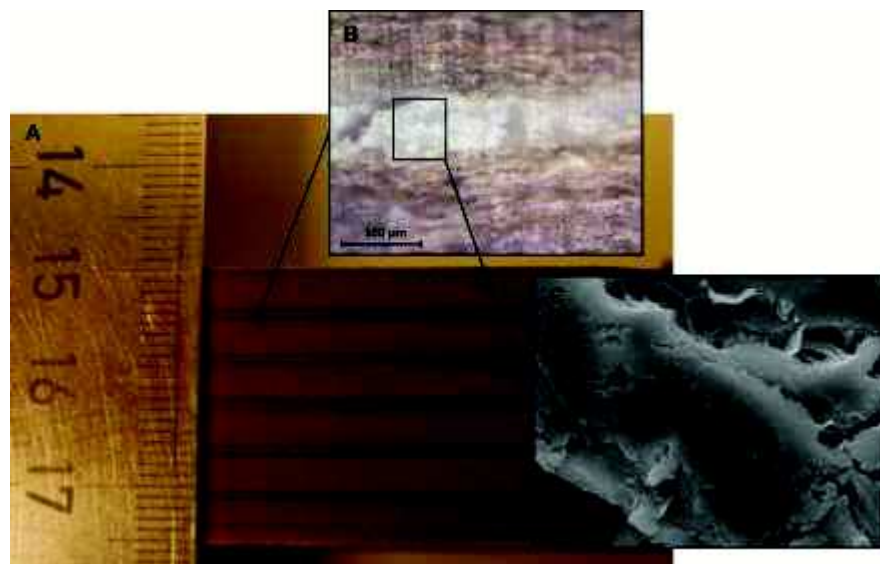
**Tabelle 4-10:** Kapazität und relative Permittivität der Kaseinproben, gemessen bei 50 Hz und 1 V.

Proben	Kapazität [pf]	Höhe [mm]	Fläche [mm <sup>2</sup> ]	Permittivität
Polypropylen	0,80 ± 0,05	3,01	67,19	2,77 ± 0,17
CCW	4,0 ± 0,5	1,20	138,86	3,90 ± 0,49
CCWD14_3%	4,0 ± 0,5	1,26	136,99	4,16 ± 0,52

Die berechnete relative Permittivität von PP entsprach  $2,77 \pm 0,17$ , welches mit den Literaturdaten (2,2 bis 2,4)<sup>[142]</sup> sehr gut übereinstimmt. Die Kaseinklebstoffe CCW und CCWD14\_3% zeigten eine vergleichbare relative Permittivität von ca. 4. Die Kaseinklebstoffe mit Polyamid-Grundstruktur besitzen somit eine ähnliche relative Permittivität wie Polyamide.<sup>[143]</sup>

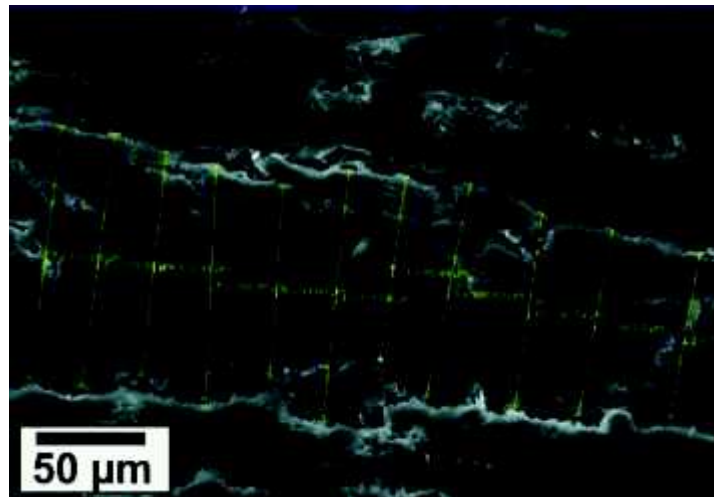
#### 4.3.8 Morphologische Untersuchungen

Um die Wechselwirkung zwischen den Kaseinklebstoffen und dem Transformerboard zu untersuchen, wurden mikroskopische Methoden wie Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) verwendet. Die Aufnahme der mit CCWD14\_3% verklebten Transformerboards (Abbildung 4-28) zeigt sechs verklebte Transformerboards mit fünf dünnen Kleberschichten. In der Grenzschicht werden verdunkelte Zellulose-Lagen beobachtet, welche vermutlich durch die Reaktion zwischen Zellulose und der alkalischen Lösung während der Aushärtung des Kaseinklebstoffes hervorgerufen wurden. Die (insertierten) Aufnahmen mittels Lichtmikroskopie und SEM zeigen, dass die verklebten Transformerboards aus dem Kaseinklebstoff, der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Boards sowie dem Transformerboard bestehen.



**Abbildung 4-28:** Mit CCWD14\_3% verklebte Transformerboards. A: makroskopische Skala; B: mikroskopische Skala; C: elektronenmikroskopische Skala.

Die Höhe der Kleberschicht ließ sich sehr genau mittels SEM bestimmen (Abbildung 4-29): Der CCWD14\_10%-Klebstoff hat eine durchschnittliche Kleberschichthöhe von 100,0 µm. Die SEM-Aufnahmen der Querschnitte der Kleberschicht von allen Klebstoffen sind in Anhang 7.2 dargestellt. Eine Übersicht der Kleberhöhe ist in Tabelle 4-11 verzeichnet.



**Abbildung 4-29:** Abmessungen der Höhe der Kleberschicht von CCWD14\_10% mittels SEM.

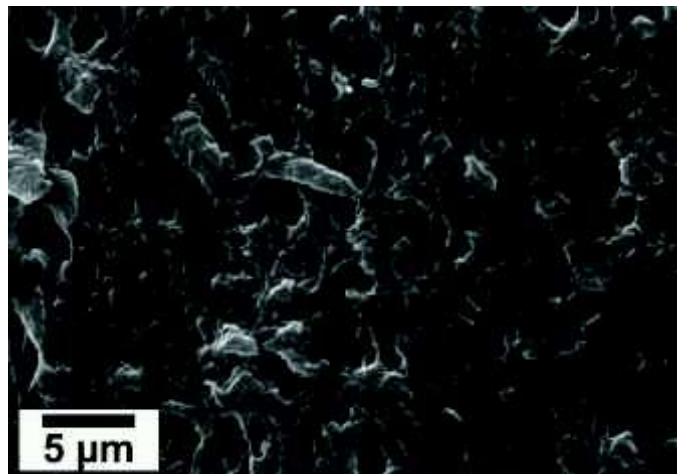
**Tabelle 4-11:** Übersicht der Kleberschichthöhen von allen untersuchten Klebstoffen.

Probencodes	Kleberhöhe [μm]
Araldite DBF / HY 956	123,5
CCW	128,6
CCWD_3%	99,9
CCWD_5%	99,9
CCWD_10%	132,5
CCWD_15%	188,2
CCWD14_3%	104,1
CCWD14_5%	147,4
CCWD14_7%	153,3
CCWD14_10%	100,0

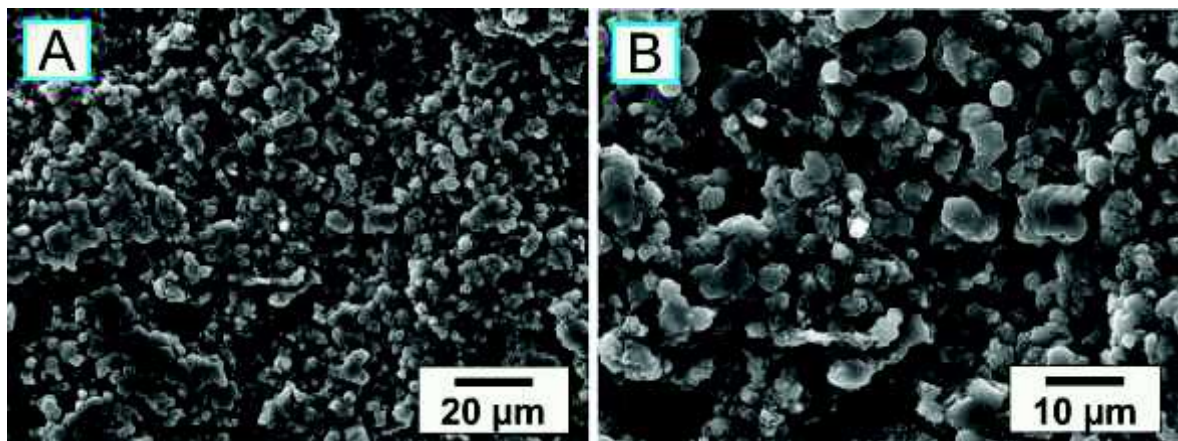
Mikroporen mit einem Durchmesser von einigen 100 nm bis zu 1 μm sind im Querschnitt der Kleberschicht des CCWD14\_10% deutlich zu erkennen (Abbildung 4-30). Die Mikroporen sind vermutlich durch Wasserdiffusion während der Trocknung der Verklebung entstanden. Diese poröse Struktur des Kaseinklebstoffes hat den Vorteil, dass Isolieröle in die Kleberschicht eindringen können. Dadurch können Hohlräume im



Klebstoff vermieden werden. Dies kann einer der Gründe sein, weshalb die Kaseinklebstoffe eine sehr geringe TE-Aktivität bei einer elektrischen Feldstärke bis zu  $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  aufweisen. Auch SEM-Aufnahmen des reinen ausgetrockneten Klebstoffes (Abbildung 4-31) zeigen die poröse Struktur des CCWD14\_10%-Klebstoff. Die Agglomerate des festen Klebstoffes besitzen eine sphärische Form mit einem Durchmesser von einigen  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 4-30:** Querschnitt der Kleberschicht von CCWD14\_10%.



**Abbildung 4-31:** SEM-Aufnahmen des getrockneten CCWD14\_10%-Klebstoffes.

#### 4.3.9 Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden füllstoffmodifizierte Kaseinklebstoffe hergestellt, wofür zwei verschiedene Böhmit-Partikel, namentlich Disperal und Disperal HP 14, eingesetzt wurden. Anhand mechanischer Tests wurde festgestellt, dass die CCWD14-Proben, anders als die CCWD-Proben, schon bei niedrigen Füllstoffgehalten von 3 bis 5 Gew.-% maximale Zugscherfestigkeit zeigten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist daher der Einsatz von Disperal HP 14 vorteilhaft. Deshalb wurden die CCWD14-Proben (siehe nächstes Kapitel) für Detailuntersuchungen in einem engen Füllstoffkonzentrationsbereich von 2 bis 6 Gew.-% ausgewählt.

Die Verbesserung der mechanischen Festigkeit durch den Einsatz von Böhmit legte die Vermutung nahe, dass eine Netzwerkstruktur zwischen Kasein und Böhmit entsteht (Abbildung 3-9). Das Quellverhalten der ausgehärteten Kaseinklebstoffe konnte diese Wechselwirkung weiter beweisen: Mit Disperal oder Disperal HP 14 wird der Quellgrad des Kaseinklebstoffes in Wasser im Vergleich mit ungefülltem Kaseinklebstoff um einen Faktor von 10 reduziert. Die thermische Beständigkeit der Kasein-Klebstoffe wurde durch die Zugabe der Böhmit-Partikel leicht erniedrigt aufgrund der Dehydratisierung des Böhmit ab 220 °C.

Die TE-Beständigkeit der füllstoffmodifizierten Kaseinklebstoffe zeichnet sich durch extrem niedrige TE-Aktivitäten bei einer elektrischen Feldstärke bis zu  $10 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  aus. Außerdem zeigten die ausgewählten Klebstoffe eine relative Permittivität von etwa 4, die mit der Permittivität des Grundisolationsmaterials (Zellulose) sehr vergleichbar ist.

Durch die morphologischen Untersuchungen konnte die Kleberschichthöhe bestimmt werden. Außerdem wurde dabei die poröse Struktur des Klebstoffes gezeigt. Die poröse Struktur mag einer der wichtigsten Gründe für die ausgezeichnete TE-Beständigkeit der Kaseinklebstoffe sein, denn Klebstoffe mit einer porösen Struktur können mit Isolieröl imprägniert werden, wodurch Hohlräume im Klebstoff vermieden werden.

## 4.4 Optimierung der CCWD14-Kaseinklebstoffe

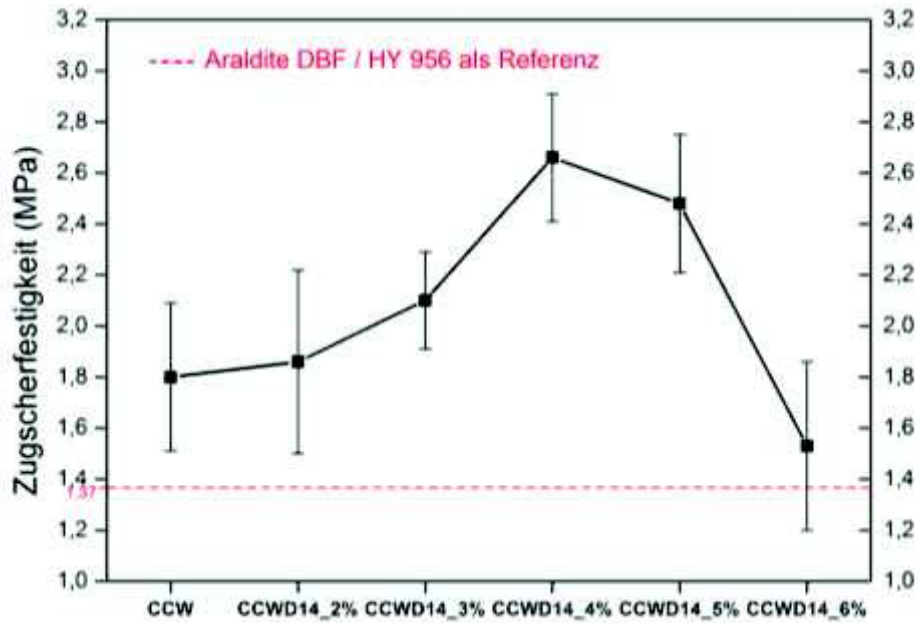
Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass eine maximale Zugscherfestigkeit durch die Zugabe von Böhmit-Partikeln mit einer Konzentration von 3 bis 5 Gew.-% erreicht werden konnte. Um einen optimierten CCWD14-Klebstoff zu erhalten, wurden die CCWD14-Proben mit einem engeren Füllstoffkonzentrationsbereich (Tabelle 4-12) mittels Zugschertests bei 120 °C untersucht. Die ermittelten Absolutwerte der Zugscherfestigkeit und der Bruchdehnung der Klebstoffe bei 120 °C sind in Tabelle 4-13 aufgelistet. In Abbildung 4-32 sind die Werte in Diagrammform aufgetragen, um den direkten Vergleich mit dem Epoxidharz zu vereinfachen.

**Tabelle 4-12:** Füllstoffkonzentrationen der CCWD14-Kaseinklebstoffe und Probencodes.

Probencodes	Füllstoff	
	Typ	Konzentration [Gew.-%]
CCWD14_2%	Disperal HP 14	2
CCWD14_3%	Disperal HP 14	3
CCWD14_4%	Disperal HP 14	4
CCWD14_5%	Disperal HP 14	5
CCWD14_6%	Disperal HP 14	6

**Tabelle 4-13:** Zugscherfestigkeit und Bruchdehnung der CCWD14-Klebstoffe bei 120 °C (ermittelt aus Zugschertests).

Probencodes	$\tau_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
CCWD14_2%	1,86 ± 0,36	0,62 ± 0,09
CCWD14_3%	2,10 ± 0,19	0,67 ± 0,09
CCWD14_4%	2,66 ± 0,25	0,92 ± 0,06
CCWD14_5%	2,48 ± 0,27	0,99 ± 0,14
CCWD14_6%	1,53 ± 0,33	0,65 ± 0,23



**Abbildung 4-32:** Zugscherfestigkeiten der CCW-Klebstoffe bei 120 °C mit dem Epoxidharz Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.

Die hier ermittelten Ergebnisse stimmen mit den ersten Zugschertests der CCWD14-Proben (Abbildung 4-16) sehr gut überein. Auch hier kann ein parabolischer Kurvenverlauf beobachtet werden. Die Zugscherfestigkeit nimmt zuerst mit einem steigenden Füllstoffgehalt zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann ab. CCWD14\_4% zeigt die maximale gemessene Zugscherfestigkeit von  $2,66 \pm 0,25$  MPa.

## 5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit waren der Charakterisierung und Entwicklung von **polymerbasierenden Isolationsmaterialien für Hochspannungsanwendungen** insbesondere in Transformatoren gewidmet. Sie waren bezüglich der Thematik in zwei Schwerpunkte untergliedert. Zum einen stellt eine **Modellstudie der Epoxid/Aminharze** die essentielle Grundlage für das **Verständnis der Epoxidharzverklebung auf molekularer Ebene** dar. Des Weiteren wurde ein **Nanokomposit aus Kaseinklebstoff und Nanopartikeln** mit besonderem Fokus auf dessen **dielektrischen Eigenschaften und mechanischer Festigkeit** entwickelt und optimiert.

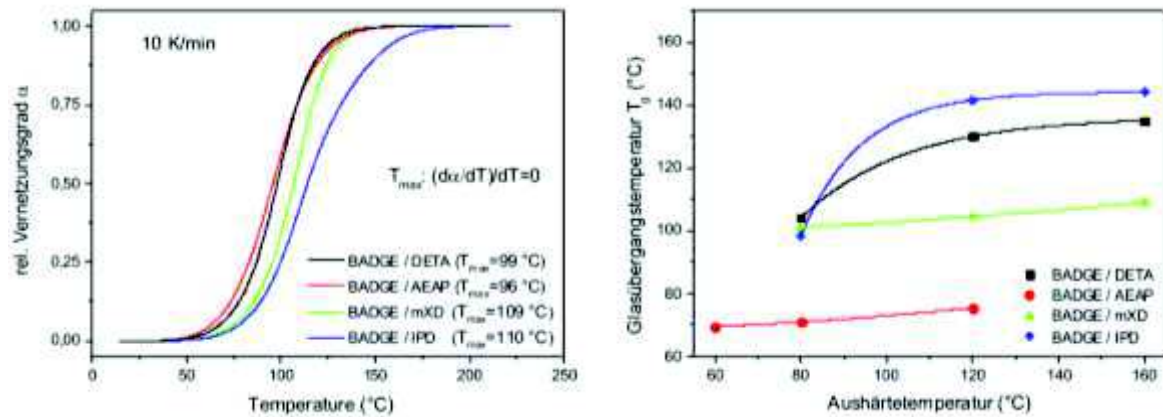
### 5.1 Modellstudie von Epoxidharzen

In der Modellstudie wurde Bisphenol A-diglycidylether BADGE mit vier strukturell unterschiedlichen Aminen gehärtet, namentlich mit Diethylentriamin DETA, 1-(2-Aminoethyl-amino)-2-propanol AEAP, m-Xylylendiamin mXD und Isophorondiamin IPD. Hierbei wurden die Einflüsse der Aminhärter auf die Oberflächenfunktionalität und die Vernetzungskinetik untersucht.

Das Alkanolamin AEAP konnte die Vernetzungsreaktion des Epoxidharzes schon bei einer relativ niedrigen Temperatur (im Vergleich zu anderen Epoxidsystemen) bei der Oxiran-Ringöffnung beschleunigen (Abbildung 5-1). Nachteilig ist jedoch, dass das aus reinem Alkanolamin und Epoxid hergestellte Epoxidharz eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur von 75 °C bei einer Aushärtetemperatur von 120 °C aufweist. Ein möglicher Grund liegt darin, dass aus der Reaktion von OH-Gruppen und Epoxiden Ether-Verbindungen gebildet werden. Diese flexiblen Ether-Verbindungen führen im Polymernetzwerk zu einer niedrigen Glasübergangstemperatur. Aus diesem Grund werden Alkohole oder Phenole meistens nur als Reaktivverdünner in geringen Mengen bei der Epoxid-Härtung verwendet.

Das Epoxidsystem BADGE/IPD zeigte die höchste Glasübergangstemperatur von 144 °C bei einer Aushärtetemperatur von 160 °C, wobei Isophorondiamin ein nicht-aromatischer Härter mit primären Aminen ist. Das System BADGE/mXD mit einer

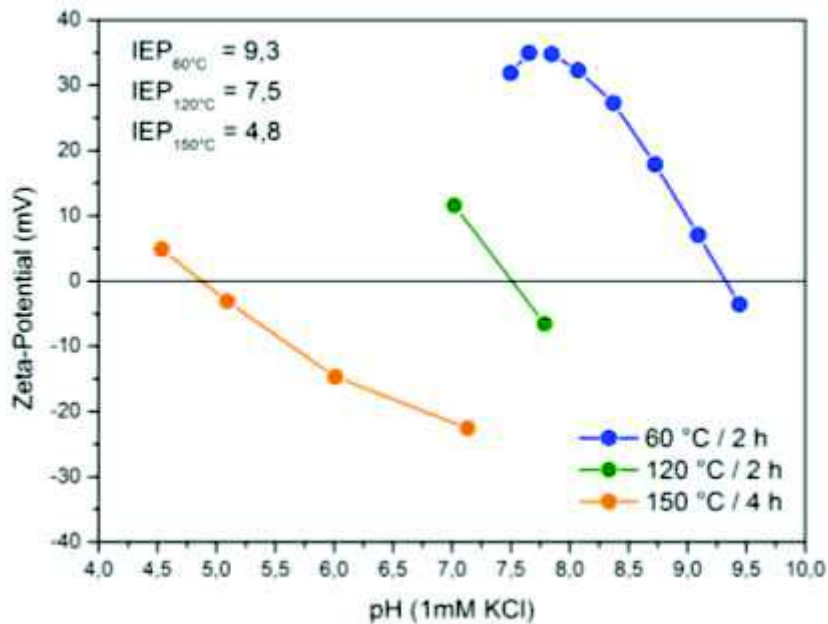
aromatischen Grundstruktur zeigt eine unerwartet niedrige Glasübergangstemperatur von 108 °C nach Härtung bei 160 °C für 1 h. Vermutlich ist dies auf eine frühe Verglasung der Vernetzungsreaktion (aufgrund der rigiden aromatischen Kette) und daher eine niedrige Netzwerkdicke zurückzuführen.



**Abbildung 5-1:** Vernetzungsgrad der vier BADGE/Härter-Systeme bei einer Heizrate von 10 K/min in Abhängigkeit von der Temperatur (links); Glasübergangspunkt  $T_g$  in Abhängigkeit von der Aushärtungstemperatur nach Härtung für 1 h (rechts).

Des Weiteren wurde in der Modellstudie der Zusammenhang zwischen dem relativen Vernetzungsgrad des Epoxidharzes und dem isoelektrischen Punkt IEP festgestellt. In den vier Harzsystemen wurde beobachtet, dass sich die Zeta-Potentialkurven mit zunehmender Aushärtetemperatur in den sauren Bereich verschieben (Abbildung 5-2). Der IEP nimmt mit zunehmender Aushärtung beziehungsweise höherem Vernetzungsgrad des Harzes ab. Dies bedeutet, dass die Zeta-Potential-Messung zur Bestimmung des IEPs als eine mögliche Methode für die Bestimmung des Vernetzungsgrades  $\alpha$  von Epoxidharzen dienen kann. Bei der DSC-Messung, welche als Standardmethode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und des Vernetzungsgrades  $\alpha$  des Epoxidharzes verwendet wird, wird eine Probe mit einer definierten Heizrate bis über 200 °C aufgeheizt, und es findet eine sogenannte „Nachhärtung“ bei der getesteten Probe statt. Diese Nachhärtung übt Einfluss auf die Netzwerkdicke und den Vernetzungsgrad des Epoxidharzes aus,<sup>[144-147]</sup> sodass sich die Probe während der DSC-Messung verändert. Die Zeta-Potential-Messung hat gegenüber der DSC-Messung den Vorteil, dass die zu untersuchende Probe während der Messung thermisch nicht belastet wird.





**Abbildung 5-2:** Zeta-Potential-Kurven von BADGE/AEAP-Oberflächen in Abhängigkeit vom pH-Wert von bei verschiedenen Aushärtetemperaturen.

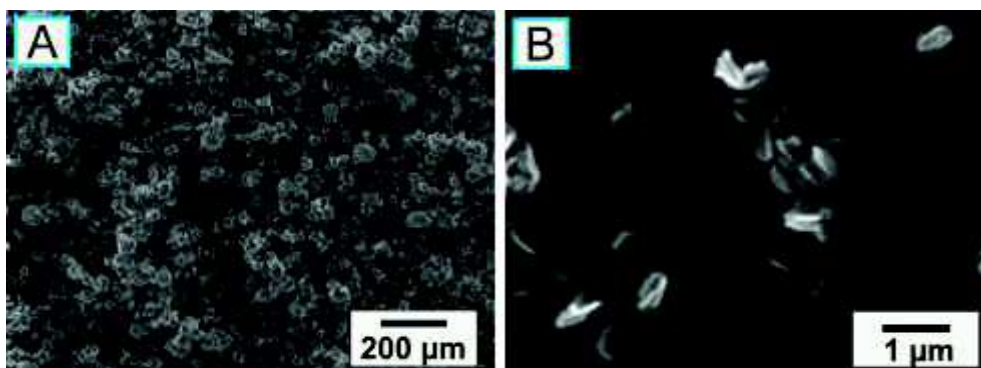
## 5.2 Entwicklung und Optimierung eines Kaseinklebstoffes für die Verklebung von Transformerboards

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Entwicklung und Optimierung eines Kaseinklebstoffes in Bezug auf mechanische Festigkeit und dielektrische Beständigkeit unter hohen elektrischen Spannungen und bei hohen Temperaturen behandelt. In den Voruntersuchungen wurden die Teilentladungsmessungen verschiedener Kaseinklebstoffe und eines für die Verklebung von Transformerboards verwendeten, kommerziell erhältlichen Epoxid/Aminharzes (Araldite DBF / HY 956) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass alle Kaseinklebstoffe eine wesentlich bessere TE-Beständigkeit als das Epoxidharz aufwiesen. Unter den Kaseinklebstoffen zeigte der in dieser Arbeit entwickelte CCW-Klebstoff (**C**asein-**C**alciumhydroxid-**W**asserglas) die niedrigste TE-Aktivität, weshalb er für die weiteren Modifizierungen und Charakterisierungen ausgewählt wurde.

Zudem wurde die unzureichende TE-Beständigkeit des Epoxidharzes analysiert. An mikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass eine hohe Anzahl von Mikroluftblasen innerhalb der Epoxidharz-Verklebung vorliegt. Luftblasen verursachen häufig Teilentladungen wegen geringerer Spannungsfestigkeit. Diese Teilentladungen können mit der Zeit sowohl zum Komplettersagen (Durchschlag) der Isolierung als auch zur Zersetzung des Epoxidharzes führen. Aus diesem Grund müssen Blasenbildungen vermieden werden.

Um die Entstehung der Lufteinschlüssen in der Epoxid-Verklebung zu verhindern, wurden drei Strategien (variierte Mischverhältnisse von Harz und Härter, erhöhte Presstemperatur und das Anlegen von Vakuum) umgesetzt. Durch die Variation der Mischverhältnisse der Harz/Härter konnten keine Verbesserungen bei der Blasenbildungen erzielt werden. Höhere Presstemperatur und Vakuum führten im Gegenteil dazu, dass die Verklebungen stark aufschäumten und eine noch höhere Anzahl von Lufteinschlüssen und inhomogene Struktur aufwiesen. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb der Schwerpunkt auf Kaseinklebstoffe gelegt, wobei der Epoxidharz-Klebstoff wegen seiner ausgezeichneten Adhäsionskraft und guten mechanischen Festigkeit als Referenzprobe verwendet wurde.

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Modifizierung des Kaseinklebstoffes CCW durch die Zugabe von anorganischen Partikeln, da Wechselwirkungen zwischen Metalloxiden und Peptiden erwartet werden. Als funktioneller Füllstoff wurde Böhmit, namentlich Disperal und Disperal HP 14, eingesetzt. Die beiden ausgewählten Partikel haben den Vorteil, dass sie als Mikropulver geliefert werden und erst beim Kontakt mit Wasser oder Ethanol in Submikropartikel zerbrechen (Abbildung 5-3).

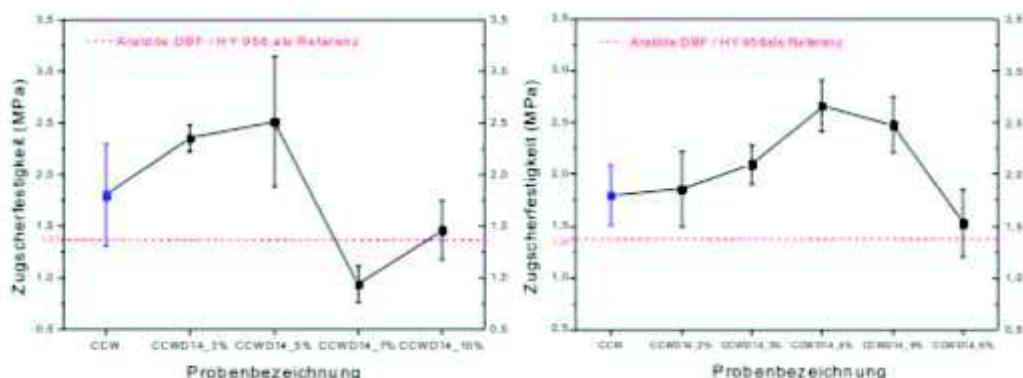


**Abbildung 5-3:** SEM-Aufnahmen von pulverförmigen Disperal HP 14 (A) und in Ethanol vordispersierten Disperal HP 14 (0,03 Gew.-%).



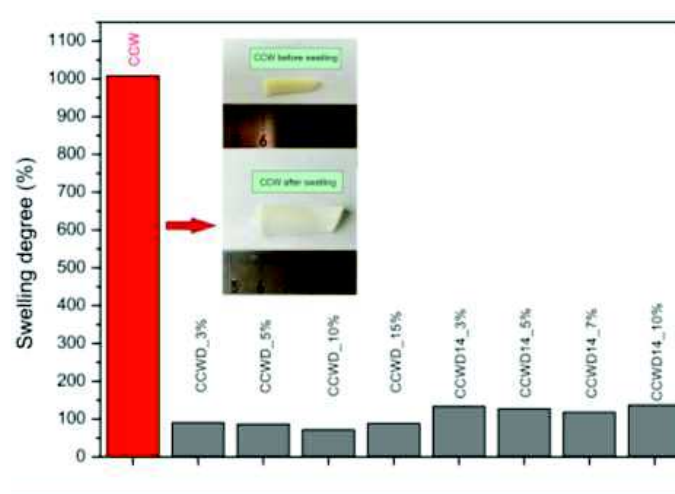
Die mit Böhmit-Partikeln gefüllten CCW-Klebstoffe wurden mechanisch mittels Zugschertests und Biegetests bei erhöhter Temperatur (120 °C) untersucht. Alle Kaseinklebstoff-Verklebungen haben eine vergleichbare Biegefestigkeit, welche wesentlich höher als die der Epoxidharz-Verklebung ist. Aus Untersuchungen der bei den mechanischen Tests irreversibel geschädigten Probenkörpern wurde festgestellt, dass die mit Kaseinklebstoffen verklebten Proben in den zellulose-basierenden Transformerboards versagten. Im Vergleich dazu zerbrach die Epoxidverklebung in der Kleberschicht. Der Hauptbestandteil des Härters (HY 956) ist ein alkoholisches Amin, sodass die Harzmischung in der Praxis bei Raumtemperatur ausgehärtet werden kann. Laut der Modellstudie im ersten Teil dieser Arbeit hat das mit Alkanolaminen ausgehärtete Epoxidharz eine niedrige Glasübergangstemperatur, was mittels DSC-Messungen bestätigt wurde. Die niedrige Glasübergangstemperatur von 71,8 °C des Epoxidharzes ist für das Versagen der Kleberschicht bei 120 °C verantwortlich.

In den Zugschertests zeigte die CCWD14-Serie eine vorteilhaftere Füllstoff/Matrix-Wechselwirkung als die CCWD-Serie: Die höchste Zugscherfestigkeit in der CCWD14-Serie wurde bereits bei einer Disperal HP 14-Konzentration von 3 bis 5 Gew.-% beobachtet. Um einen optimierten CCWD14-Klebstoff zu erhalten, wurden die CCWD14-Proben mit einem engeren Füllstoffkonzentrationsbereich von 2 bis 6 Gew.-% mittels Zugschertests bei 120 °C untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit der ersten Messungen sehr gut überein (Abbildung 5-4). Eine Steigerung der Zugscherfestigkeit von 48% zwischen dem reinen CCW-Klebstoff und dem mit 4 Gew.-% Böhmit konnte beobachtet werden.

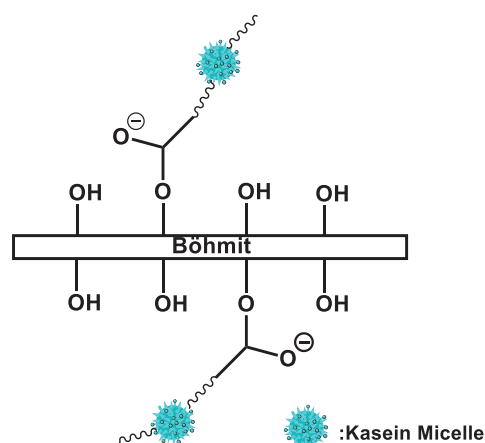


**Abbildung 5-4:** Zugscherfestigkeiten der CCWD14-Klebstoffe (links: CCWD14\_3-10; rechts: CCWD14\_2-6) bei 120 °C mit dem Epoxidharz Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.

Die erhöhte Zugscherfestigkeit bestätigt die postulierte Netzwerkbildung von Kasein und Böhmit. Ohne eine Wechselwirkung zwischen Kasein und Böhmit ist keine Zunahme der Zugscherfestigkeit durch Böhmit-Zugabe zu erwarten. Um diese Theorie weiter zu unterstützen, wurde das Quellverhalten der Kaseinklebstoffe in Wasser untersucht, da die Netzwerkbildung einen Einfluss auf den Quellungsgrad des Klebstoffes ausüben kann. Der Quellgrad der füllstoff-modifizierten Kaseinklebstoffe im Vergleich zu unmodifiziertem CCW wird um einen Faktor von 10 reduziert (Abbildung 5-5). Dies korreliert mit einer höheren Netzwerkdichte des Kasein/Böhmit Systems, einem zweiten indirekten Nachweis für die postulierte Netzwerkbildung (Abbildung 5-6).

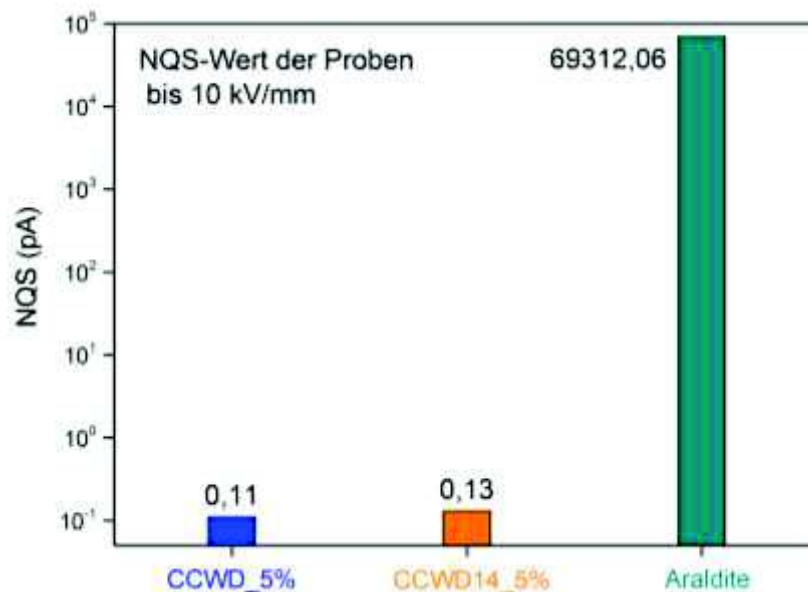


**Abbildung 5-5:** Quellgrade der Kaseinklebstoffe in Wasser bei Raumtemperatur sowie die Aufnahmen des CCW-Klebstoffes vor und nach der Quellung in Wasser.



**Abbildung 5-6:** Postulierte Netzwerkbildung zwischen Kasein und Böhmit.

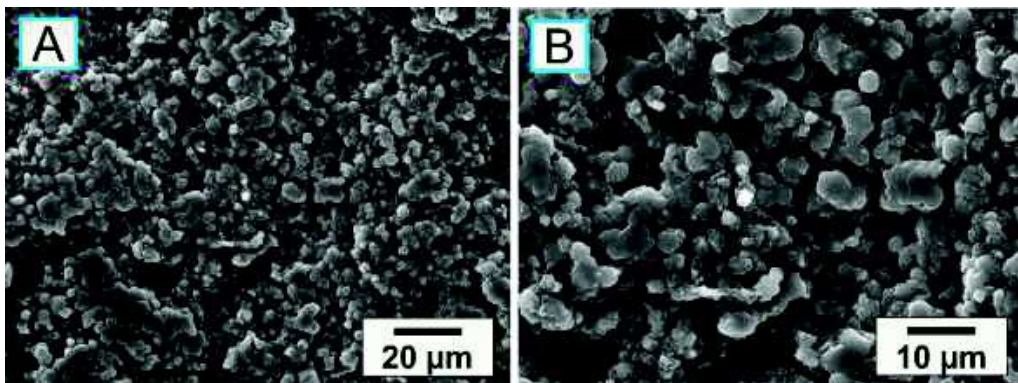
Zudem wurde das Teilentladungsverhalten der ausgewählten Kaseinklebstoffe und des Epoxidharzes Araldite DBF / HY 956 als Referenz untersucht (Abbildung 5-7). Dabei zeigten die Kaseinklebstoffe eine ausgezeichnete TE-Beständigkeit. Die Kaseinklebstoffe CCWD\_5% und CCWD14\_5% haben extrem niedrige NQS-Werte (alle Proben unter 1 pA). Somit können sie als TE-frei bei einem elektrischen Feld bis zu  $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  betrachtet werden. Das bedeutet, dass die beiden Kaseinklebstoffe eine Einsetzspannung von mindestens  $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  und eine Durchschlagfestigkeit über  $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  aufweisen.



**Abbildung 5-7:** Summierte NQS-Werte von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.

Um die möglichen Gründe für die exzellente TE-Beständigkeit der Kaseinklebstoffe herauszufinden, wurden weitere Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Die Permittivitätsmessung zeigte, dass die Kaseinklebstoffe eine relative Permittivität  $\epsilon_r$  von circa 4 besitzen, welche sehr vergleichbar mit der von zellulosebasierten Transformerboards ist. Die vergleichbaren Permittivitäten des Grundisolationsmaterials Zellulose<sup>[148]</sup> und des Kaseinklebstoffes können die mögliche lokale Erhöhung der elektrischen Feldstärke an der Grenzfläche und somit weitere Entladungen verhindern.

Der zweite wichtige Grund lässt sich aus der morphologischen Untersuchung der inneren Struktur von Kaseinklebstoffen entnehmen (Abbildung 5-8). Der ausgehärtete Kaseinklebstoff besitzt eine poröse Struktur. Die Hohlräume im Klebstoff, welche die Teilentladungen verursachen können, können nach der Ölimprägnierung durch Isolieröl gefüllt werden. Die poröse Struktur der Kaseinklebstoffe ermöglicht eine luftblasenfreie Verklebung und gilt als eine der wichtigsten Begründungen für die sehr gute TE-Beständigkeit.



**Abbildung 5-8:** SEM-Aufnahmen des getrockneten CCWD14\_10%-Klebstoffes.

In Hinblick auf das Quellverhalten, die TE-Beständigkeit und die Klebstoffmorphologie zeigten die Böhmit-modifizierten Kaseinklebstoffe vergleichbare Eigenschaften. CCWD14\_4% (CCW-Klebstoff mit einem Disperal HP 14-Füllstoffgehalt von 4 Gew.-%) weist die höchste Zugscherfestigkeit auf und kann somit als optimaler Klebstoff angesehen werden.

### 5.3 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Böhmit-modifizierte Kaseinklebstoffe für die Verbesserung der mechanischen Festigkeiten und der Teilentladungsbeständigkeit erfolgreich entwickelt. So erweist sich die Zugabe von Böhmitpartikeln Disperal HP 14 bei einer Konzentration von 4 Gew.-% als wirkungsvolles Additiv für den CCW-Klebstoff. Eine Besonderheit derartiger Kaseinklebstoffe ist die poröse

Klebstoffstruktur, welche nach der Isolierölimprägnierung zu einer exzellenten TE-Beständigkeit beiträgt.

Weiterführende Arbeiten umfassen eine Alterungsstudie der Klebstoffe. Eine Möglichkeit ist die Durchführung einer beschleunigten Alterungsstudie, bei welcher durch die Erhöhung der Testtemperatur die Testdauer nach der Arrhenius-Gleichung signifikant verkürzt werden kann. Außer der langfristigen thermischen Beständigkeit ist auch die Isolierölbeständigkeit der Kaseinklebstoffe in der Studie zu untersuchen. Hierbei sollten neben bisher verwendeten Mineralölen neuartige Isolieröle auf Basis von Esterverbindungen oder nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt werden. Da sich die mechanischen Festigkeiten und die dielektrischen Eigenschaften durch die thermische/chemische Alterung verändern, kann die Alterung der Prüfkörper mittels Zugschertest, Biegetest und Teilentladungsmessungen untersucht werden.

Im Bereich der Grundlagenforschung zur Wechselwirkung zwischen Böhmit und Kasein wurden bisher nur indirekte Nachweise erbracht (Erhöhung der Zugscherfestigkeit und Absenkung des Quellgrades in Wasser durch Einbringen von Böhmitpartikel). Es wäre möglich, die postulierte Netzwerkbildung zwischen Böhmit und Kasein durch spektroskopische Methoden wie zum Beispiel Festkörper-NMR direkt zu beweisen.

## 5.4 Abstract

The insulation plays a crucial role in the operation of power transformers due to their high operating voltage at elevated working temperatures. Transformerboards based on cellulose are bonded in layers for the fabrication of insulating composites. As of today, epoxide/amine resins (two-component mixtures) are the adhesives most frequently used for the bonding of transformer boards. Remarkably short processing windows, long-lasting pressing times and the demand for large excess of the adhesive are bottlenecks for their application in insulating plates. In addition, the formation of voids at the cellulose-adhesive interface and the decreased stability of the composites towards hot oil (in particular ester-based oils currently tested to replace the mineral oil) are disadvantageous for the dielectric properties and may result in partial or complete failure of the transformer with inherent high risks.

In order to enhance the composites' performance, a model study of bisphenol A diglycidylether-based epoxy resins with different amine hardeners has been conducted with an emphasis on the curing behaviour and surface characteristics, in which a correlation of the isoelectric point and curing degrees could be shown. Additionally, a new adhesive system based on casein has been developed. The casein adhesive, compared to the epoxy adhesive, offers a lot of advantages, in particular its origin from renewable resources, occupational safety and reasonable costs. The casein adhesives were modified with boehmite particles in order to enhance the mechanical stability. According to shear tests at 120 °C, the shear strength of the casein adhesive with 4 wt.-% of nano-scaled boehmite was increased by 48 % compared to that of the unmodified casein adhesive. Swelling studies showed that the swelling degree of the modified casein adhesives was decreased by a factor of 10, which indicates an increased network-density in the nanocomposites. In addition, all casein adhesives exhibited outstanding dielectric stability and were free of partial discharge under an electric voltage of up to 10 kV/mm. The main reasons for the excellent partial discharge resistance are the similar relative permittivity of the casein adhesives and cellulose constituting the transformerboard and the porous structure of the casein adhesives.

## 5.5 Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zum einen eine Modellstudie zur Härtung von Epoxid/Aminharzen und zum anderen die Entwicklung und Optimierung von Kaseinklebstoffen zum Einsatz in der Verklebung von zellulose-basierenden Transformerboards beschrieben.

Bei der Modellstudie wurde der Einfluss von verschiedenen Aminhärttern auf die Vernetzungskinetik und die Oberflächenfunktionalität mittels Kontaktwinkelmessung, Strömungspotentialmessung sowie dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Mittels der Strömungspotentialmessung konnte ein Zusammenhang zwischen dem isoelektrischen Punkt und dem Vernetzungsgrad des Epoxidharzes gezeigt werden. Der dynamischen Differenzkalorimetrie ist zu entnehmen, dass Amine mit alkoholischen Gruppen schon bei einer relativ niedrigen Temperatur die Epoxidvernetzung beschleunigen, jedoch eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur aufweisen.

Als Basisklebstoff für die Verklebung von Transformerboards wurde ein Kaseinklebstoff entwickelt. Diese Klebstoffe werden aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen und gewährleisten gleichzeitig einen unkomplizierten und sicheren Verarbeitungsprozess. Um die mechanischen Festigkeiten der Kaseinklebstoffe zu erhöhen, wurde Böhmit als funktioneller Füllstoff den Kaseinklebstoffen zugesetzt. Die Zugschertests bei 120 °C zeigten, dass durch die Zugabe von Böhmit in einer Füllstoffkonzentration von 4 Gew.-% die Zugscherfestigkeit um 48 % im Vergleich zum unmodifizierten Klebstoff erhöht wurde. Außerdem wurde mittels Quellungsexperimenten festgestellt, dass der Quellgrad der Kaseinklebstoffe durch Einbringen von Böhmitpartikeln um einen Faktor von 10 reduziert wird. Dies dürfte auf eine höhere Netzwerkdichte des Kaseinsystems zurückzuführen sein. Alle füllstoffmodifizierten Kaseinklebstoffe zeichnen sich durch extrem gute dielektrischen Eigenschaften aus und können als teilentladungsfrei bis zu einer Feldstärke von 10 kV/mm betrachtet werden. Die Begründungen dafür sind einerseits die vergleichbare relative Permittivität der Kaseinklebstoffe mit der Zellulose im Transformerboard und andererseits die poröse Struktur der Kaseinklebstoffe. Durch die poröse Struktur können die Hohlräume im Klebstoff durch die Tränkung mit Isolieröl vermieden werden und dadurch eine exzellente Teilentladungsbeständigkeit erzielt werden.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Materialien

#### 6.1.1 Materialien für die Modellstudie von Epoxidharzen

Bisphenol-A-Diglycidylether BADGE, Diethylentriamin DETA, *N*-(2-Hydroxypropyl)-ethylendiamin NHPED, *m*-Xylylendiamin MXD und Isophorondiamin IPD (abcr GmbH, Karlsruhe DE) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Sie wurden im stöchiometrischen Verhältnis (Tabelle 6-1) gemischt (mechanisch, 10 min Ultraschall) und für weitere thermodynamische Messungen eingesetzt.

**Tabelle 6-1:** Massenverhältnisse der Harz/Härter-Systeme.

Harz/Härter	Massenverhältnis
$\frac{m(\text{BADGE})}{m(\text{Diethylentriamin})}$	8,25:1
$\frac{m(\text{BADGE})}{m(\text{N-(2-Hydroxypropyl)ethylendiamin})}$	5,76:1
$\frac{m(\text{BADGE})}{m(\text{m-Xylylendiamin})}$	5:1
$\frac{m(\text{BADGE})}{m(\text{Isophorondiamin})}$	4:1

#### 6.1.2 Materialien für die Herstellung der Kaseinklebstoffe

Kaseinpulver (Kuhmilch), Calciumhydroxid, Wasserglas (48 Gew.-% Natriumsilikate), Kupferchlorid (Sigma Aldrich, Wien AT) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Referenzprobe wurde ein Epoxidharz der Huntsman Corp. verwendet. Das BADGE-Harz mit dem Handelsnamen Araldite DBF beinhaltet BADGE und Diethylphthalat; der Härter mit dem Handelsnamen HY 956 EN ist ein aliphatisches Amin mit OH-Funktionalisierung. Harz und Härter wurde mit einem Gewichtsverhältnis von 5:1 gemischt und dann bei Raumtemperatur verklebt und ausgehärtet.



### 6.1.2.1 Transformerboards auf Basis von Zellulose

Die in dieser Arbeit verwendeten Transformerboards wurden von der Firma Weidmann geliefert. Ungebleichter Zellstoff bildet zusammen mit reinem Wasser die Grundlage der Transformerboards, die in einer Höhe von 3 oder 4 mm für die entsprechenden Tests verwendet wurden. Die feinsten Fasern des Transformerboards haben einen Durchmesser von ca. 25  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6-1).

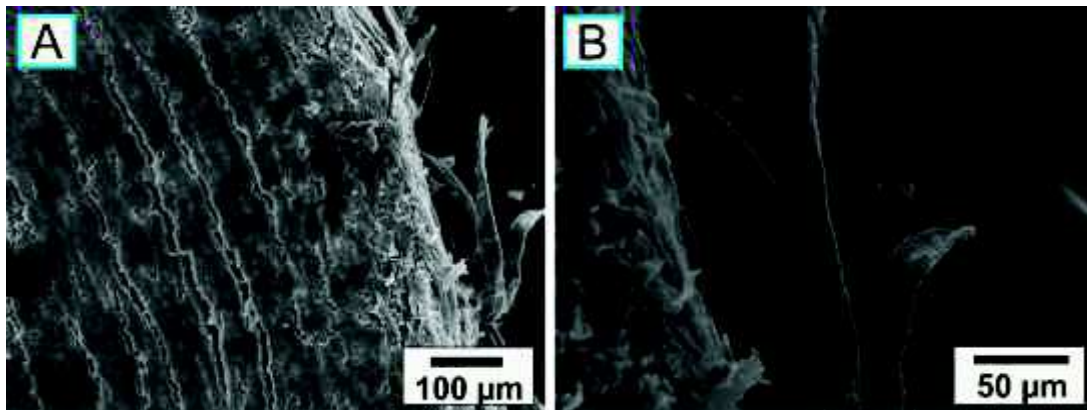


Abbildung 6-1: SEM-Aufnahmen von Transformerboards mit den Faserbildungen.

### 6.1.2.2 Darstellung der Kaseinklebstoffe

Die Kaseinklebstoffe CCW (**C**asein, **C**alciumhydroxid und **W**asserglas), CCN (**C**asein, **C**alciumhydroxid und **N**atronlauge) und CCWK (**C**asein, **C**alciumhydroxid, **W**asserglas und **K**upferchlorid) wurden analog dem Rezept von S. Buttermann und C.K. Cooperrider<sup>[69]</sup> hergestellt (Tabelle 6-2). Kasein wurde in destilliertem Wasser für 0,5 h befeuchtet. Dann wurde eine Dispersion von Calciumhydroxid in Wasser zugegeben. Nach dem Rühren mit einem mechanischen Rührwerk für 2 min wurde Wasserglas zugesetzt und gegebenenfalls noch die Kupferchlorid-Lösung zugegeben. Die Klebstoffmischung wurde für weitere 0,5 h gerührt.

**Tabelle 6-2:** Gewichtsteile der Chemikalien für die Herstellung von CCN, CCW und CCWK.

Chemikalien	Gewichtsteile (CCN)	Gewichtsteile (CCW)	Gewichtsteile (CCWK)
Kasein	10	10	10
Wasser	25	30	25
Calciumhydroxid	3	3	3
Wasser	10	10	10
Wasserglas	-	7,1	7,1
Kupfelchlorid	-	-	0,2
Wasser	-	-	5
Natriumhydroxid	0,37	-	-
Wasser	5,5	-	-

### 6.1.2.3 Verwendete Füllstoffe

In dieser Arbeit wurde Böhmit als Füllstoff verwendet. Böhmit liegt in der  $\lambda$ -Modifikation des Aluminiumhydroxids [ $\lambda$ -AlO(OH)] vor und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Ein großer Vorteil des Böhmits mit den Handelsnamen Disperal und Disperal HP 14 der Firma SASOL ist, dass sie in Form von Mikropartikeln vorliegen und erst in Wasser in Nanopartikel aufbrechen. Die Böhmit-Partikel sind aufgrund ihren OH-Funktionalisierungen in Wasser sehr gut dispergierbar. Daher sind Dispergiemittel bzw. Haftvermittler hierbei nicht nötig. Die im Wasser dispergierten Nanopartikel haben einen Durchmesser von 20 bis 500 nm.

Die Kaseinklebstoffe werden mit CCWD\_x% oder CCWD14\_x% gekennzeichnet (Tabelle 6-3) (D bzw. D14 steht für Böhmitpartikel Disperal bzw. Disperal HP 14; x ist die Füllstoffkonzentration). Die Füllstoffkonzentrationen umfassten einen Bereich von jeweils 2 bis 15 Gew.-%. Die mit Füllstoff modifizierten Kaseinklebstoffe wurden auf Basis von CCW-Kaseinklebstoff hergestellt. Die Füllstoffe wurden abschließend in den Klebermischungen zugegeben. Alle Reaktionsmischungen wurden bei 160 U/min für 0,5 h gerührt. Jeweils zwei Trafoboards (4 × 200 × 200 mm) wurden mit 30 g Kleber geklebt und bei 4 bar und 20 °C für 6 h gepresst.

**Tabelle 6-3:** Probencodes und Zusammensetzungen der Kaseinklebstoffe.

Probencodes	Füllstoff	
	Typ	[Gew.-%]
CCW	-	0
CCWD_3%	Disperal	3
CCWD_5%	Disperal	5
CCWD_10%	Disperal	10
CCWD_15%	Disperal	15
CCWD14_3%	Disperal HP 14	3
CCWD14_5%	Disperal HP 14	5
CCWD14_7%	Disperal HP 14	7
CCWD14_10%	Disperal HP 14	10

### 6.1.3 Verklebung der Prüfkörper

#### 6.1.3.1 Proben für die TE-Messungen

Für die TE-Messungen wurden Proben mit Einfachverklebung und Doppelverklebung hergestellt (Abbildung 6-2). Für die Einfach-/Doppelverklebung wurden Transformerboards mit einer Höhe von 4/3 mm verwendet (mit einer Fläche von 200 x 200 mm). Die Auftragsmenge betrug 750 g/m<sup>2</sup>. Die frisch verklebten Proben wurden mit einer hydraulischer Plattenpresse Collin P 200 PV bei 4 bar für 6 h gepresst.



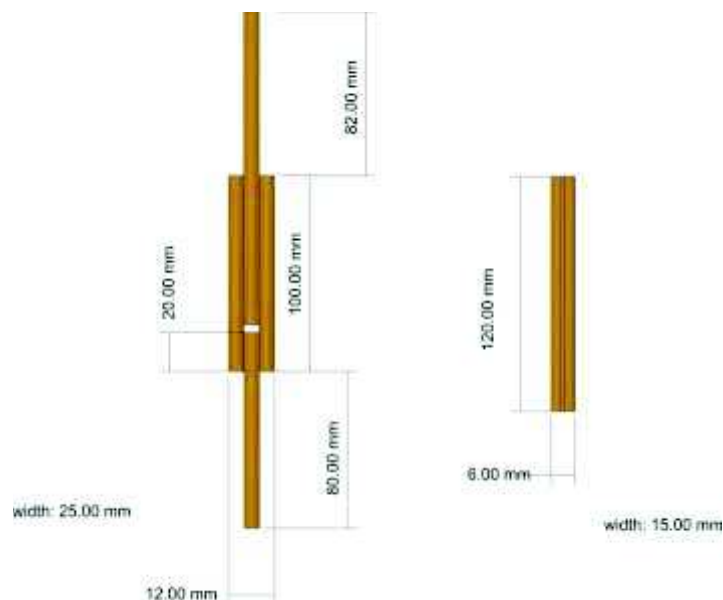
**Abbildung 6-2:** Transformerboards mit Einfachverklebung zwischen den Elektroden für die TE-Messung.

Nach der Trocknung bei Raumtemperatur für min. 2 Tage wurde der Klebstoffrest am Rand der Transformerboards mit einer Kreissäge entfernt, um einen negativen Einfluss auf die Teilentladungsmessungen auszuschließen. Anschließend wurden die Proben in einem Ofen bei 120 °C unter Vakuum für 5 Tage mit Kerosindampf getrocknet, um die Restfeuchtigkeit aus den Proben zu entfernen. Danach wurden die Proben im Mineralöl bei 60 °C unter Vakuum für 5 Tage imprägniert.

Als Referenzprobe wurde Epoxidharz (Araldite DBF / HY 956) verwendet. Die Auftragsmenge von dem Epoxidharz betrug 450 g/m<sup>2</sup>. Die frisch verklebten Proben wurden mit der hydraulischen Plattenpresse Collin P 200 PV bei 5 bar für 12 h gepresst.

### 6.1.3.2 Proben für die mechanischen Tests

Die Proben für die Zugscher- und die Biegetests (Abbildung 6-3) wurden bei Raumtemperatur mit einer Kleberauftragsmenge von 750 g/m<sup>2</sup> in einer hydraulischen Presse unter 4 bar für 6 h gepresst. Für Zugschertests wurden Transformerboards mit einer Höhe von 4 mm verwendet, und für Biegetests wurden Transformerboards mit einer Höhe von 3 mm verklebt. Die Proben wurden vor den Messungen bei 105 °C für 7 Tage in einem Umluftofen vorkonditioniert (Abbildung 6-4). Für jede Probe wurden 5 Prüfkörper vermessen.



**Abbildung 6-3:** Schematische Darstellung der Prüfkörper für Zugschertests und Biegetests.



**Abbildung 6-4:** Vorkonditionierung der Prüfkörper bei 105 °C in einem Umluftofen.

## 6.2 Charakterisierungsmethoden

### 6.2.1 Kontaktwinkel-Messungen

Der statische Kontaktwinkel wurde mit dem automatischen Goniometer KRÜSS DSA 100 unter Verwendung der Sessile-Drop-Methode bei Raumtemperatur gemessen. Zur Messung des Kontaktwinkels wurde ein Tropfen mit dem Volumen 3  $\mu\text{L}$  Wasser oder Diiodmethan via Mikroliterspritze auf die Festkörperoberfläche aufgebracht. Die Auswertung des Kontaktwinkels von den Tropfenprofilen erfolgte mithilfe von einer CCD Kamera. Der Mittelwert von Kontaktwinkel ermittelt sich aus mindestens 5 Messungen. Die Oberflächenenergie wurde berechnet nach der Fowkes-Theorie<sup>[136]</sup>.

### 6.2.2 Zeta-Potential-Messung

Das Zeta-Potential bei verschiedenen pH-Werten wurde mit dem elektrokinetischen Oberflächenanalysegerät Surpass von Anton Paar bestimmt. Für eine Messung wurde eine Probe mit rechteckiger Form (1 x 2 cm) zugeschnitten und in der Messzelle

gegenüberliegend ausgerichtet, um einen Strömungskanal mit den Abmessungen von 10 x 20 x 0,1 mm zu bilden. Die Messung wurde in einer KCl-Lösung (1 mmol·L<sup>-1</sup>) mit einem pH-Wert von ca. 7 gestartet und durch automatische Titration von HCl oder NaOH (0,05 mmol·L<sup>-1</sup>) fortgeführt, bis der isoelektrische Punkt (Zeta-Potential = 0 V) erreicht wird. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden für jede Probe zwei Messungen durchgeführt. Durch Extrapolation der Messkurve wurde der isoelektrische Punkt ermittelt.

### 6.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei den DSC-Messungen wurden ein Mettler-Toledo 822e DSC verwendet. Je nach Messung wurden die Aluminiumtiegel mit 5 bis 10 mg Polymer gefüllt. Für die Untersuchung der Vernetzungskinetik und der Glasübergangstemperaturen wurden dynamische und isothermische DSC-Messungen durchgeführt. Bei der dynamischen DSC wurden die Epoxidharz/Härter-Mischungen vor der Messung in flüssigem Stickstoff eingefroren, um Reaktion bei Raumtemperatur zu verhindern. Die Harzmischungen wurden von 20 bis 260 °C mit einer Heizrate von 5, 10 oder 20 K/min erhitzt. Die Berechnung des relativen Vernetzungsgrades  $\alpha$  folgte der Gleichung 8. Bei der isothermen DSC wurden die bei verschiedenen Temperaturen ausgehärteten Epoxidharze von 20 bis 260 °C erhitzt und die Glasübergangstemperaturen von den Harzproben wurden bestimmt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T} \cdot \frac{dH(t)}{dt} \quad \text{Gleichung 8}$$

$H_T$ : Gesamtenthalpie und  $H(t)$ : Reaktionsenthalpie zum Zeitpunkt  $t$ .

### 6.2.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der TGA-Messung wird der Massenverlust einer Probe bei steigender Temperatur gemessen. Daraus wird die thermische Stabilität der Probe untersucht. Die Messungen wurden mit einer NETZSCH STA 449 C im Temperaturbereich zwischen 20 bis 550 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Es wurden jeweils 10-15 mg der zu untersuchenden Probe in einen Korundtiegel eingewogen; die Messung erfolgte mit

einem kontinuierlichen Helium-Strom mit einer Durchflussrate von 50 mL/min. Die Proben wurden vor den TGA-Messungen bei 110 °C für 2 Tage getrocknet.

### **6.2.5 Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX)**

SEM/EDX-Messungen wurden mit einem Vega 3 Scanning Electron Microscope der Firma Tescan gekoppelt mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer EDX INKA x-act von Oxford Instruments bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Die Proben wurden vor den Messungen in einem Cressington 108auto Sputter-Coater der Firma Elektronen-Optik-Service mit Gold unter 0,05 mbar besputtert.

### **6.2.6 Quelltest**

Die Quelltests der getrockneten Kaseinklebstoffe wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Masse  $m_0$  vor der Quellung und die Masse  $m$  nach Quellung in destilliertem Wasser für 2 Tage wurden bestimmt und der Quellgrad  $H$  gemäß Gleichung 9 ermittelt.

$$H(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \text{Gleichung 9}$$

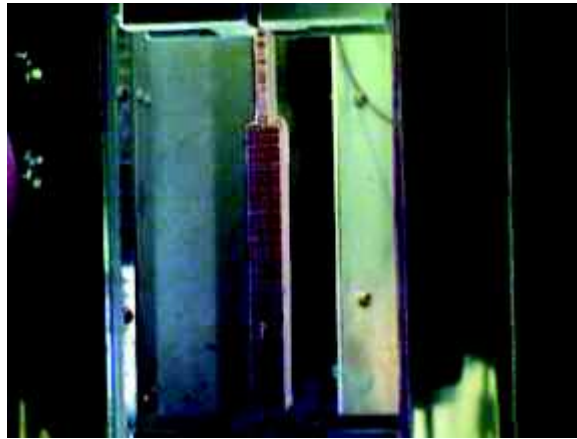
### **6.2.7 Mechanische Tests (Zugschertest und 3-Punkt-Biegetest)**

Die mechanische Festigkeit der verklebten Transformerboards wurde mit Zugschertest und 3-Punkte-Biegetest untersucht. Die Tests wurden mit einem Universalprüfsystem Z250 von Zwick bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Zugschertests erfolgten an doppelt-verklebten Prüfkörpern mit einer Breite von 25 mm (Abbildung 6-5). Der Abstand der Spannköpfe betrug 140 mm. Bei den Messungen wurden die Spannungen gegen die Dehnungen mit einer Vorkraft von 5 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min aufgezeichnet. Die Zugscherfestigkeiten  $\tau_B$  der Proben wurden berechnet gemäß Gleichung 10.



$$\tau_B = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_1 + A_2} = \frac{F}{b \cdot (l_1 + l_2)} \quad \text{Gleichung 10}$$

F: maximale Spannung, b: Breite des Prüfkörpers und l: Überlappungslängen.



**Abbildung 6-5:** Zugschertest an einer CCW-Probe.

Bei den 3-Punkt-Biegetests werden die Prüfkörper auf zwei Auflagen mit einem Abstand von 100 mm positioniert und in der Mitte mit einem Prüfstempel belastet (Abbildung 6-6). Die Prüfungsgeschwindigkeit betrug 2 mm/min. Die Biegefestigkeiten  $\sigma_f$  der Proben wurden nach Gleichung 11 berechnet.

$$\sigma_f = \frac{1,5 \cdot F_B \cdot L}{bh^2} \quad \text{Gleichung 11}$$

$F_B$ : Bruchkraft, L: Abstand zwischen den Auflagen (100 mm), b: Breite des Prüfkörpers und h: Höhe des Prüfkörpers.



**Abbildung 6-6:** Biegetest der CCWD\_10%-Probe.



### 6.2.8 Permittivitätsmessung

Für die Permittivitätsmessung wurde eine Tablette aus ausgetrockneten Kasein-klebstoffpulver mithilfe einer hydraulischer Press LP-15 von Lightpath mit einer Presskraft von 3 Tonnen bei 110 °C unter Vakuum für 2 Tage hergestellt. Nach der Beschichtung mit einer Silberdispersion (Leitsilber 200 von der Firma ÖGUSSA) bei 70 °C für 10 min wurde die Tablette mit einem Impedance Analyser 4192A von Hewlett-Packard bei Raumtemperatur gemessen. Die Testspannung betrug 1 V. Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  der Probe wurde berechnet nach Gleichung 12.

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot h}{\epsilon_0 \cdot A} \quad \text{Gleichung 12}$$

C: gemessene Kapazität, A: Kontaktfläche, h: Höhe der Probe und  $\epsilon_0$ : Permittivität des Vakuums ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m).

### 6.2.9 Teilentladungsmessung

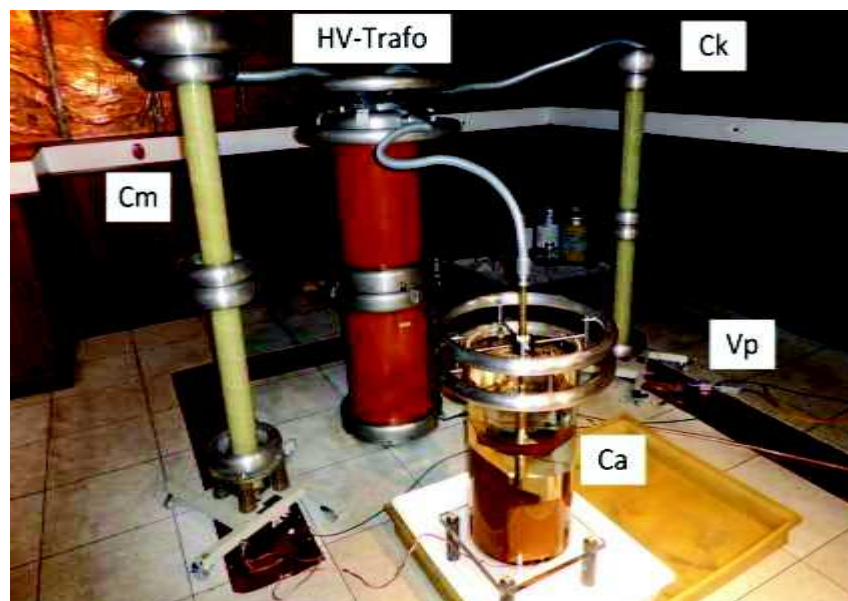
Der Versuchsaufbau zur Teilentladungsmessung (Abbildung 6-7) mit Wechselspannung wurde nach IEC60270 (High voltage test techniques - Partial discharge measurements) realisiert. Durch die vollständige Schirmung des 200 kV Labor und entsprechende Netzfilter in der Spannungsversorgung konnte ein Grundstörpegel von  $< 0,8$  pC erreicht werden. Der Aufbau wurde mit 50 pC kalibriert und dann auf TE-Freiheit getestet. Wenn während einer Messdauer von einer Stunde nicht mehr als zwei Entladungen höher als 2 pC auftraten, wurde diese Probe als TE-frei definiert. Diese Bedingungen konnten bis 140 kV (Effektivwert) gewährleistet werden.

Ausgehend von einer Feldstärke von 0,5 kV/mm wurde die Spannung stetig in 2 kV Schritten erhöht (*step by step*-Messung). Ab einem Spannungsniveau von 35 kV wurde die Spannung um 5 kV pro Schritt erhöht. Abhängig von der Probenstärke ergab sich dadurch eine maximale Feldstärke von bis zu 10 kV/mm. Auf jedem Spannungsniveau wurde eine 1-minütige TE-Messung durchgeführt (phasenaufgelöste Darstellung-Fingerprint). Nach Beendigung der letzten 1-Minuten Messung wurde noch eine 10-minütige Langzeitmessung bei einer um 10 % verringerten Spannung (Feldstärke) durchgeführt. Mit dieser Messung soll untersucht werden, ob durch eine längere Spannungsbeanspruchung eine Veränderung dieses Teilentladungsverhalten gegeben ist (TE-Einsatz-Zunahme-Abnahme). Die Langzeitmessung erfolgte mittels

zeitaufgelöster Darstellung des Fingerprints. Aus diesem Grund wurde im Anschluss nochmals eine 1-minütige Messung in phasenaufgelöster Darstellung (Vergleichbarkeit mit den *step-by-step*-Messungen) durchgeführt.

Bei den Messungen wurden der NQS-Wert, der maximale TE-Level und die Einsatz-/Aussetzfeldstärke mit dem Programm *Power Diagnostix – ICMsystem* (Abbildung 6-8) ausgewertet:

- NQS-Wert: Der NQS-Wert ergibt sich aus der Aufsummierung aller TE-Impulse, die während der Messung detektiert werden, und anschließender Division durch die Messdauer. Dementsprechend ist der NQS-Wert ein Index für die mittlere TE-Belastung während der Messung.
- Maximales TE-Level: Maximalwert des TE-Levels der gesamten Messsequenz.
- TE-Einsatzfeldstärke: Feldstärke, bei dem die erste TE-Aktivität detektiert wird.
- TE-Aussetzfeldstärke ist die Feldstärke, bei der nach TE-Aktivität bei höherer Feldstärke keine Teilentladungen mehr detektiert werden.



**Abbildung 6-7:** Versuchsaufbau zur TE-Messung mit Messkondensator (Cm), Hochspannungstransformator (HV-Trafo), Prüfkessel (Ca), Koppelkondensator (Ck) und Vierpol mit Vorverstärker (Vp).

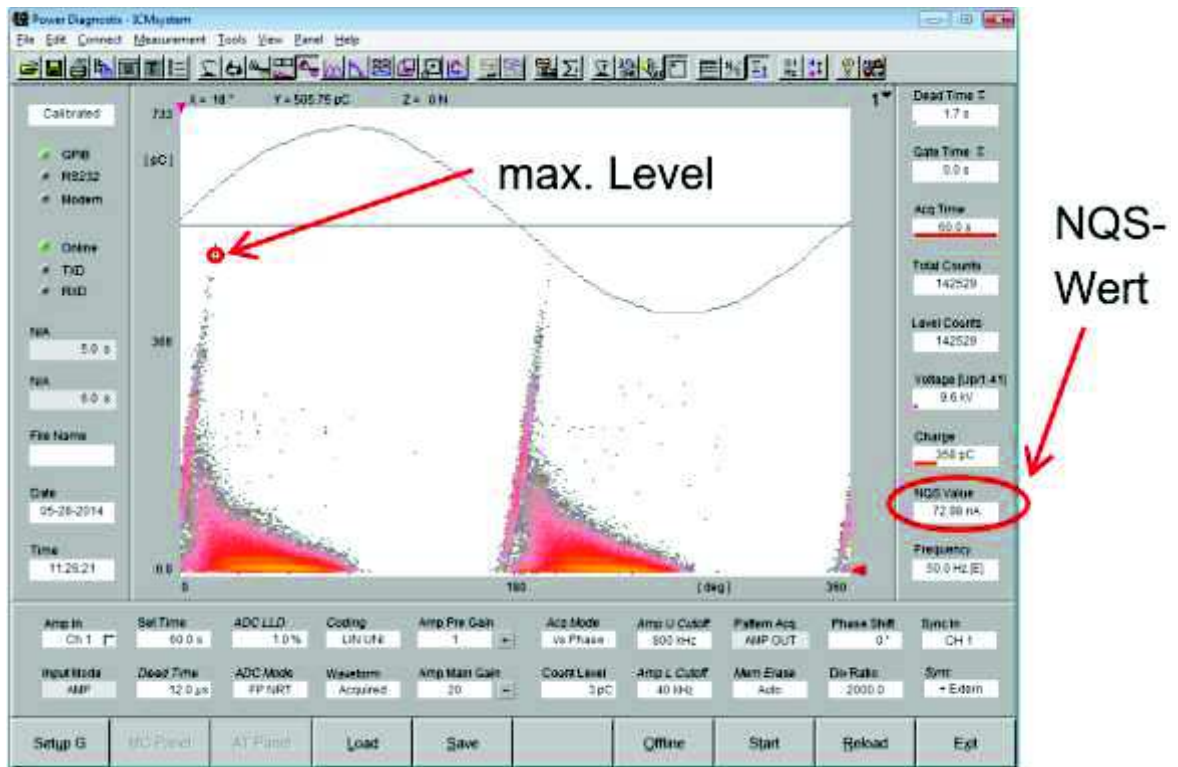


Abbildung 6-8: Auswertung der TE-Messung.

## 7 Anhang

### 7.1 Strukturanalysen von Araldite DBF / HY956

Im ersten Teil wurden die Strukturanalysen vom kommerziellen Epoxidharz durchgeführt, um Informationen über die möglichen Inhaltstoffe des Harzes und des Härter zu erhalten.

#### 7.1.1 Strukturanalysen von Araldite DBF

Das in der Arbeit als Referenz verwendete Harz Araldite DBF wurde zur Charakterisierung folgenden spektroskopischen Messungen unterzogen:  $^1\text{H-NMR}$  (Abbildung 7-1), APT-NMR (Abbildung 7-2), H,H-COSY (Abbildung 7-3) und HSQC (Abbildung 7-4) sowie ATR-FTIR (Abbildung 7-5).

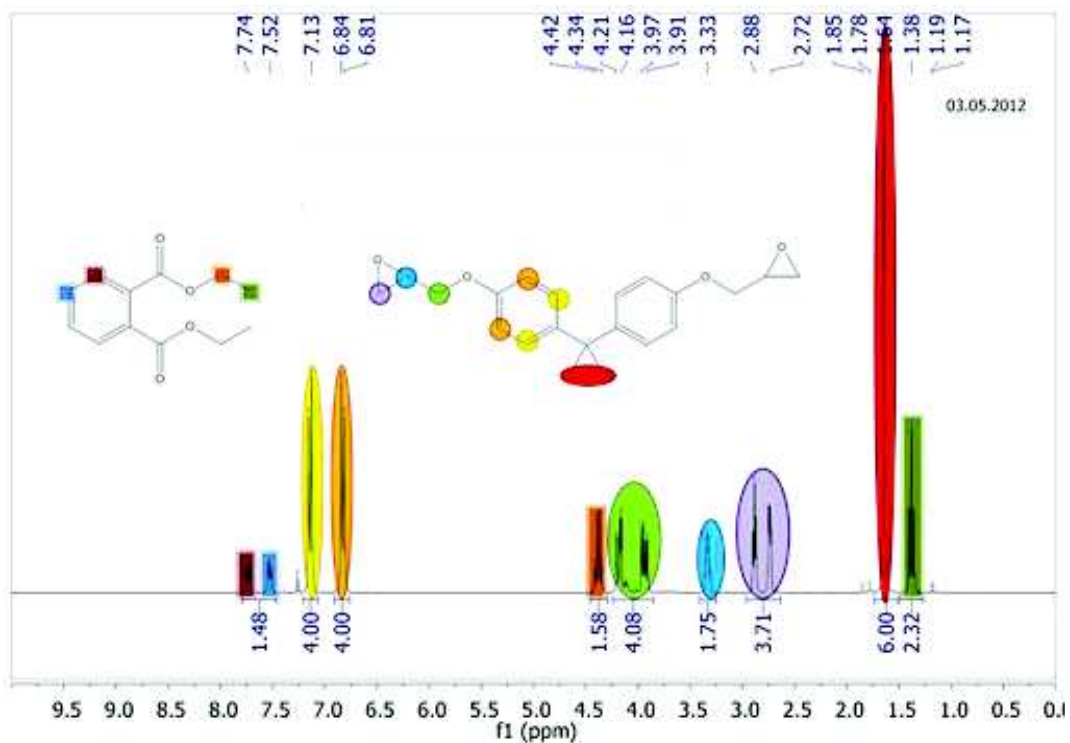


Abbildung 7-1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Harz DBF.

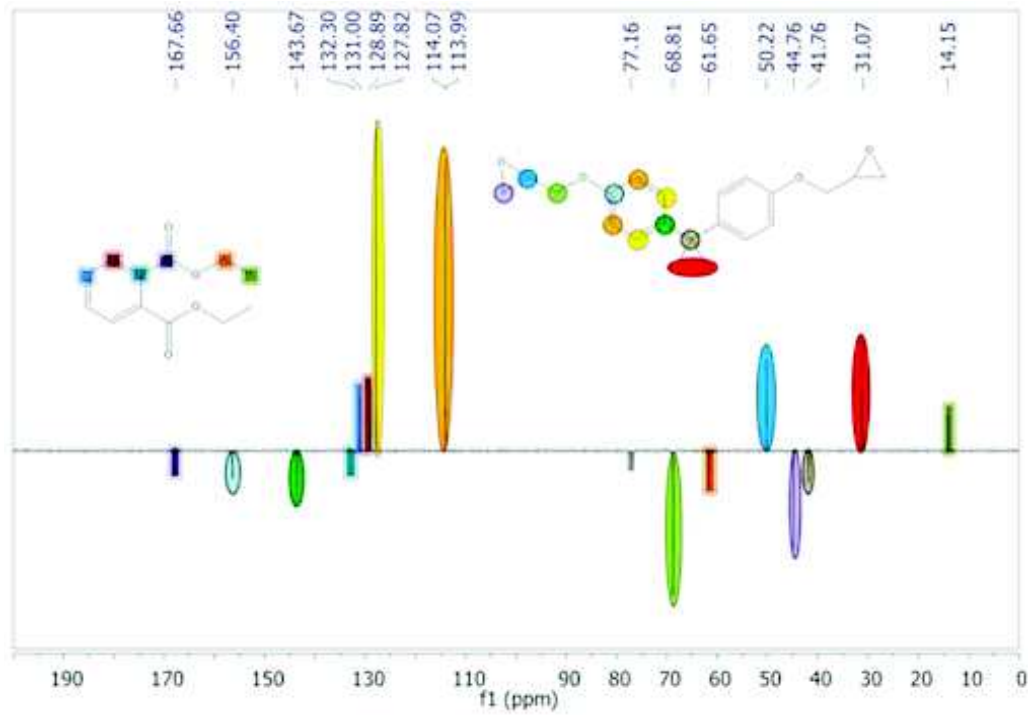


Abbildung 7-2: APT-NMR-Spektrum vom Harz DBF.

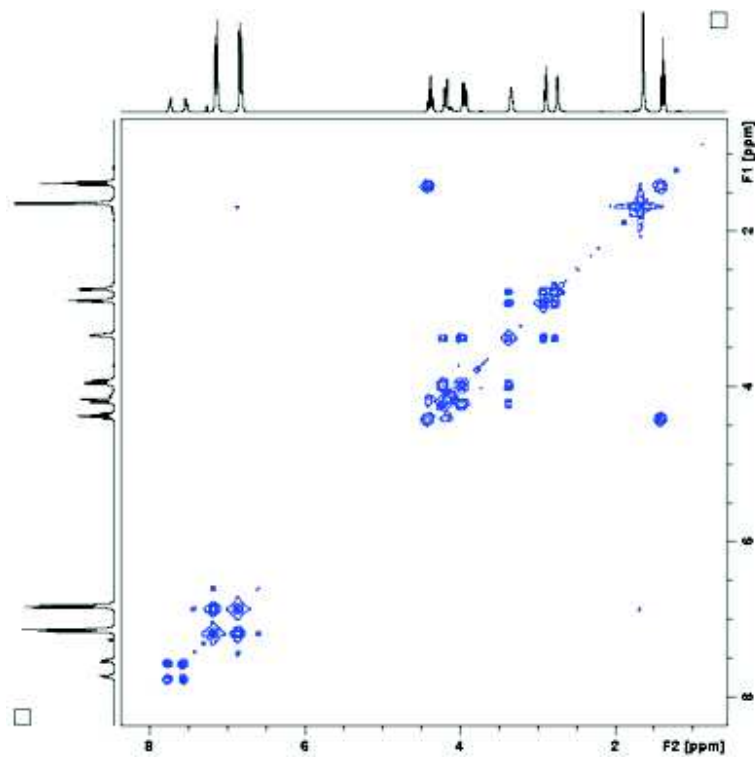


Abbildung 7-3: H,H-COSY-2D-Spektrum vom Harz DBF.

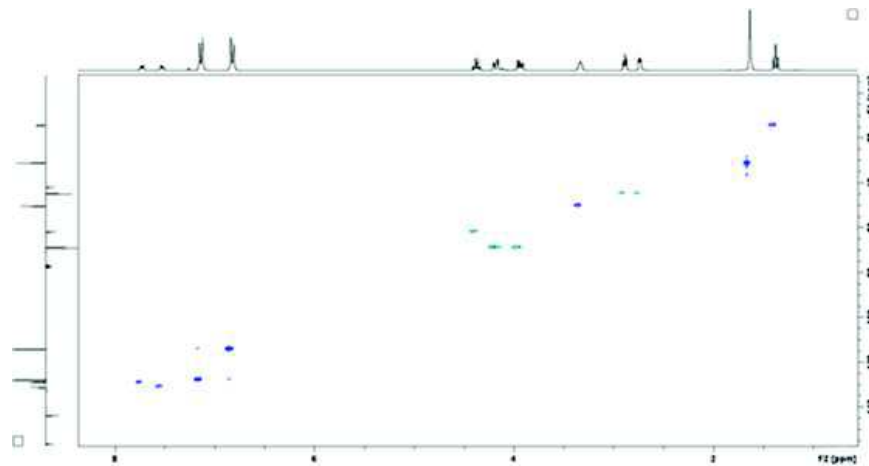


Abbildung 7-4: HSQC-2D-Spektrum vom Harz DBF.

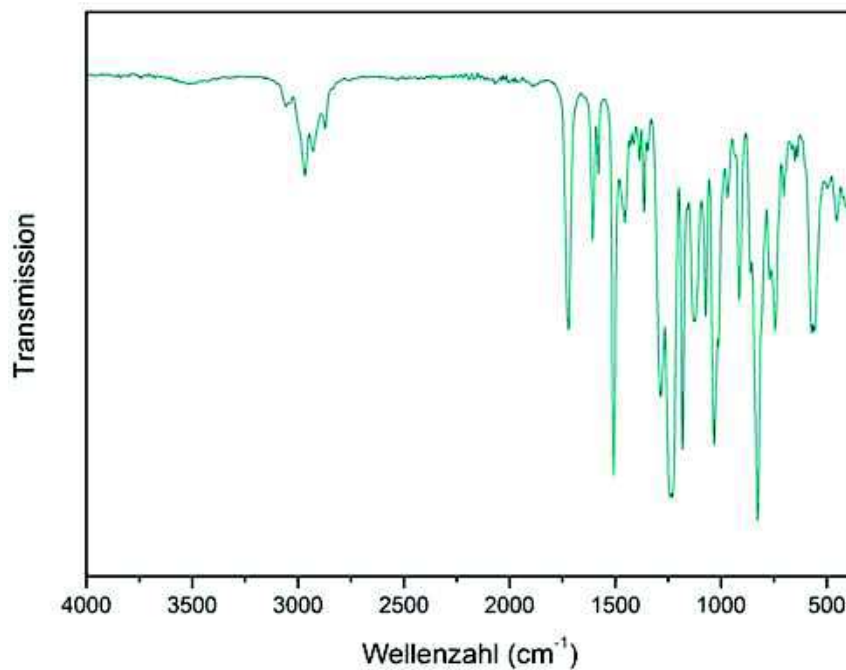
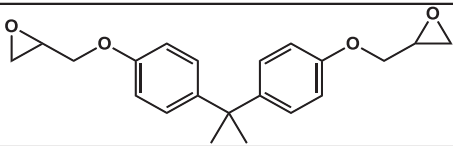
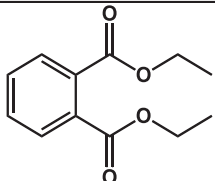


Abbildung 7-5: ATR-FTIR-Spektrum vom Harz DBF.

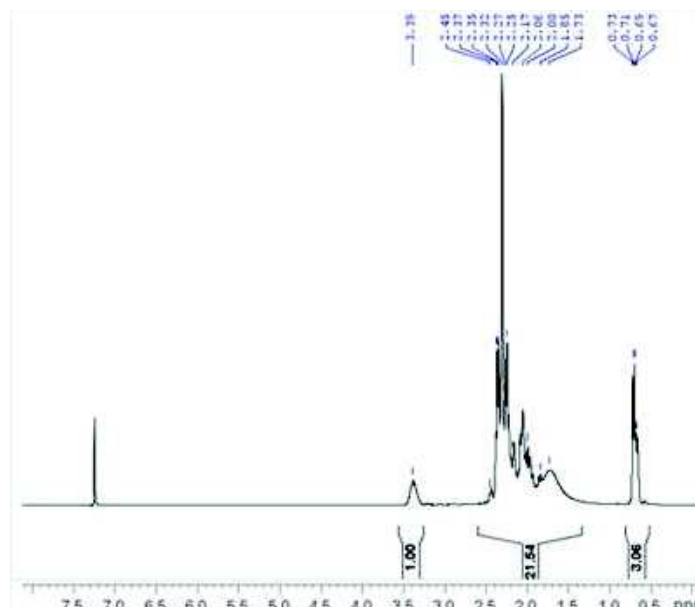
In den NMR-Spektren ist die Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden Atomen farblich dargestellt. Aus den chemischen Verschiebungen und den Integralen im  $^1\text{H}$ -Spektrum sowie mit den Korrelationen aus den 2D-Spektren ist zu entnehmen, dass es sich in dem zu analysierenden Harz um eine Mischung aus Bisphenol A Diglycidylether und Diethylphthalat, einen Weichmacher, im Verhältnis 100:40 handelt.

**Tabelle 7-1:** Mögliche Inhaltsstoffe von Araldite DBF

Araldite DBF	
Struktur	Inhaltsstoffe
	Bisphenol A Diglycidylether (BADGE)
	Diethylphthalat

### 7.1.2 Strukturanalysen von Härter HY 956

Der in der Arbeit als Referenz verwendete Härter HY 956 wurde zur Charakterisierung folgenden spektroskopischen Messungen unterzogen:  $^1\text{H-NMR}$  (Abbildung 7-6), APT-NMR (Abbildung 7-7), H,H-COSY (Abbildung 7-8), HSQC (Abbildung 7-9), ATR-FTIR (Abbildung 7-10) und MALDI-TOF (Abbildung 7-11).

**Abbildung 7-6:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Härter HY 956 EN.

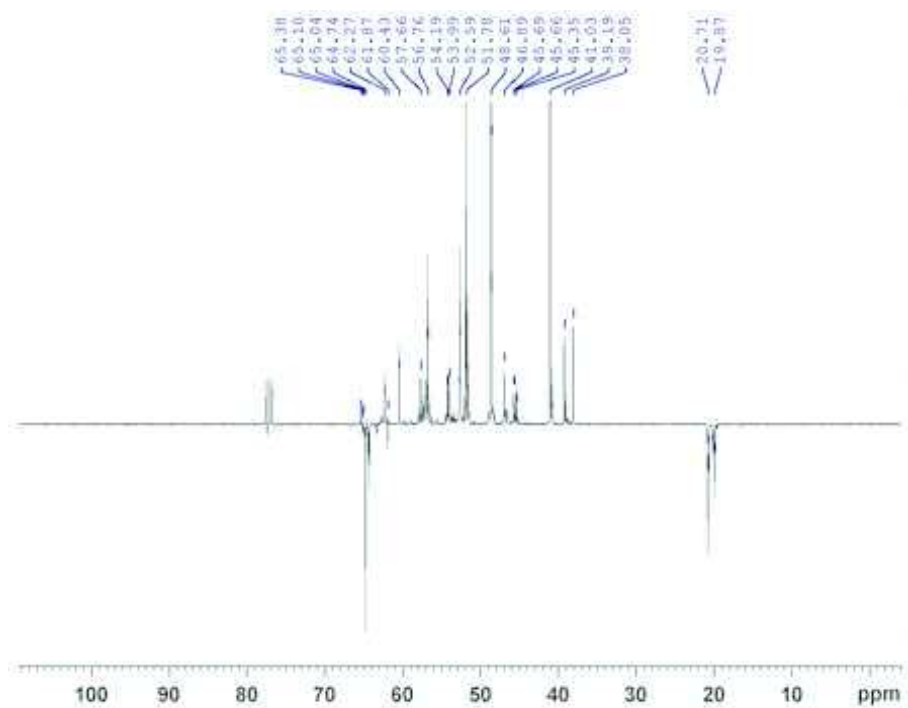


Abbildung 7-7: APT-Spektrum vom Härter HY 956 EN.

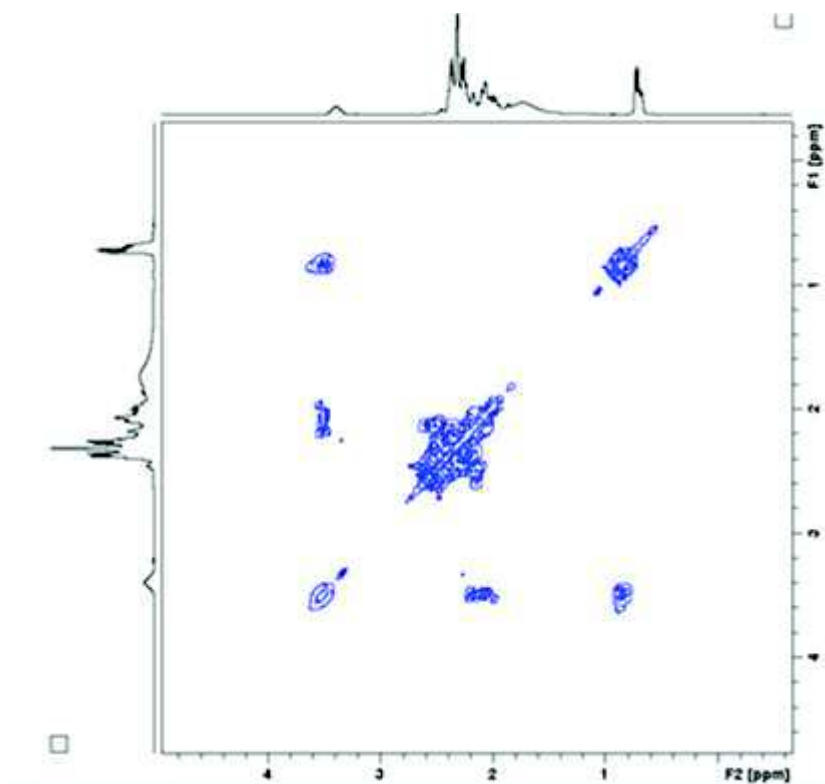


Abbildung 7-8: H,H-COSY-2D-Spektrum vom Härter HY 956 EN.



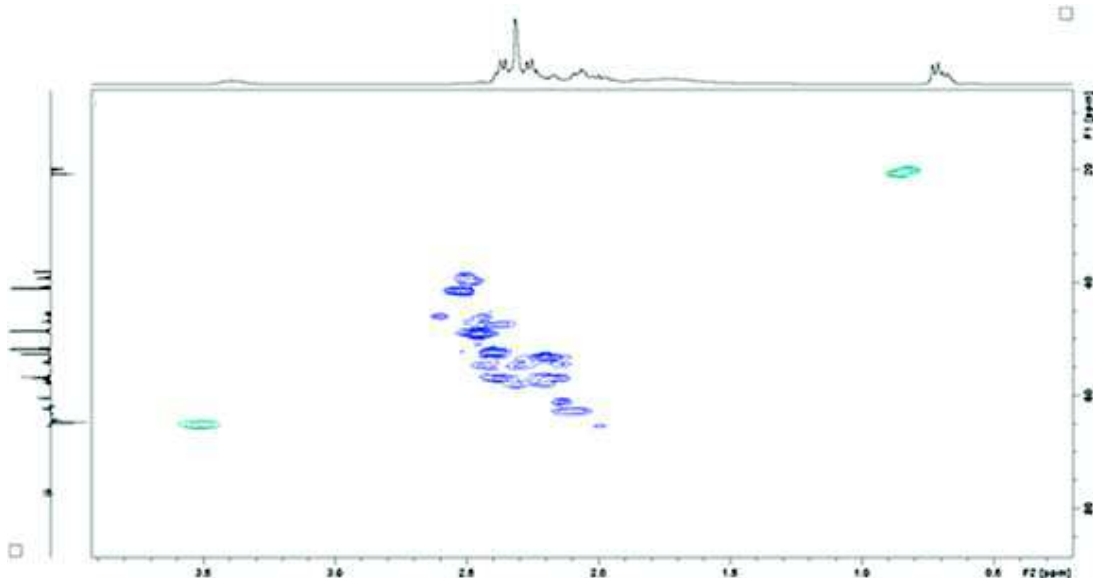


Abbildung 7-9: HSQC-2D-Spektrum vom Härter HY 956 EN.

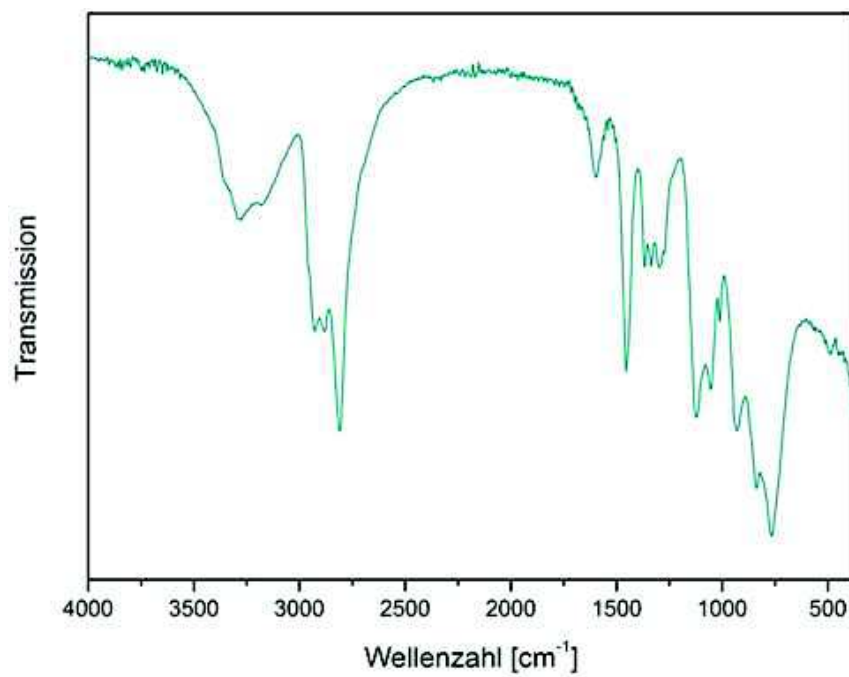
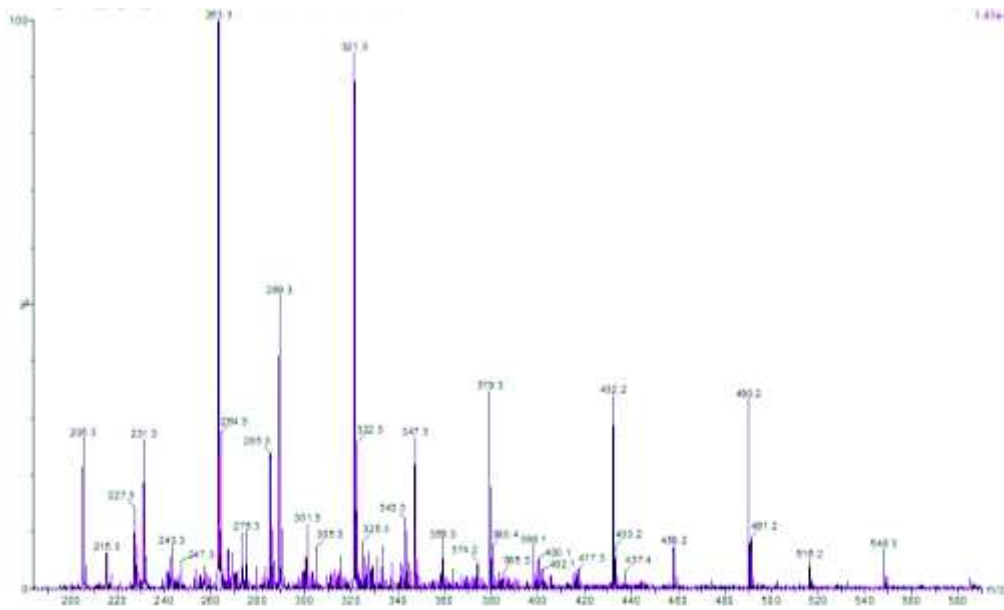


Abbildung 7-10: ATR-FTIR-Spektrum vom Härter HY 956 EN.



**Abbildung 7-11:** MALDI-TOF Spektren vom Härter HY 956.

Die NMR-Spektren lassen sich aufgrund der geringen Aufspaltung der Signale schwierig bzw. nicht zielführend auswerten. Auch mithilfe der 2D-Spektren konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Breite der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt auf höhermolekulare Verbindungen schließen. Aus dem ATR-FTIR Spektrum kann man aufgrund der charakteristischen breiten Bande im Bereich  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  schließen, dass OH-Gruppen in der Verbindung sind. Die berechneten Fragmente (MALDI-TOF) stimmen gut mit den experimentellen Daten überein, weshalb man von einer Triethylentetramin-Struktur mit einem Propanolrest ausgehen kann (Abbildung 7-11). Mit dem Härter funktioniert die Harzvernetzung über beide funktionelle Gruppen, OH und  $\text{NH}_2$ .

**Tabelle 7-2:** Mögliche Inhaltsstoffe des Härters HY 956 EN.

Härter HY 956 EN	
Struktur	Möglicher Inhaltsstoff
<p>Triethylentetraminpropanol</p>	Triethylentetraminpropanol

### 7.1.3 DSC-Auswertung des Harzes Araldite DBF / HY 956

Da die Glasübergangstemperatur einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Festigkeit des Epoxidharzes bei einer erhöhten Temperatur hat, wurde die Glasübergangstemperatur des Araldite DBF / HY 956 Harzes mittels DSC bestimmt. Da die Harzmischung in der Praxis bei Raumtemperatur gehandhabt und verklebt, wird es für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur bei Raumtemperatur ausgehärtet. Aus der DSC-Kurve (Abbildung 7-12) ist zu entnehmen, dass das bei Raumtemperatur ausgehärtete Epoxidharz eine Glasübergangstemperatur von 71,8 °C hat.

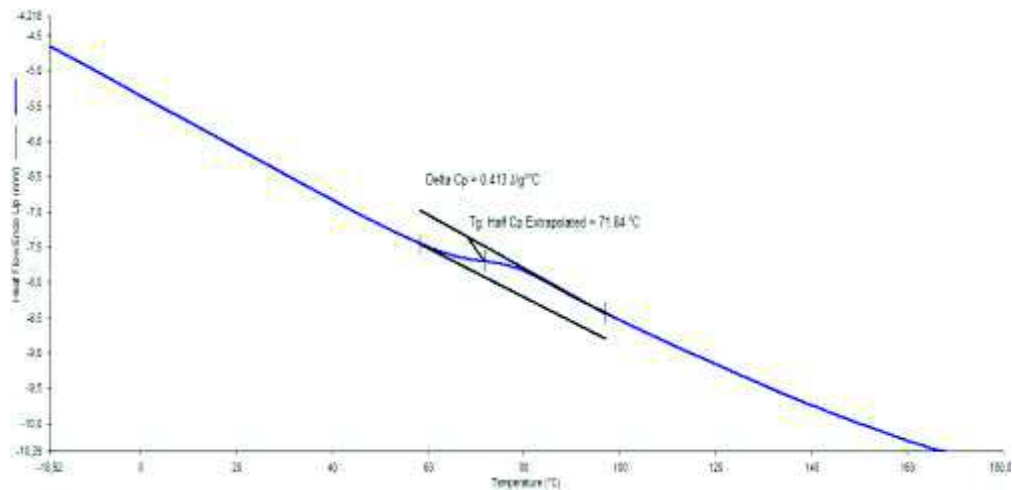


Abbildung 7-12: DSC-Kurve von dem bei Raumtemperatur ausgehärteten Epoxidharz.

## 7.2 Morphologische Untersuchung der verklebten Proben

### 7.2.1 Araldite DBF / HY 956

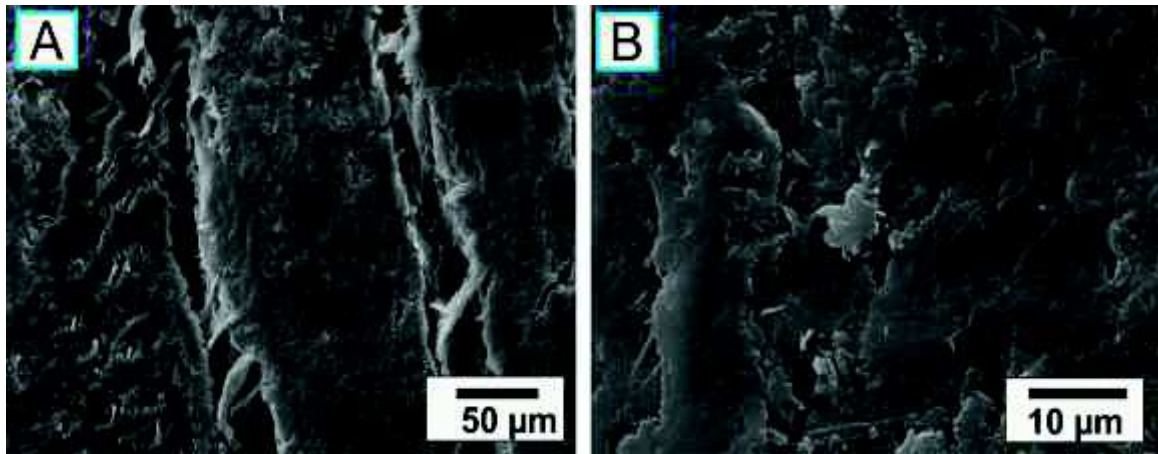


Abbildung 7-13: Querschnitt der Kleberschicht von Araldite DBF / HY 956.

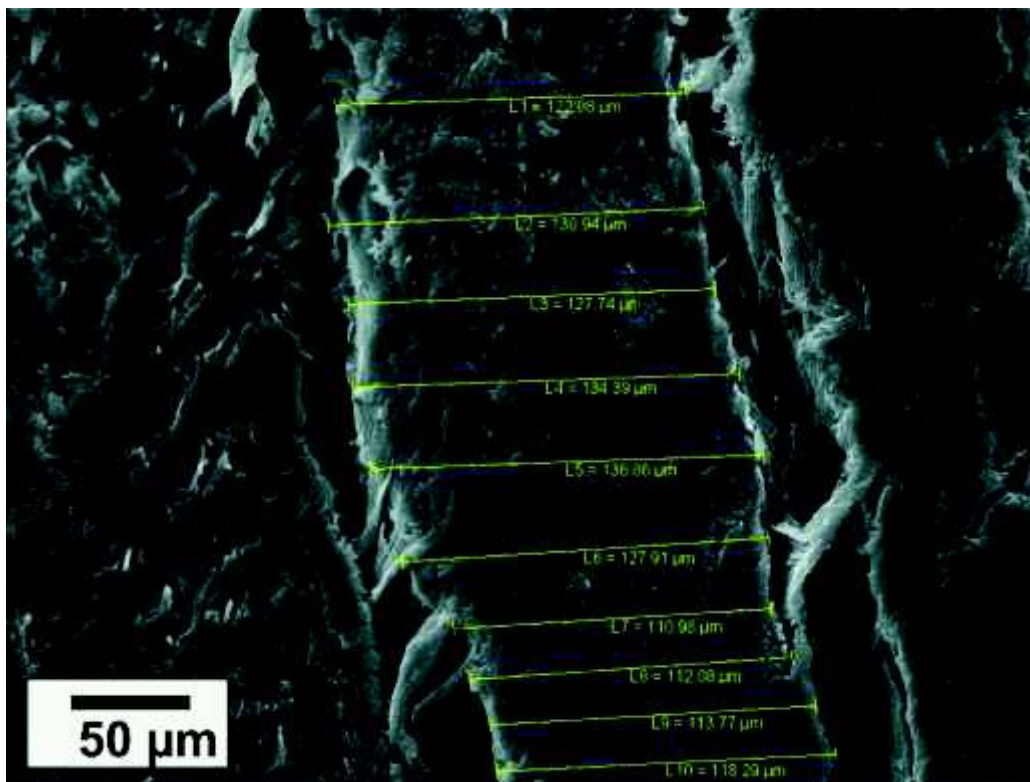


Abbildung 7-14: Abmessungen der Kleberhöhe von Araldite DBF / HY 956. Der berechnete Mittelwert entspricht 123,5 µm.

### 7.2.2 CCW

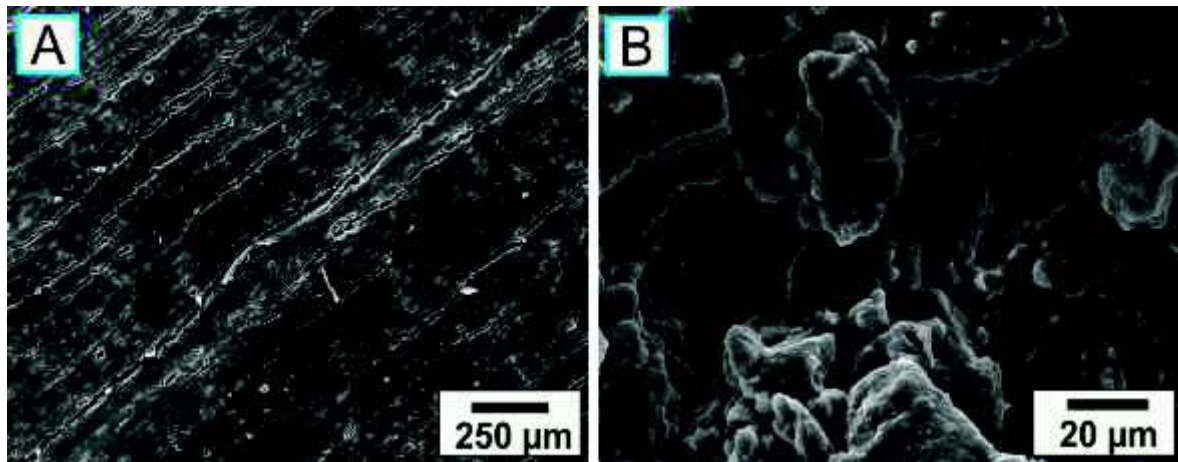


Abbildung 7-15: Querschnitt der Kleberschicht von CCW.

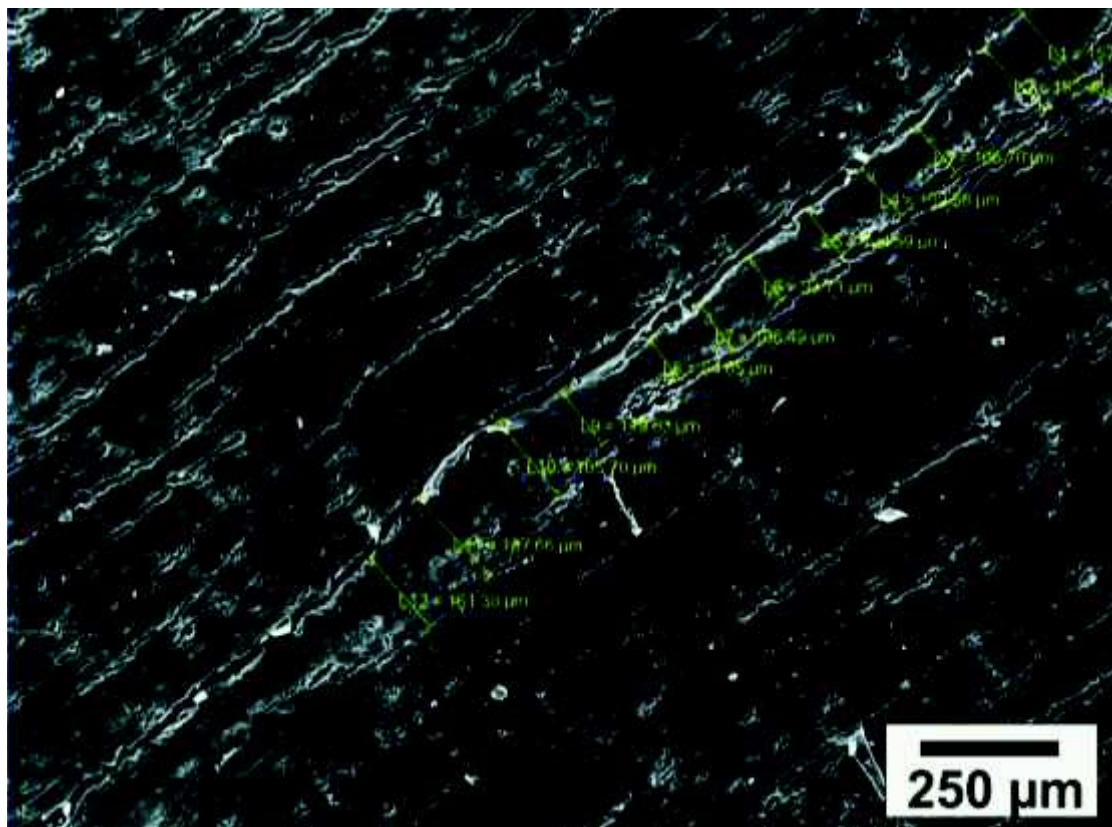


Abbildung 7-16: Abmessungen der Kleberhöhe von CCW. Der berechnete Mittelwert entspricht 128,6 µm.



### 7.2.3 CCWD\_3%

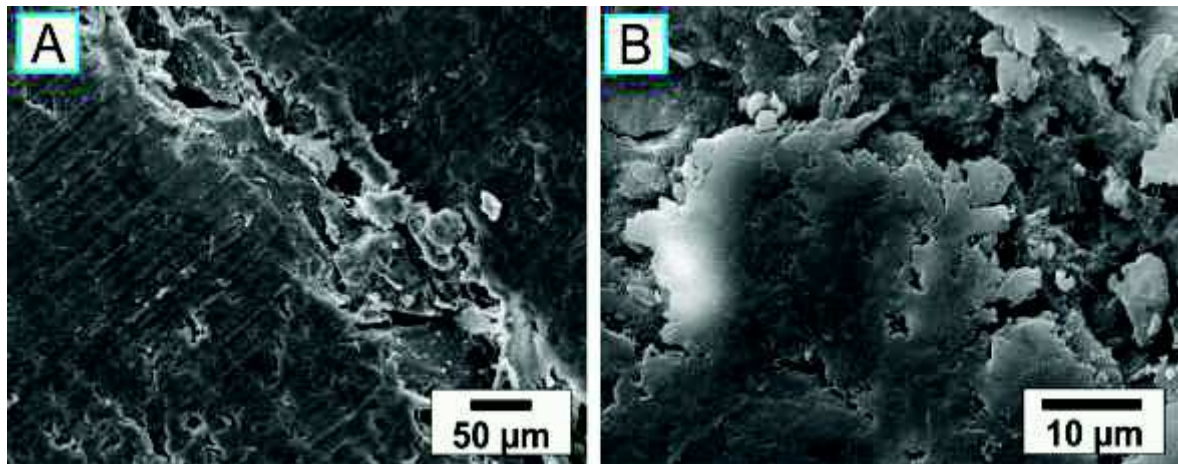


Abbildung 7-17: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD\_3%.

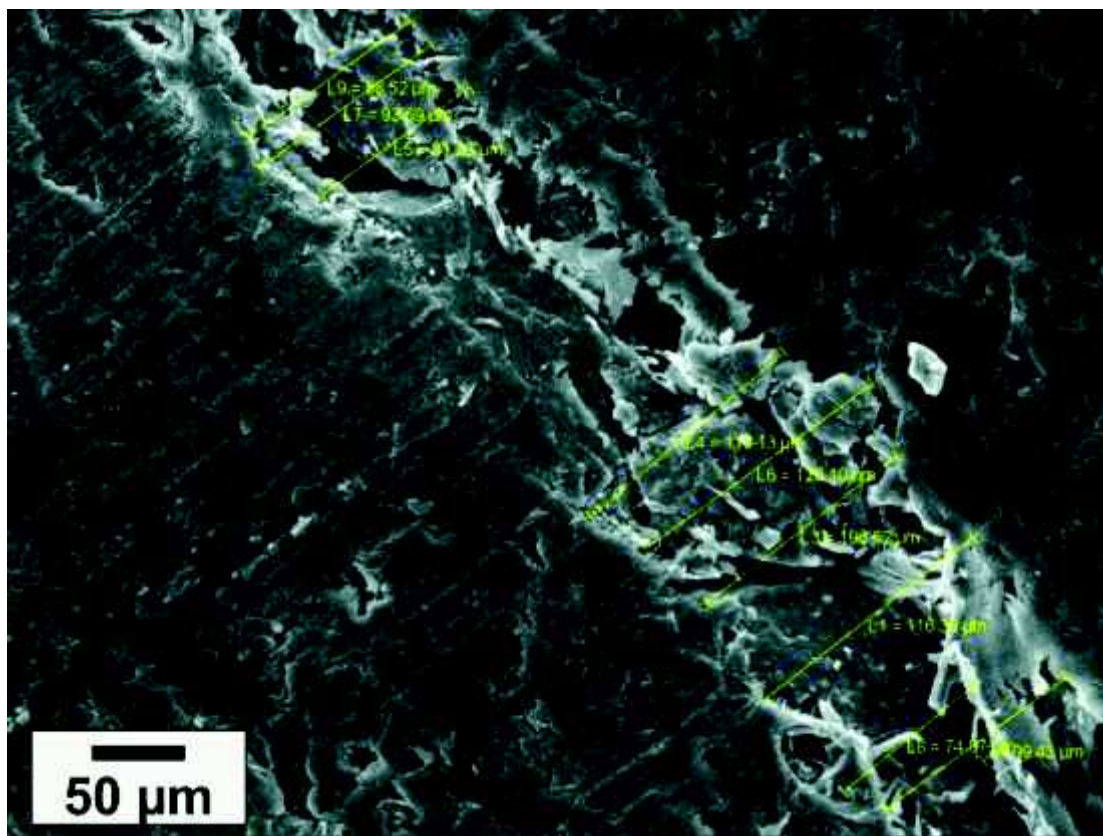


Abbildung 7-18: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD\_3%. Der berechnete Mittelwert entspricht 99,9 µm.

7.2.4 CCWD\_7%

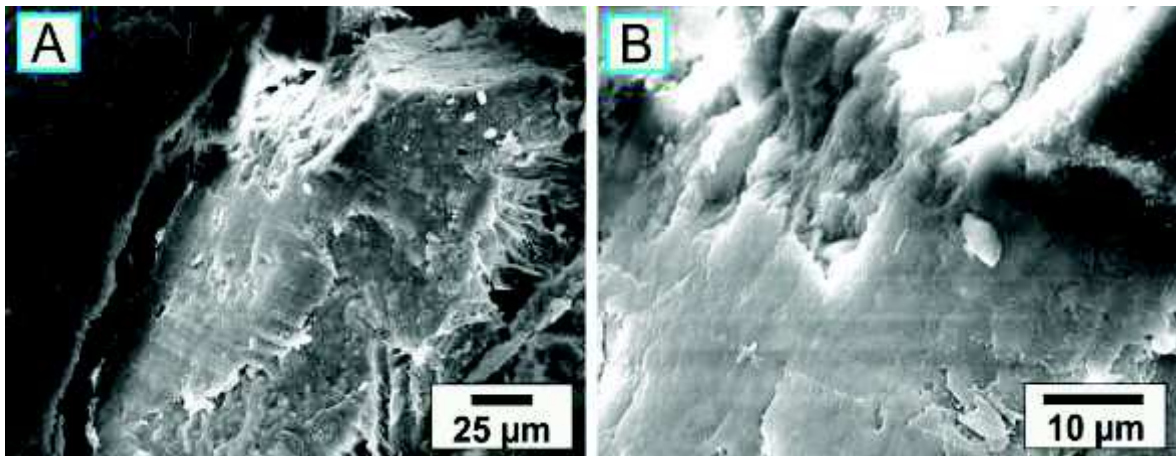


Abbildung 7-19: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD\_7%.

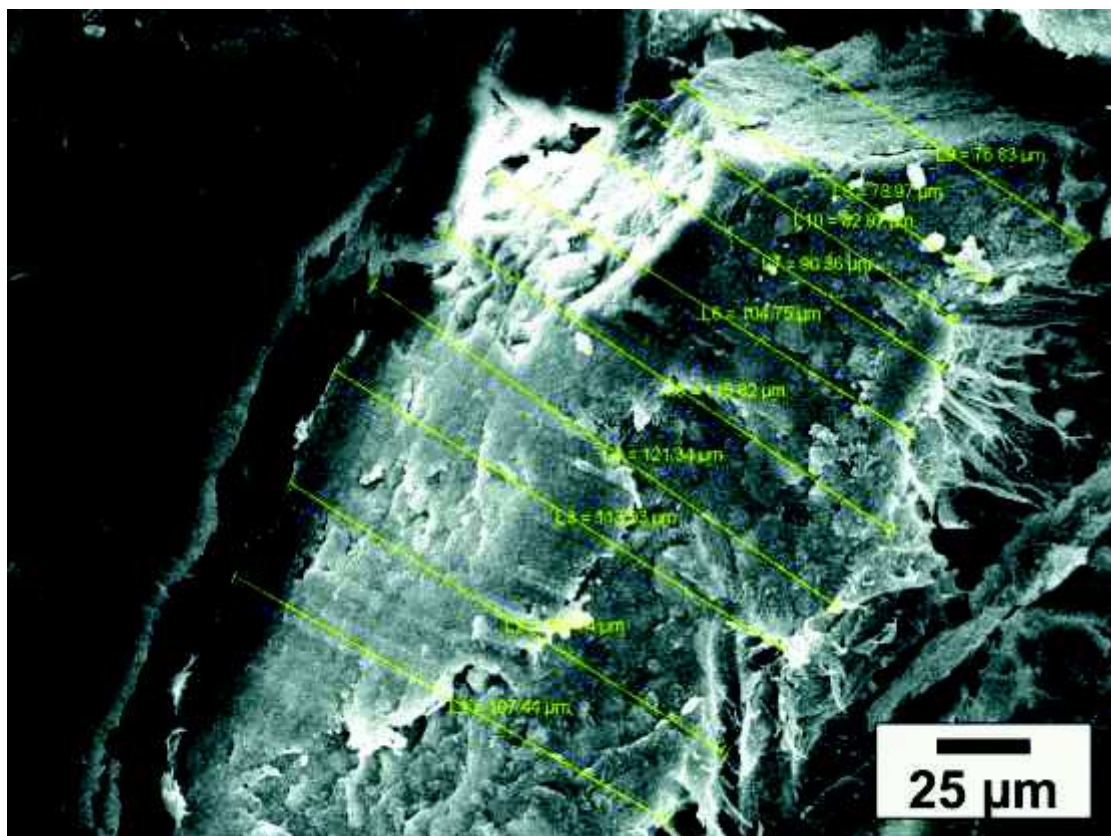


Abbildung 7-20: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD\_7%. Der berechnete Mittelwert entspricht 99,9 µm.



### 7.2.5 CCWD\_10%

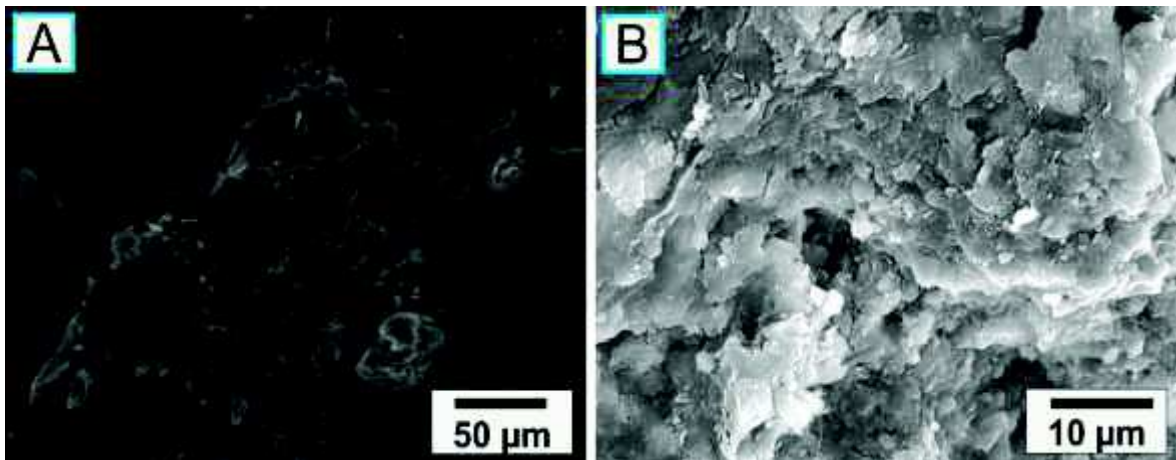


Abbildung 7-21: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD\_10%.

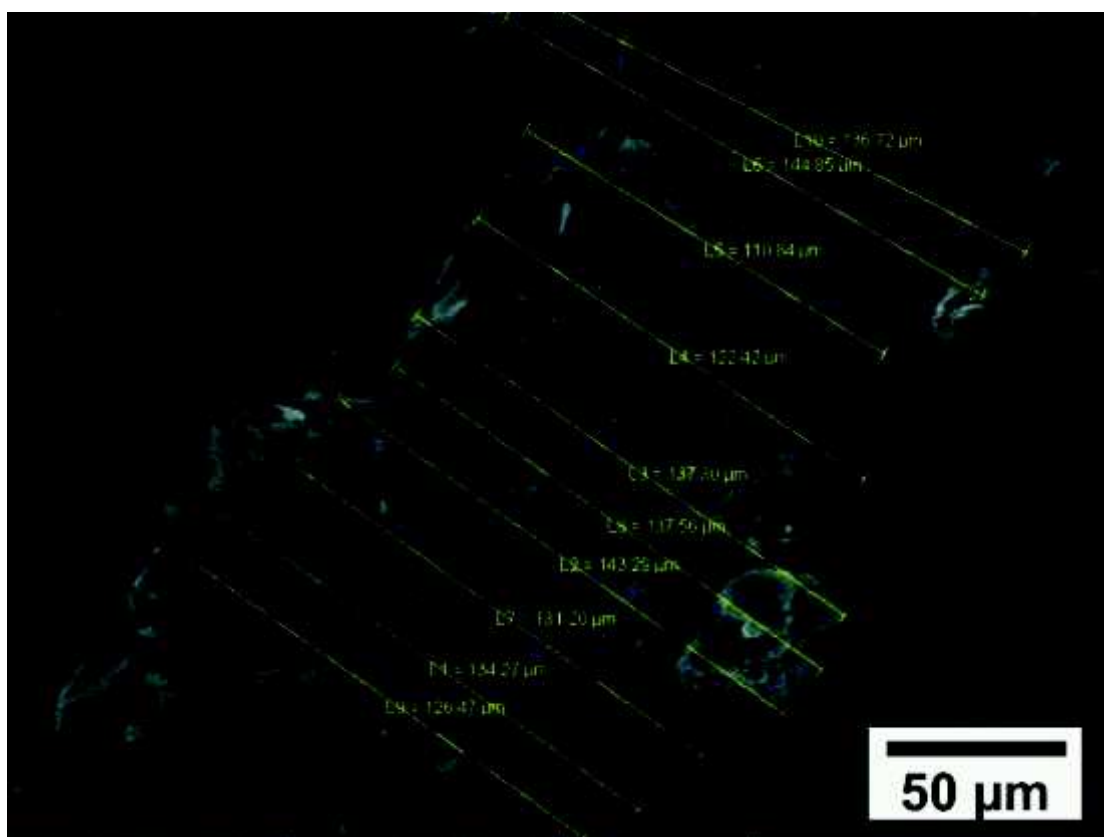


Abbildung 7-22: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD\_10%. Der berechnete Mittelwert entspricht 132,5 µm.



### 7.2.6 CCWD\_15%

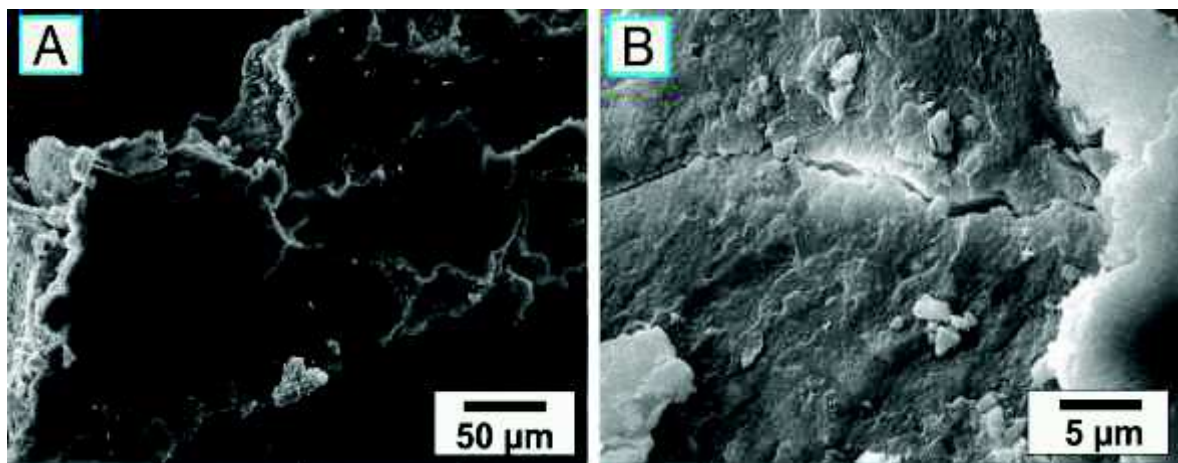


Abbildung 7-23: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD\_15%.

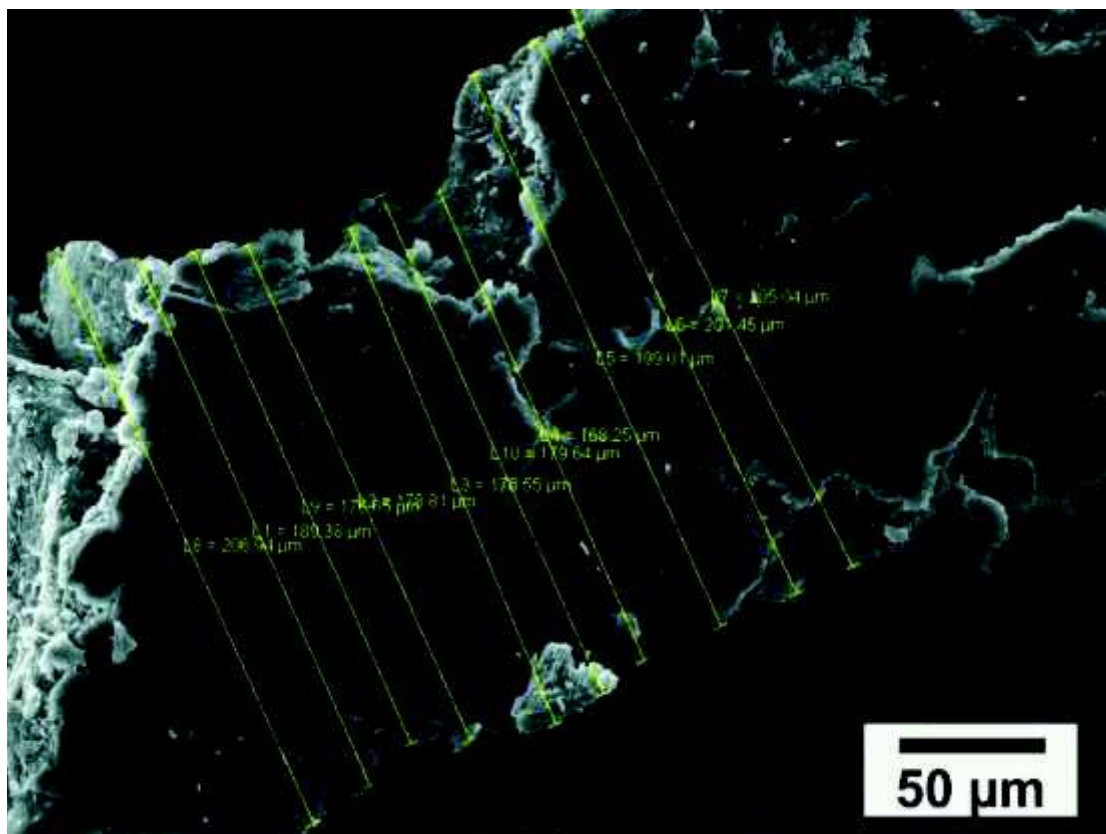


Abbildung 7-24: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD\_15%. Der berechnete Mittelwert entspricht 188,2 µm.

### 7.2.7 CCWD14\_3%

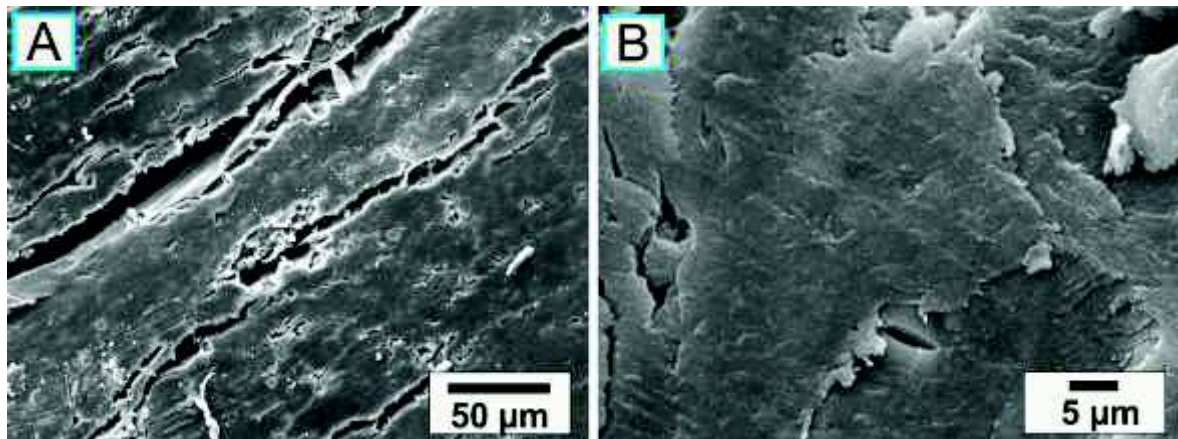


Abbildung 7-25: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD14\_3%.

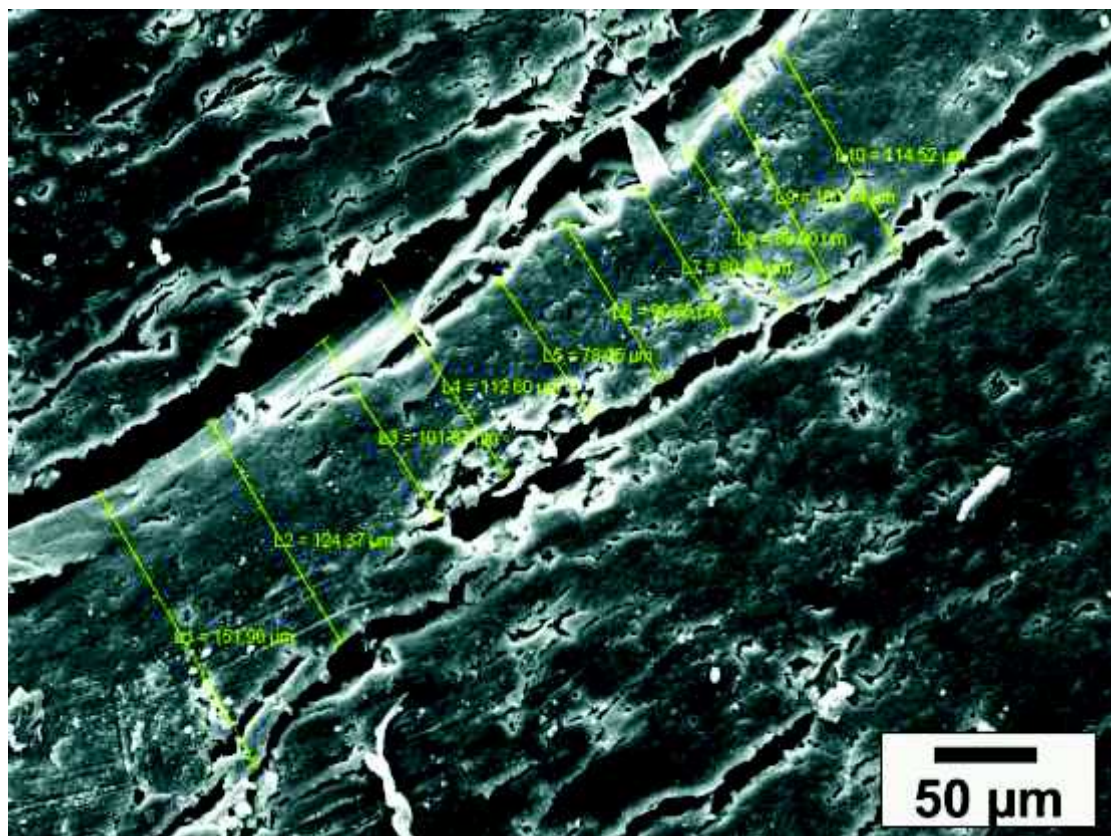


Abbildung 7-26: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD14\_3%. Der berechnete Mittelwert entspricht 104,1 µm.



7.2.8 CCWD14\_5%

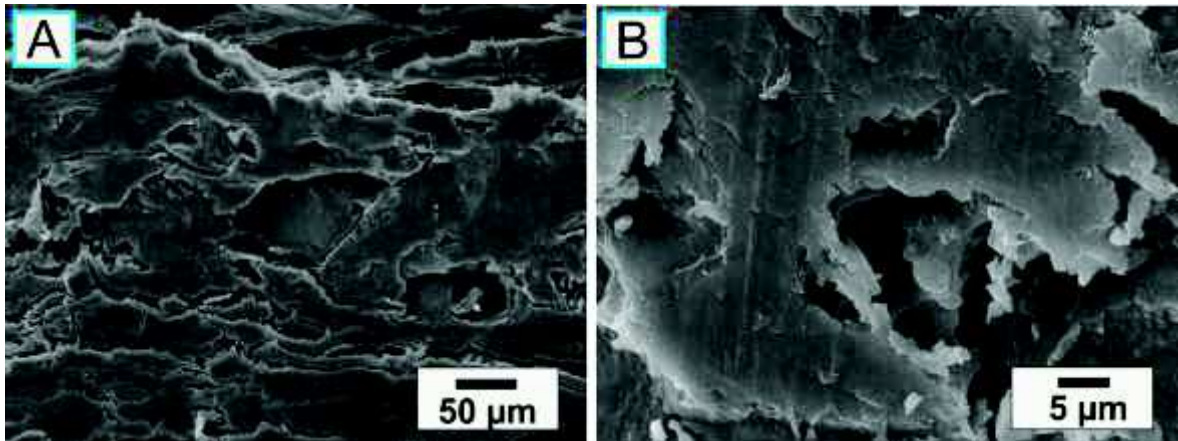


Abbildung 7-27: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD14\_5%.

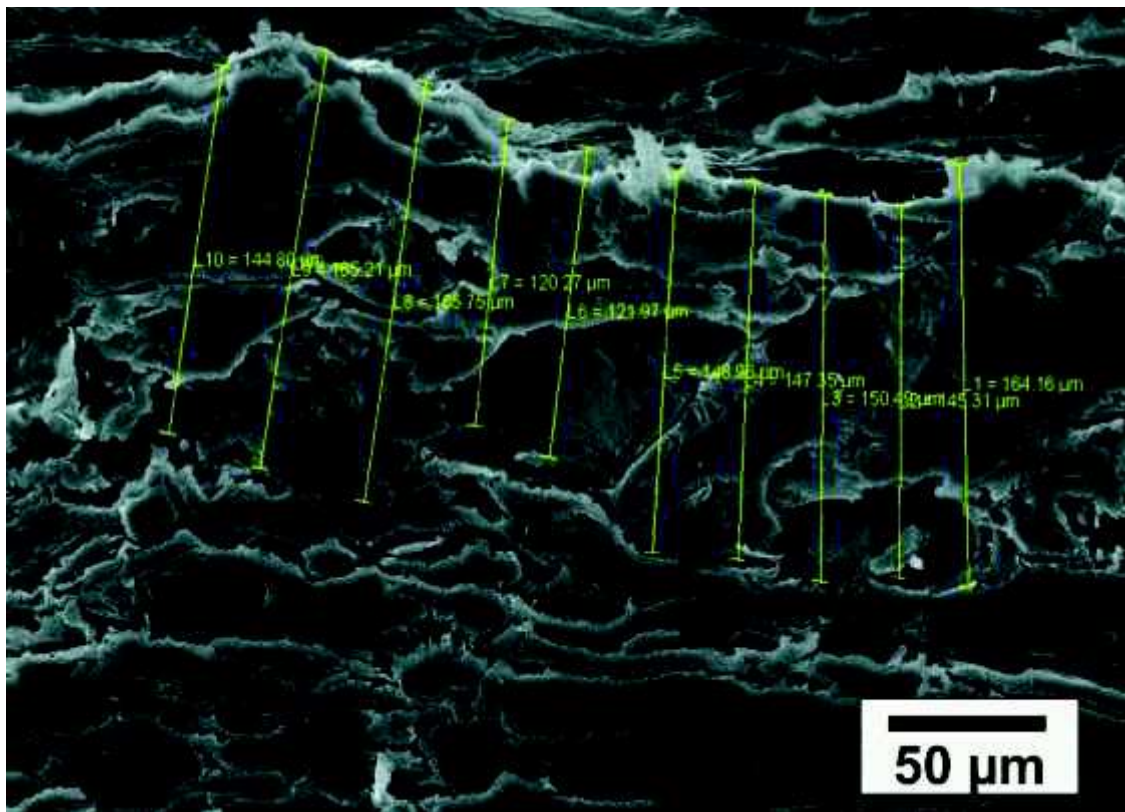


Abbildung 7-28: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD14\_5%. Der berechnete Mittelwert entspricht 147,4 µm.

### 7.2.9 CCWD14\_7%

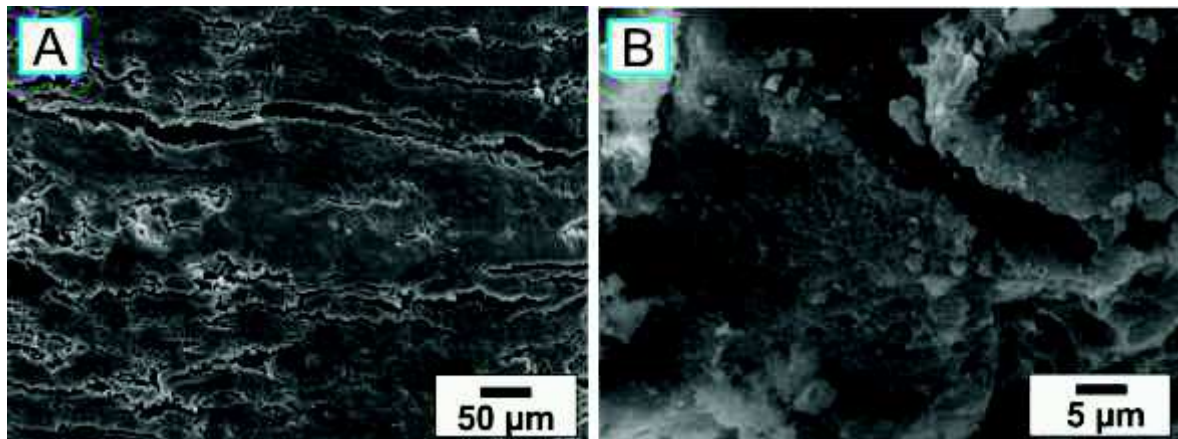


Abbildung 7-29: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD14\_7%.

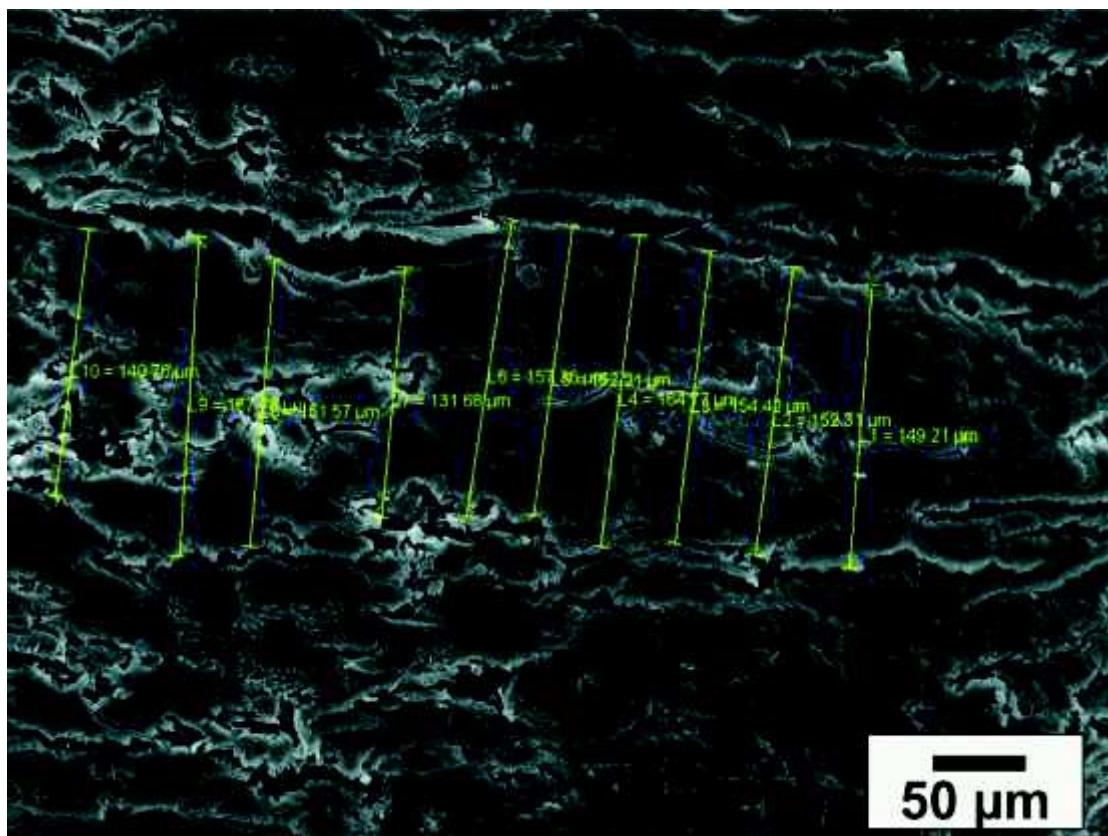


Abbildung 7-30: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD14\_7%. Der berechnete Mittelwert entspricht 153,3 µm.



7.2.10 CCWD14\_10%

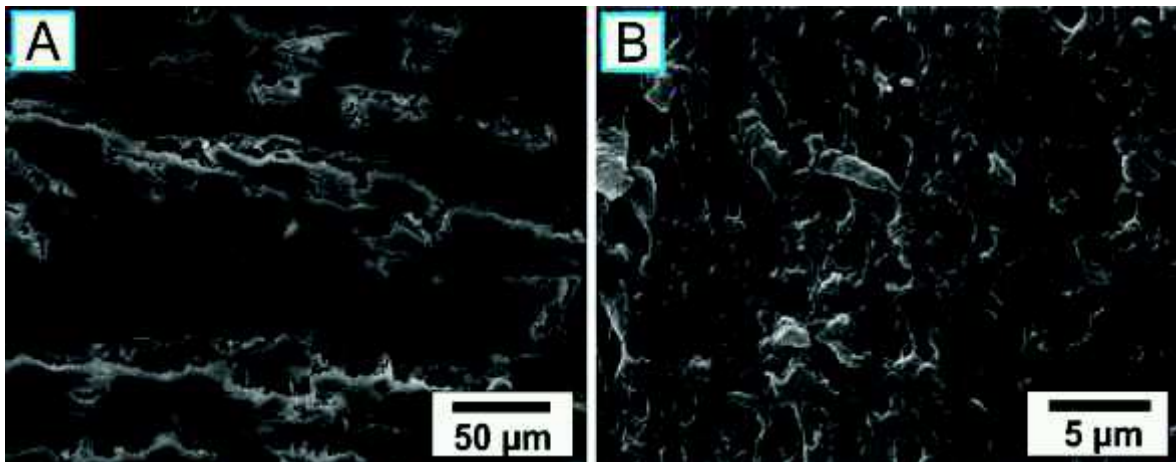


Abbildung 7-31: Querschnitt der Kleberschicht von CCWD14\_10%.

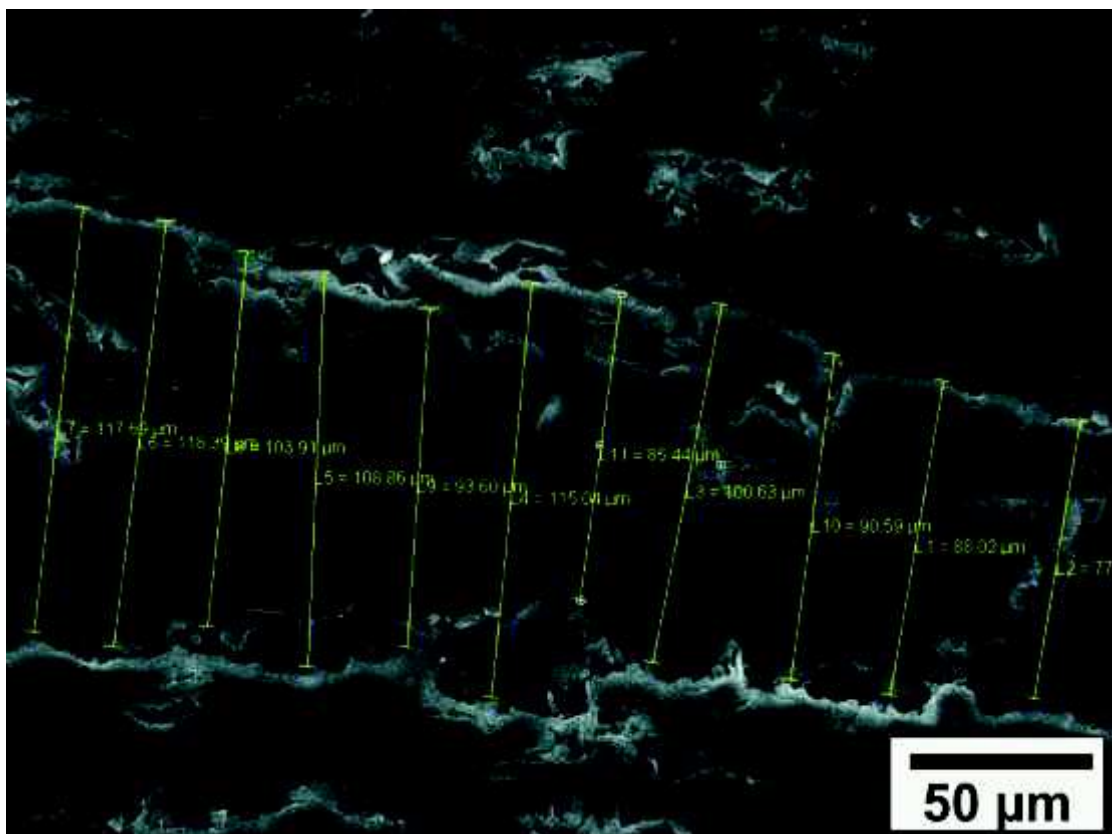
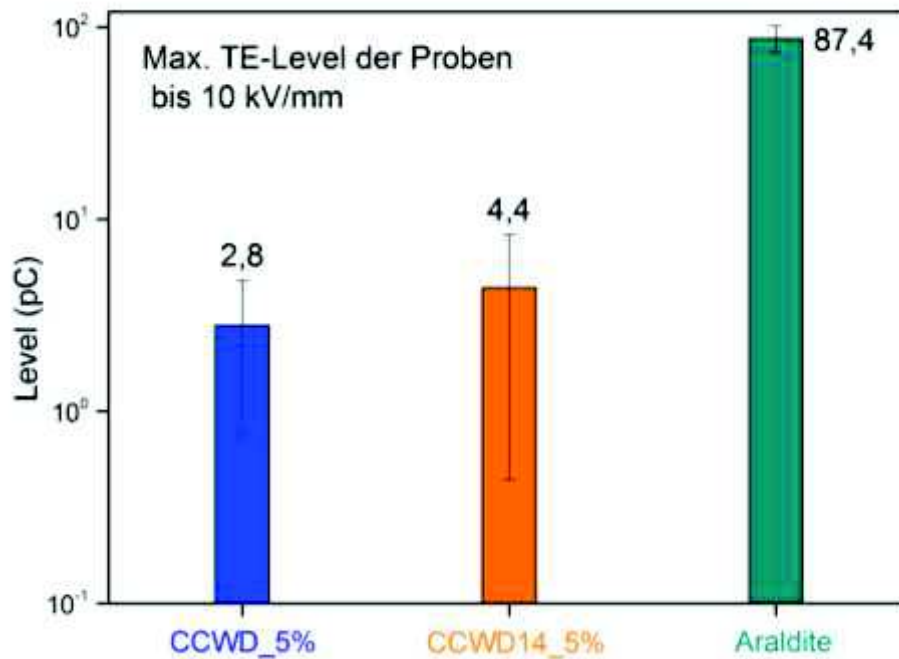
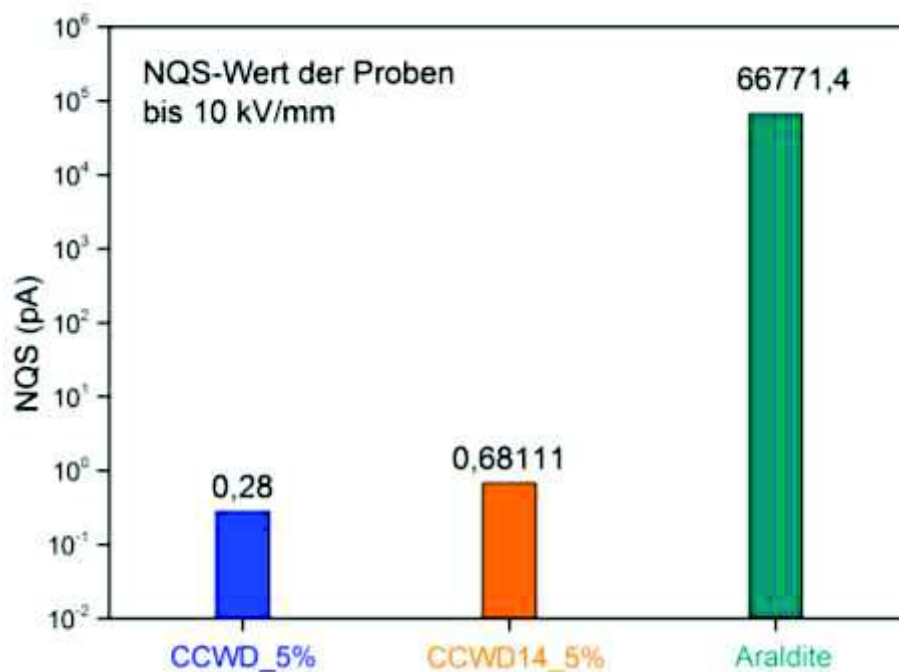


Abbildung 7-32: Abmessungen der Kleberhöhe von CCWD14\_10%. Der berechnete Mittelwert entspricht 100,0 µm.

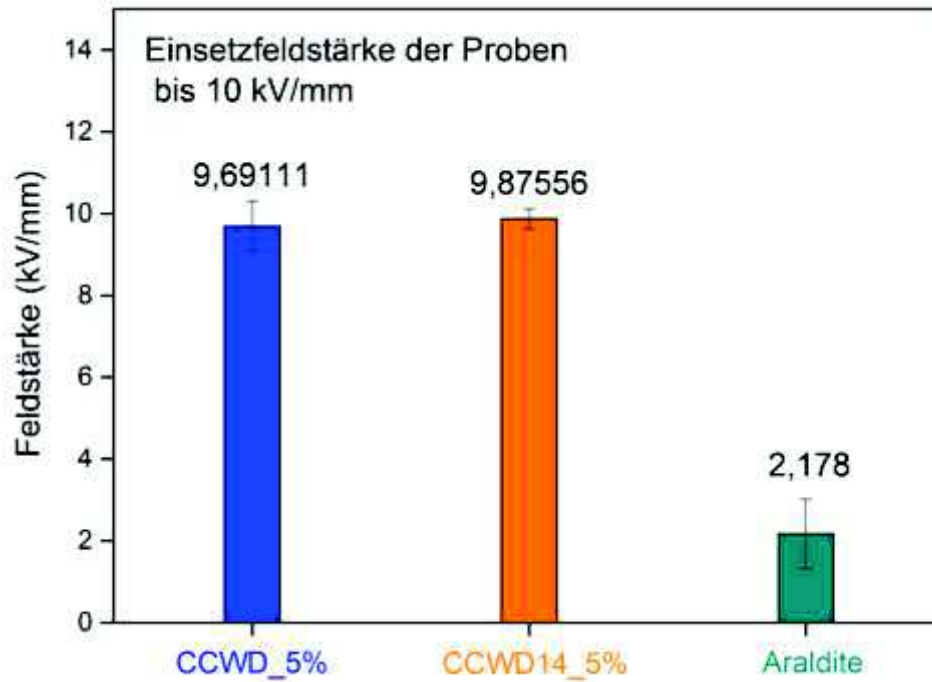
### 7.3 TE-Untersuchungen von Proben mit Doppelverklebungen



**Abbildung 7-33:** Maximale TE-Level von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.



**Abbildung 7-34:** Summierte NQS-Werte von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.



**Abbildung 7-35:** TE-Einsetzfeldstärke von CCWD\_5% und CCWD14\_5% sowie Araldite DBF / HY 956 als Referenzprobe.



## 8 Publikationen

### Publikationen in peer-reviewed Journals

Z. Zhang, H. R. Kricheldorf, C. Friedrich, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36, 262-268.

Z. Zhang, A. Kelly, I. Mühlbacher, F. Stelzer, F. Wiesbrock, *Abstracts of papers / American Chemical Society. 251st ACS National Meeting & Exposition*, San Diego, CA, **2016**, COLL-160

Z. Zhang, A. Moser, M. Feuchter, F. Stelzer, F. Wiesbrock, *Abstracts of papers / American Chemical Society. 251st ACS National Meeting & Exposition*, San Diego, CA, **2016**, COLL-445

### Buchkapitel

Z. Zhang, A. Moser, M. Feuchter, B. Wieser, I. Mühlbacher, G. Pinter, F. Wiesbrock, BADGE/Aminhärter-Systeme für die Verklebung von Isolationskompositen. 23. Leobener Kunststoff-Kolloquium: Hocheffiziente Verbundwerkstoffe. Band 04, 2014, S. 207-212.

Z. Zhang, A. Moser, I. Mühlbacher, F. Stelzer, G. Pukel, R. Schwarz, F. Wiesbrock, Model Study of BADGE-Based Epoxy Resin Adhesives. Danube Vltava Sava Polymer Meeting - DVSPM, 1 Aufl., 2015, S. 60-60.

Z. Zhang, C. Müller, A. Moser, M. Feuchter, I. Mühlbacher, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Epoxidharze als Adhäsive im Transformatorenbau. G. Pinter, & G. Pilz (Hrsg.), Schriftenreihe Kunststofftechnik Leoben: 25. Leobener Kunststoffkolloquium. Band 06, 2016, S. 207-208.

## Vorträge

Z. Zhang, A. Moser, I. Mühlbacher, F. Stelzer, G. Pukel, R. Schwarz, F. Wiesbrock, Model study of BADGE-based epoxy resin adhesives. Danube Vltava Sava Polymer Meeting - DVSPM 2015, Gmunden am: 11.05.2015.

Z. Zhang, I. Mühlbacher, A. Moser, M. Feuchter, R. Schwarz, G. Pukel, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Model study of BADGE-based epoxy resin adhesives. Chemistry and Technology of Materials, Graz am: 08.06.2015.

Z. Zhang, A. Moser, M. Feuchter, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Curing behavior & surface characterization of BADGE-based epoxy resins. 251st ACS National Meeting & Exposition, San Diego am: 13.03.2016.

Z. Zhang, A. Moser, M. Feuchter, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Curing behavior & surface characterization of BADGE-based epoxy resins. Doc Days 2016, Graz am: 05.04.2016.

## Poster Präsentationen

Z. Zhang, A. Moser, M. Feuchter, B. Wieser, I. Mühlbacher, G. Pinter, R. Schwarz, G. Pukel, F. Wiesbrock, BADGE/Aminhärter-Systeme für die Verklebung von Isolationskompositen. 23. Leobener Kunststoff-Kolloquium: Hocheffiziente Verbundwerkstoffe, Leoben am: 13.11.2014.

Z. Zhang, C. Müller, A. Moser, M. Feuchter, F. Stelzer, H. M. Muhr, U. Schichler, R. Schwarz, G. Pukel, F. Wiesbrock, Epoxidharze als Adhäsive im Transformatorenbau. Kunststofftechnik Leoben: 25. Leobener Kunststoffkolloquium, Leoben am: 14.04.2015.

Z. Zhang, I. Mühlbacher, A. Moser, M. Feuchter, G. Pukel, R. Schwarz, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Combined Approach to the Study of BADGE-based Epoxy Curing, Doc Days 2015, Graz am: 22.04.2015.

Z. Zhang, A. Kelly, I. Mühlbacher, F. Stelzer, F. Wiesbrock, 2016, Zeta potential measurements for the characterization of polymer surfaces with varying amide/amine contents, ACS Spring Meeting 2016 San Diego, San Diego am: 13.03.2016.

C. Müller, Z. Zhang, A. Moser, M. Feuchter, I. Mühlbacher, F. Stelzer, R. Schwarz, G. Pukel, F. Wiesbrock, H. M. Muhr, U. Schichler, Epoxidkleber im Leistungstransformator. Siemens CKI Conference, Graz am: 19.05.2016.

## 9 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Vernetzungsgrad
°C	Grad Celsius
$\zeta$	Zeta-Potential
AC	Alternative Current
AG	Aktiengesellschaft
BADGE	Bisphenol-A-Diglycidylether
BFDGE	Bisphenol-F-Diglycidylether
CCN	Casein-Calciumhydroxid-Natriumhydroxid-Klebstoff
CCW	Casein-Calciumhydroxid-Wasserglas-Klebstoff
CCWD	CCW-Klebstoff mit Disperal
CCWD14	CCW-Klebstoff mit Disperal HP 14
CCWK	Casein-Calciumhydroxid-Wasserglas-Kupferchlorid-Klebstoff
DETA	Diethylentriamin
DFT-MD	Moleculardynamic Simulations based on Density-Functional Theory
DSC	Differential Scanning Calorimetry
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h	Stunde
IEP	Isoelektrischer Punkt
IPD	Isophorondiamin
K	Kelvin

kJ/mol	Kilojoule pro Mol
2K-Klebstoff	Zweikomponenten-Klebstoff
K/min	Kelvin pro Minute
kV	Kilovolt
m	Meter
min	Minute
mm	Milimeter
MPa	Megapascal
Mrd.	Milliarde
nN	Nanonewton
pA	Pikoampere
pC	Pikocoulomb
PP	Polypropylen
PVAc	Polyvinylacetat
SEM	Scanning Electron Microscope
TE	Teilentladung
TEM	Transmission Electron Microscope
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TETA	Triethylentetramin
USD	US-Dollar
UV	Ultraviolett
V	Volt
VOC	Volatile Organic Compound

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1832**, 122, 125–162.
- [2] F. Bedell, *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* **1942**, 61, 864–868.
- [3] William Stanley, Patent: US349611, **1886**.
- [4] C. Krause, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2012**, 19, 1941–1947.
- [5] K. R. Edwards, *Transformers*, American Technical Publishers, Homewood, Ill. **1996**.
- [6] G.J. Pukel. Dissertation, *Elektrische Festigkeit von Isolieröl*, Technische Universität Graz **2008**.
- [7] A.M. Nagel. Dissertation, *Erzeugung hochfrequenter Hochspannung zur Untersuchung des dielektrischen Verhaltens von Isolierstoffen*, Universität Karlsruhe **2008**.
- [8] Accessed 29.08.16, <http://weidmann-electrical.com/de/mittels-heisspresse-getrocknetes-board.html>.
- [9] P. Mertens, *Pressspanplatten als Isoliermaterial an der Wicklung eines Leistungstransformators*. Accessed 29.08.16, <https://de.wikipedia.org/wiki/Pressspan>.
- [10] K. Kendall, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1973**, 6, 1782–1787.
- [11] J. N. Israelachvili (Ed.), *Intermolecular and surface forces*. 3. ed., Academic Press, Burlington, MA **2011**.
- [12] W. Brockmann, P. L. Gei, J. Klingens, B. Schröder **2008**.
- [13] K. Autumn, *MRS Bull.* **2007**, 32, 473–478.
- [14] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, R. J. Full, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99, 12252–12256.
- [15] Y. Tian, N. Pesika, H. Zeng, K. Rosenberg, B. Zhao, P. McGuiggan, K. Autumn, J. Israelachvili, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, 19320–19325.
- [16] G. Huber, S. N. Gorb, R. Spolenak, E. Arzt, *Biology letters* **2005**, 1, 2–4.
- [17] L. F. Boesel, C. Greiner, E. Arzt, A. del Campo, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2010**, 22, 2125–2137.
- [18] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Y. Shapoval, *Nature materials* **2003**, 2, 461–463.

- [19] C. Greiner, A. D. Campo, E. Arzt, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 3495–3502.
- [20] L. Qu, L. Dai, M. Stone, Z. Xia, Z. L. Wang, *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *322*, 238–242.
- [21] G. W. Ho, J. P. Matinlinna, *Silicon* **2011**, *3*, 109–115.
- [22] M. Özcan, *The Journal of Prosthetic Dentistry* **2002**, *87*, 469–472.
- [23] W. Ni, S. Wu, Q. Ren, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *214*, 272–277.
- [24] J. Zou, S. M. Kauzlarich, *J Clust Sci* **2008**, *19*, 341–355.
- [25] R. W. Messler, *Joining of materials and structures: From pragmatic process to enabling technology*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam **2004**.
- [26] S. N. Gorb, V. L. Popov, *Probabilistic fasteners with parabolic elements: biological system, artificial model and theoretical considerations* **2002**.
- [27] X. Jin, J. Strueben, L. Heepe, A. Kovalev, Y. K. Mishra, R. Adelung, S. N. Gorb, A. Staubitz, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 5676–5680.
- [28] J. G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 565.
- [29] D. R. Wright, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, *13*, 1910.
- [30] V. L. Popov, *Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*. 1, Springer Berlin, Berlin **2010**.
- [31] PC/BPA-group PlasticsEurope, *Bisphenol-A in Epoxy Resins*. Accessed 08.03.16, [www.bisphenol-a-europe.org](http://www.bisphenol-a-europe.org).
- [32] P. Schlack, Patent: DE 000000676117, **1934**.
- [33] P. Castan, Patent: CH 211116, **1948**.
- [34] S. Greenlee, Patent: US 2456408, **1943**.
- [35] S. M. J. Muskopf, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th, completely rev. ed., Wiley-VCH, Weinheim **1987**.
- [36] I. Hamerton, *Recent Developments in Epoxy Resins*, iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury **1996**.
- [37] Acmite Market Intelligence, *Global Epoxy Resin Market* **2014**.
- [38] H.-G. Elias, *Makromolekule: Band 3 ; Industrielle Polymere und Synthesen*, Wiley-VCH, Hoboken **2009**.
- [39] H. Q. Pham, M. J. Marks, *Epoxy Resins: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [40] N. Hata, J. Kumanotani, *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 3545–3547.
- [41] L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 86–93.



- [42] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte ; mit zahlreichen Tabellen*. 5. Aufl., Hanser, München **1989**.
- [43] R. J. Morgan, *Macromolecular Symposia* **1987**, 72, 1–43.
- [44] A. N. Mauri, N. Galego, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *Macromolecules* **1997**, 30, 1616–1620.
- [45] G. L. Shoaf, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33, 1788–1796.
- [46] K. D. Weiss, *Progress in Polymer Science* **1997**, 22, 203–245.
- [47] W. N. Eigel, J. E. Butler, C. A. Ernstrom, H. M. Farrell, V. R. Harwalkar, R. Jenness, R. M. Whitney, *Journal of Dairy Science* **1984**, 67, 1599–1631.
- [48] H. W. Modler, *Journal of Dairy Science* **1985**, 68, 2195–2205.
- [49] V. A. Vaclavik, E. W. Christian, *Essentials of food science*. 3. ed., Springer, New York, NY **2008**.
- [50] P. F. Fox, T. Uniacke-Lowe, P. L. H. McSweeney, J. A. O'Mahony, *Dairy Chemistry and Biochemistry*, Springer International Publishing, Cham **2015**.
- [51] N. P. Wong, R. Jenness, M. Keeney, E. H. Marth (Eds.), *Fundamentals of Dairy Chemistry*. Third Edition, Springer US, Boston, MA **1995**.
- [52] J. R. Whitaker, S. R. Tannenbaum (Eds.), *Food proteins: [symposium]*, AVI Publ. Co, Westport, Conn. **1977**.
- [53] D. G. Dalgleish, *Soft Matter* **2011**, 7, 2265–2272.
- [54] D. G. Dalgleish, P. A. Spagnuolo, H. Douglas Goff, *International Dairy Journal* **2004**, 14, 1025–1031.
- [55] A. O. Karlsson, R. Ipsen, Y. Ardö, *LWT - Food Science and Technology* **2007**, 40, 1102–1107.
- [56] R. P. Williams, L. D'Ath, B. Zisu (Eds.), *Role of protein aggregation in heat-induced heat stability during milk powder manufacture* **2008**.
- [57] V. Raikos, *Food Hydrocolloids* **2010**, 24, 259–265.
- [58] R. Gebhardt, W. Doster, J. Friedrich, U. Kulozik, *European biophysics journal EBJ* **2006**, 35, 503–509.
- [59] A. J. R. Law, J. Leaver, X. Felipe, V. Ferragut, R. Pla, B. Guamis, *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 2523–2530.
- [60] T. C. A. McGann, P. F. Fox, *J. Dairy Res.* **1974**, 41, 45.
- [61] J. E. O'Connell, A. L. Kelly, M. A. E. Auty, P. F. Fox, K. G. de Kruif, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 4420–4423.
- [62] J. E. O'Connell, P. F. Fox, *Journal of Dairy Science* **2000**, 83, 378–386.

- [63] T. Huppertz, B. Vaia, M. A. Smiddy, *The Journal of dairy research* **2008**, *75*, 44–47.
- [64] S. Ahmad, M. Piot, F. Rousseau, J. F. Grongnet, F. Gaucheron, *Dairy Sci. Technol.* **2009**, *89*, 387–403.
- [65] Y. Liu, R. Guo, *Biophysical chemistry* **2008**, *136*, 67–73.
- [66] B. Vaia, M. A. Smiddy, A. L. Kelly, T. Huppertz, *Journal of agricultural and food chemistry* **2006**, *54*, 8288–8293.
- [67] C.R. Southward, New Zealand dairy research institute, *Casein products*.
- [68] U.S. Department of Agriculture, *Casein glues: their manufacture, preparation, and application* **1967**.
- [69] C. C. S. Buttermann, Patent: US1456842, **1923**.
- [70] R. Gebhardt, M. Burghammer, C. Riekkel, U. Kulozik, P. Müller-Buschbaum, *Dairy Sci. Technol.* **2010**, *90*, 75–86.
- [71] O. I. Strube, A. A. Rüdiger, W. Bremser, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2015**, *63*, 9–13.
- [72] W. Huang, X. Sun, *J Amer Oil Chem Soc* **2000**, *77*, 101–104.
- [73] Y. Liu, K. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 739–742.
- [74] S. Köppen, O. Bronkalla, W. Langel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13600–13606.
- [75] L. Ojamae, C. Aulin, H. Pedersen, P.-O. Kall, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *296*, 71–78.
- [76] R. Tonner, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2010**, *11*, 1053–1061.
- [77] A. Rimola, M. Sodupe, S. Tosoni, B. Civalleri, P. Ugliengo, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 6593–6604.
- [78] A. Rimola, S. Tosoni, M. Sodupe, P. Ugliengo, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2006**, *7*, 157–163.
- [79] C. Lomenech, G. Bery, D. Costa, L. Stievano, J. F. Lambert, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2005**, *6*, 1061–1070.
- [80] C. Arrouvel, B. Diawara, D. Costa, P. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18164–18173.
- [81] Y. K. Gao, F. Traeger, O. Shekhah, H. Idriss, C. Woll, *Journal of colloid and interface science* **2009**, *338*, 16–21.
- [82] S. Irrera, D. Costa, P. Marcus, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *903*, 49–58.

- [83] S. Irrera, D. Costa, K. Ogle, P. Marcus, *Superlattices and Microstructures* **2009**, *46*, 19–24.
- [84] N. Almora-Barrios, K. F. Austen, N. H. de Leeuw, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, *25*, 5018–5025.
- [85] A. Rimola, M. Aschi, R. Orlando, P. Ugliengo, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10899–10910.
- [86] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chemical reviews* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [87] D. Costa, P. Marcus.
- [88] W. Langel, L. Menken, *Surface Science* **2003**, *538*, 1–9.
- [89] A. Motta, M.-P. Gaigeot, D. Costa, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12514–12524.
- [90] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *159*, 32–40.
- [91] M. Nguefack, A. F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4279–4289.
- [92] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg **2014**.
- [93] G. Albert, M. Kamps, K. Noweck, A. Reichenauer, E. Scherf and U. Ziegler, Patent: EP 0111115, **1984**.
- [94] SASOL. Accessed 23.08.16, [www.sasolnorthamerica.com/products/Alumina](http://www.sasolnorthamerica.com/products/Alumina).
- [95] N. Shahid, R. G. Villate, A. R. Barron, *Composites Science and Technology* **2005**, *65*, 2250–2258.
- [96] R. Xalter, T. S. Halbach, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 145–150.
- [97] Accessed 24.08.16, [de.wikipedia.org/wiki/Spannungsdurchschlag](http://de.wikipedia.org/wiki/Spannungsdurchschlag).
- [98] M. G. Danikas, *IEEE Trans. Elect. Insul.* **1993**, *28*, 1075–1081.
- [99] Faruku, *TE-Entstehung*. Accessed 25.08.16, [commons.wikimedia.org/wiki/File:TE-Entstehung.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:TE-Entstehung.jpg).
- [100] P. Morshuis, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2005**, *12*, 905–913.
- [101] A. Küchler., *Hochspannungstechnik: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. 3. Aufl., Springer-Verlag, s.l. **2009**.
- [102] W. Böning, *Archiv f. Elektrotechnik* **1963**, *48*, 7–22.
- [103] P. Degn. Dissertation, *Partial Discharges in Solid Dielectrics*, Technical University of Denmark **1971**.
- [104] F.H. Kreuger, Cigre, *Detection of internal discharges, particular in high voltage cables*. **1958**.

- [105] J. H. Carpenter, J. S. Kresge, C. B. Musick, *IEEE Trans. Power Appar. Syst.* **1965**, *84*, 647–651.
- [106] R. Harrold, *IEEE Trans. Elect. Insul.* **1975**, *EI-10*, 109–112.
- [107] H. Z. H. Schultz, *Elektrizitätswirtschaft* **1980**, *19*.
- [108] C. Rodehed, A. Gustafsson, U. W. Gedde, *IEEE Trans. Elect. Insul.* **1990**, *25*, 1066–1076.
- [109] M. Wu, H. Cao, J. Cao, H.-L. Nguyen, J. B. Gomes, S. P. Krishnaswamy, *IEEE Electr. Insul. Mag.* **2015**, *31*, 22–35.
- [110] A. J. Schwab, *Hochspannungsmesstechnik*, Springer, Dordrecht **2011**.
- [111] *High-voltage test techniques - Partial discharge measurements*. IEC 60270.
- [112] A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Journal of colloid and interface science* **2007**, *309*, 194–224.
- [113] F.F. Reuss, *Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou* **1809**, *2*, 327–337.
- [114] G. Quincke, *Ann. Phys. Chem.* **1861**, *189*, 513–598.
- [115] H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.* **1879**, *243*, 337–382.
- [116] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457–468.
- [117] D. L. Chapman, *Philosophical Magazine Series 6* **1913**, *25*, 475–481.
- [118] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508–516.
- [119] J. Lyklema, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 5027–5034.
- [120] T. Luxbacher, Anton Paar GmbH, *The ZETA Guide: Principles of the streaming potential technique* **2014**.
- [121] H.-J. Jacobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann, *tm - Technisches Messen* **1996**, *63*.
- [122] R. Zimmermann, S. Dukhin, C. Werner, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8544–8549.
- [123] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. 3. print, Academic Pr, London **1988**.
- [124] K. Biederbick, *Kunststoffe*. unveränd. Nachdr. d. 4., neubearb. u. erw. Aufl. 1977, Vogel, Würzburg **1983**.
- [125] W. Qiao, H. Bao, X. Li, S. Jin, Z. Gu, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2014**, *48*, 159–163.
- [126] C. Z., A. W., H. A., K. A., *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2013**, *40*, 210–214.

- [127] M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, Y. Sekiguchi, C. Sato, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2015**, *59*, 7–13.
- [128] J. Heon Kwon, S.-H. Lee, N. Ayrilmis, T. Hyung Han, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2015**, *60*, 88–91.
- [129] S. Veigel, J. Rathke, M. Weigl, W. Gindl-Altmutter, *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1–8.
- [130] M. B. Saeed, M.-S. Zhan, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2007**, *27*, 306–318.
- [131] M. B. Saeed, M.-S. Zhan, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2007**, *27*, 319–329.
- [132] S. Khan, N. M. Ranjha, *Polym. Bull.* **2014**, *71*, 2133–2158.
- [133] V. Schenk, E. Rossegger, C. Ebner, F. Bangerl, K. Reichmann, B. Hoffmann, M. Höpfner, F. Wiesbrock, *Polymers* **2014**, *6*, 264–279.
- [134] S. Vural, K. B. Dikovics, D. M. Kalyon, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3870.
- [135] F. Bignotti, F. Lebon, I. Peroni, *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 1996–2006.
- [136] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 40–52.
- [137] J. T. Klopogge, H. D. Ruan, R. L. Frost, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 1121-1129.
- [138] E. LODDING, *Thermal Analysis*, Vol. 2 (Eds.: R. F. Schwenker, P. D. Gran), Academic Press, New York, **1969**.
- [139] G. Ervin, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 103-108.
- [140] D. Lu, Y. Zheng, A. Penirschke, A. Wiens, W. Hu, R. Jakoby, *Microwave Conference (EuMC)*, **2014**, *44*, 163-166.
- [141] B. George, T. Bretterklieber, M. Neumayer and H. Zangl, *Sensors, IEEE* **2010**, 201-204.
- [142] P. V. Notingher, C. Stancu, I. Enescu, A. Enescu, *Materiale Plastice*, **2010**, *47*, 394.
- [143] P.V. Notingher, *Materiale Pentru Electrotehnică: Proprietăți Tehnice Utilizări* (2), Editura Politehnica Press: Bucharest, Romanian, **2005**, 140.
- [144] K. Lipovsky, *COMPOSITES 2006 Convention and Trade Show*, **2006**, 1-8.
- [145] R. Krishna, A. Revathi, S. Srihari, R. Rao, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2010**, *29*, 325-330.
- [146] C. A. I. Mazali, M. I. Felisberti, *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 2222 – 2233.

[147] M. S. Soh, A. U. J. Yap, *Journal of Dentistry* **2004**, 32, 321-326.

[148] A. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, 2nd edition, Technology Press, Artech House, Boston, **1995**.