

**Synthese von modifizierten Epoxidharzsystemen  
über intermediär gebildete spirocyclische Verbindungen**

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Diplom-Chemikerin Elvira Kahlert

geb. am 06. November 1970 in Querfurt

Gutachterin bzw. Gutachter:

1. Prof. Dr. M. Fedtke
2. Prof. Dr. G. Müller
3. Prof. Dr. E. Klemm

Halle (Saale), 25.08.1999

## Abkürzungsverzeichnis

2,4,6-DMP	2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol
2D-Chromatographie	Zweidimensionale Chromatographie
AcN	Acetonitril
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
BF <sub>3</sub>	Bortrifluorid
BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	Bortrifluorid-Etherat
BF <sub>3</sub> EtA	Bortrifluorid-Ethylamin-Komplex
BF <sub>3</sub> MA	Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex
BL	γ-Butyrolacton
CL	ε-Caprolacton
DDGE	Diandiglycidether
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ELSD	Evaporative Light Scattering Detektor (Lichtstredetektor)
FTIR	Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Hochdruckflüssigkeitschromatographie)
MeOH	Methanol
MM	Molmasse
MMV	Molmassenverteilung
MV	Massenverlust
NELC	Nichtausschlußchromatographie
o-Ps	ortho-Positronium
PCL	Polycaprolacton
PGE	Phenylglycidether
PMD	4-Phenoxymethyl-1,3-dioxolan-2-on
PMS	2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan
PS	Polystyrol
RI	Brechungsindex
RPC	Reversed Phase Chromatography (Umkehrphasenchromatographie)
SLPM	Square Liter Per Minute
SOC	Spiroorthocarbonat
SOE	Spiroorthoester
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMD	4-o-Tolyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett

## Inhaltsverzeichnis

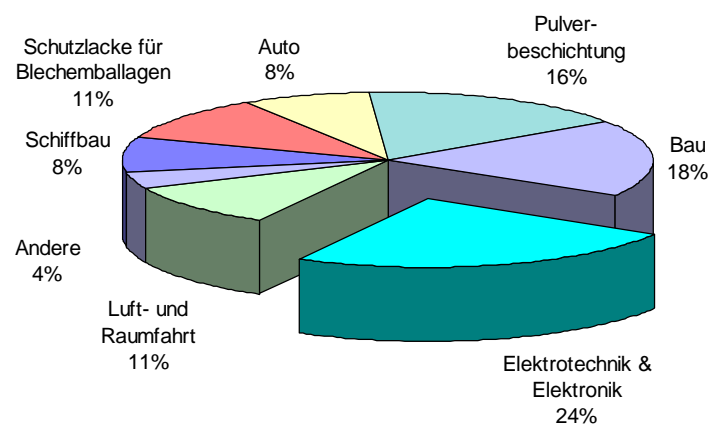
	Abkürzungsverzeichnis	
1	Einleitung und allgemeine Zielstellung	1
1.1	Literaturübersicht	4
2	Erste Ergebnisse und Fokussierung der Zielstellung	13
3	Modelluntersuchungen an monofunktionellen Glycidylethern	15
3.1	Herstellung der Spiroorthoester 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan und 2-Methyl-phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan	15
3.2	Mögliche Reaktionen	17
3.3	Chromatographische Analysenmethoden	22
3.3.1	GPC mit multipler Detektion	22
3.3.2	Zweidimensionale Flüssigkeitschromatographie	23
3.4	Untersuchungen zur Selektivität verschiedener Katalysatoren für die Modifizierung von Glycidylethern über spirocyclische Strukturen	26
3.4.1	Bortrifluorid-Etherat	26
3.4.2	Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex	33
3.4.3	Bortrifluorid-Monoethylamin	40
3.4.4	2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol	42
3.5	Schlußfolgerungen	44
4	Untersuchungen an vernetzenden Systemen	45
4.1	Herstellung von 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxy-phenyl)-propan	45
4.2	Mögliche Reaktionen	45
4.3	Untersuchungen zur Selektivität verschiedener Katalysatoren für die Modifizierung von Epoxidharznetzwerken über spirocyclische Strukturen	48
4.4	Netzwerke aus Diandiglycidether - Modifizierung mit $\gamma$ -Butyrolacton, $\epsilon$ -Caprolacton und Polycaprolacton	49
4.4.1	Gelzeit	50
4.4.2	FTIR- / Raman-Spektroskopie	52
4.4.3	Elementaranalyse	55
4.4.4	Differentialkalorimetrie	57

4.4.5	Glastemperatur / Dynamisch-Mechanische Analyse	62
4.4.6	Thermogravimetrische Analyse	64
4.4.7	Dichte	65
4.4.8	Hohlraumvolumen / Netzwerkdicke	67
4.4.9	Härtemessung	72
4.4.10	Raster-Kraft-Mikroskopie	75
4.4.11	Festigkeits- und Deformationsverhalten	78
4.5	Schlußfolgerungen	82
5	Zusammenfassung	84
6	Experimenteller Teil	88
6.1	Herstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe	88
6.1.1	Allgemeines	88
6.1.2	Reinigung des Diandiglycidethers	88
6.1.3	Herstellung des 4-Phenoxymethyl-1,3-dioxolan-2-on	88
6.1.4	Herstellung des 4-o-Tolyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on	89
6.1.5	Herstellung des Bisphenol A-bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methyl]ether	90
6.1.6	Herstellung des 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan	91
6.1.7	Herstellung des 2-Methyl-phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan	94
6.1.8	Herstellung des 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methyloxy-phenyl)-propan	96
6.1.9	Herstellung des Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplexes	101
6.1.10	Weitere Ausgangsstoffe	101
6.1.11	Herstellung der Probekörper	102
6.2	Analysenmethoden	103
6.2.1	Hochdruckflüssigkeitschromatographie	103
6.2.2	Gelpermeationschromatographie	104
6.2.3	HPLC/GPC-Kopplung (offline)	104
6.2.4	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	105
6.2.5	RAMAN-Spektroskopie	105
6.2.6	Kern-Resonanz-Spektroskopie	105
6.2.7	Massenspektrometrie	106
6.3	Bestimmung physikalischer und Werkstoffeigenschaften	106
6.3.1	Gelpunktbestimmung	106

6.3.2	Dichtebestimmung	106
6.3.3	Positronenlebensdauerspektroskopie	106
6.3.4	Raster-Kraftmikroskopie	107
6.3.5	Differentialkalorimetrie	107
6.3.6	Dynamisch mechanische Analyse	107
6.3.7	Thermogravimetrie	107
6.3.8	Zugversuch	108
6.3.9	Mikrohärtemessung	108
	Literaturverzeichnis	109
	Anhang	

## 1 Einleitung und allgemeine Zielstellung

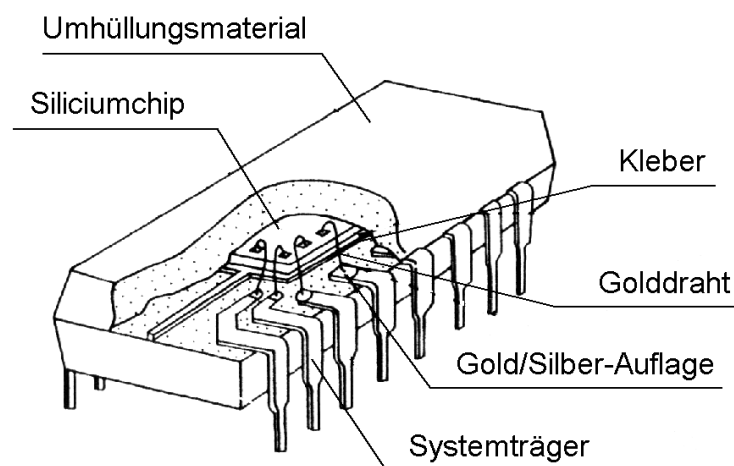
Epoxidharze gehören zu den herausragenden Erfolgsgeschichten in der Kunststoffindustrie. Seit ihrer Einführung vor über vierzig Jahren hat sich diese Familie von Kunstharzen zu einem der vielseitigsten Hochleistungswerkstoffe entwickelt. Ihre Anwendung erstreckt sich von Haushaltsgeräten bis Großanlagen, von Industrietextilien bis Satelliten und von Innenlackierungen von Nahrungsmittel- und Getränkedosen bis zum Korrosionsschutz im Bauwesen und im Automobilbau (Abb. 1). Selbst der Sport- und Freizeitsektor wurde durch den Einsatz kohle- und glasfaserverstärkter Epoxidharze revolutioniert <sup>1</sup>.



**Abbildung 1** Anwendung von Epoxidharzen

Epoxidharze sind auch die für Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik am häufigsten verwendeten Polymeren. Sie werden beispielsweise als Isolatoren für Stromübertragungsleitungen oder den Bau von Turbinen und Schaltgeräten eingesetzt. Sie besitzen eine gute Kombination von elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie relativ preiswert sind. Am höchsten sind die Ansprüche für ihren Einsatz als Umhüllungsmaterialien für mikroelektronische Bauelemente. Um einen dauerhaften Schutz der empfindlichen Chips vor störenden Einflüssen von Atmosphärien, Staub und Feuchtigkeit zu gewährleisten und um sie

gegenüber mechanischen Beanspruchungen unempfindlicher zu machen, muß das verwendete Material ohne großen Schrumpf polymerisierbar sein und sein thermischer Ausdehnungskoeffizient sollte sich in der gleichen Größenordnung wie der der anderen Chipbestandteile bewegen. Diese Forderungen werden gestellt, um die inneren Spannungen im Bauteil, die zu einem strukturellen Versagen der Polymermatrix führen können, möglichst gering zu halten. Schon kleinste Risse im Polymeren würden unweigerlich durch eindringende Feuchtigkeit zu Korrosionserscheinungen an den Metallteilen und damit zur Zerstörung des Bauteils führen.



**Abbildung 2** Schematischer Aufbau eines Mikrochips <sup>3</sup>

Anhydrid- oder amingehärtete Epoxidharze zeichnen sich gegenüber anderen Polymeren durch einen vergleichsweise geringen Volumenschwund (ca. 5%) während der Härtung aus, der durch den Eintrag mineralischer Füllstoffe noch reduziert werden kann. Dies hat jedoch einen nachteiligen Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften des Epoxids<sup>2</sup>. Die Industrie ist deshalb an einer Weiterentwicklung dieses Materials interessiert. Eine gezielte Modifizierung bekannter Epoxidharzsysteme sollte eine Optimierung des gewünschten Eigenschaftsprofils ergeben.

Eine vielversprechende Möglichkeit der Epoxidharzmodifizierung ist deren Vernetzung mit Hilfe spirocyclischer Verbindungen. Jedoch ist die Herstellung von geeigneten reinen Spiroorthoestern und Spirohärtern sehr zeitaufwendig und damit teuer. Eine Reihe von Nebenreaktionen kann auch die Ausbeute stark verringern. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, durch Auswahl geeigneter Reaktionsbeschleuniger die Bildung der gewünschten Monomeren bzw. deren anschließende Polymerisation selektiv zu katalysieren.

Ziel dieser Arbeit ist es nicht, für den praktischen Einsatz fertig konfektionierte Epoxidharze herzustellen, sondern durch wissenschaftliche Grundlagenforschung die Auswirkungen von molekularen Strukturveränderungen auf die makroskopischen Eigenschaften der Epoxidharznetzwerke zu untersuchen. Dabei sollen durch gezielte Modifizierung bekannter vernetzter Epoxidharze deren Eigenschaften vorteilhaft verändert werden.

Der Lösungsweg führt dabei zunächst in Anlehnung an die Literatur über Untersuchungen an einfachen aber repräsentativen Modellen, die gut mit konventionellen Methoden analysiert werden können. Es sind dabei verschiedene Reaktionsbeschleuniger hinsichtlich ihrer Selektivität zu untersuchen, damit durch das Zurückdrängen von Nebenreaktionen zeit- und kostenintensive Aufarbeitungsprozesse entfallen können.

Diese Ergebnisse sollen dann auf die strukturanalytisch schwer zugänglichen Epoxidharznetzwerke übertragen werden. An vernetzten Epoxiden ist der Einfluß der Art und der Menge des verwendeten Modifikators auf Netzwerkstruktur, thermische, physikalische sowie mechanische Eigenschaften zu untersuchen.



## 1.1 Literaturübersicht

Für die Einkapselung elektronischer Bauelemente finden Polymere aus drei verschiedenen Gruppen Anwendung: Thermoplaste, Thermosets und Silikonharze. Die Auswahl für den speziellen Anwendungszweck wird unter Berücksichtigung der jeweiligen Vor- und Nachteile der Polymeren und des Kosten-Nutzen-Verhältnisses durchgeführt. Ausgewählte Eigenschaften werden in der folgenden Tabelle verglichen.

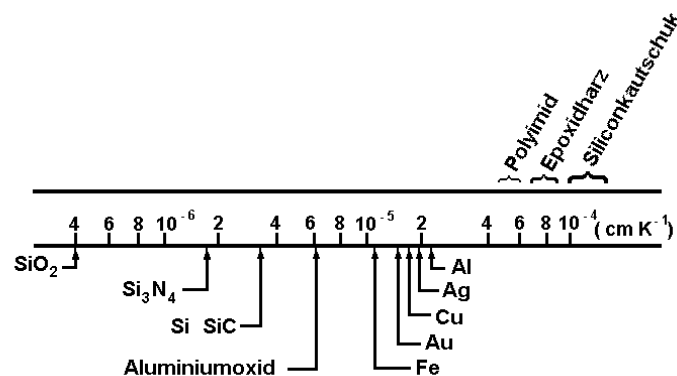
**Tabelle 1** Materialien für die Einkapselung elektronischer Bauelemente<sup>3</sup>

Thermoplaste	Thermosets	Silikonharze
gut verarbeitbar	gut verarbeitbar	aufwendigere Technik bzw. problematische Phasenstabilisierung
bei Arbeitstemperatur oft nicht formbeständig	hohe Hitzebeständigkeit im ausgehärteten Zustand	hohe thermische Beständigkeit
	beständig gegen Feuchte und Hydrolyse	mäßige Beständigkeit gegen stark saure und alkalische Hydrolyse
flexibel	steif, spröde	hohe Flexibilität
	hohe mechanische Festigkeit	geringe mechanische Festigkeit
	gute elektrische Eigenschaften	hervorragende elektrische Eigenschaften
		sehr gute Alterungs- und Witterungsbeständigkeit
		gute Adhäsion zum Chip
preiswert	preiswert	teuer
<i>wenig geeignet</i>	<i>gebräuchlichstes Material</i>	<i>Anwendung beschränkt</i>

Thermoplastische Polymere sind aufgrund ihrer bei Verarbeitungstemperatur niedrigen Viskosität gut formbar, ihrer Schutzfunktion können sie aber durch Glastemperaturen, die in der Nähe der Arbeitstemperatur des Mikrochips liegen, meist nur

ungenügend gerecht werden. Die Siliconharze zeichnen sich durch hohe Flexibilität und gute Adhäsion zum Chip aus. Ihr Einsatz ist jedoch durch ihren höheren Preis auf High-Tech-Anwendungen beschränkt. Die gebräuchlichsten Verkappungsmaterialien sind Thermosets.

Ein kompletter Mikrochip besteht aus den verschiedensten Materialien: Silizium, Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Siliziumverbindungen und polymerer Vergußmasse. Diese besitzen sehr unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, wie aus der Abbildung 3<sup>4</sup> hervorgeht.



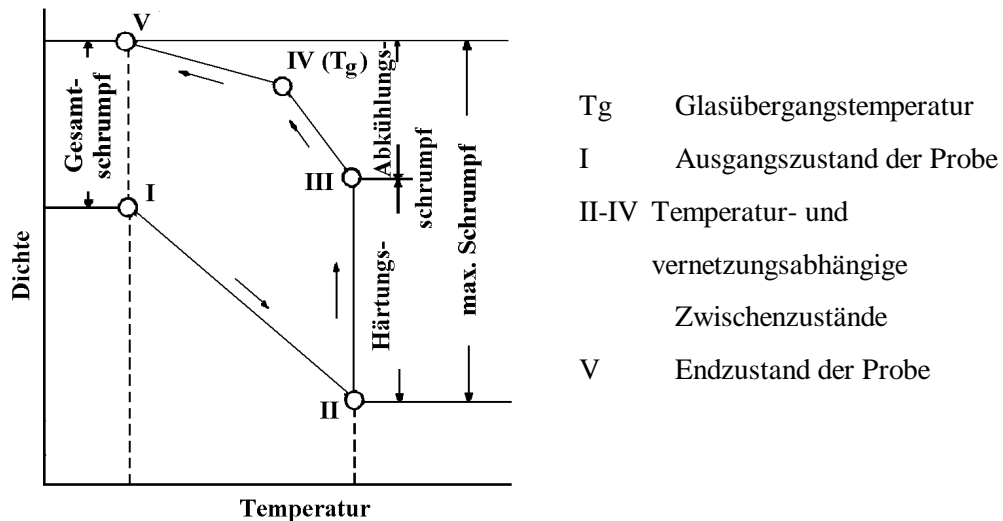
**Abbildung 3** Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Materialien eines Mikrochips

Alle im Bauteil verwendeten Materialien sind direkt miteinander verbunden, die Metallteile durch Lötstellen oder Steckverbindungen, das Harz durch Adhäsion zur Oberfläche anderer Bestandteile. Die auf dem ohmschen Widerstand beruhende Erwärmung der stromdurchflossenen elektronischen Bauelemente und deren anschließende Abkühlung verursachen mechanische Spannungen durch die oben aufgeführten unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Eine weitere Ursache für das Entstehen von Spannungen im polymeren Umhüllungsmaterial des Mikrochips ist die Dichteänderung des Harzes während des Härtingsprozesses. Durch die in Abbildung 4<sup>5</sup> dargestellten Dilatations- und Schrumpfungsvorgänge kann die Adhäsion des Harzes zum Chip beeinträchtigt werden.

Die einerseits durch den Volumenschrumpf des Epoxidharzes und andererseits durch die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien verursachten mechanischen Spannungen innerhalb des Polymeren, die auch als innerer

Streß (internal stress) bezeichnet werden, können nach einiger Zeit Ermüdungserscheinungen im Harz hervorrufen und damit die Bildung von Brüchen und Rissen auslösen, was zur Zerstörung des Chips führt.



**Abbildung 4** Dichteänderung während der Epoxidharzhärtung

Die Verminderung des inneren Stresses in Epoxidharzkörpern ist deshalb ein Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen. Sie kann auf zwei Wegen erreicht werden: durch Beschränkung des Schrumpfes auf ein Minimum und durch Flexibilisierung des an sich harten Harzes. Ein optimales Ergebnis sollte man durch Verknüpfung dieser beiden Wege erreichen.

Die bisher verbreitetste Methode, um den Schrumpf zu verringern, ist der sehr kostengünstige Füllstoffeintrag. Dabei werden dem flüssigen Harz bis zu 70 % Füllstoffe zugesetzt. Diese schränken den Schrumpf bei der Härtung des Harzes durch ihr Eigenvolumen ein, haben jedoch den Nebeneffekt, es zugleich steif und brüchig zu machen. Außerdem kann die Verwendung von Füllstoffen zu einer unerwünschten Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften des Verkapselungsmaterials führen. Weitere Vor- und Nachteile des Füllstoffeintrages sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

**Tabelle 2** Auswirkungen des Füllstoffeintrages<sup>6</sup>

Vorteile	Nachteile
verringerte Herstellungskosten	erhöhtes Gewicht
verringertes Schrumpfen	erhöhte Viskosität
verbesserte Zähigkeit	stärkerer Verschleiß der Produktionsmaschinen
verbesserter Abriebwiderstand	erhöhte dielektrische Konstante
verringerte Wasserabsorption	
erhöhte Hitzebeständigkeit	
verringerte Exothermie	
erhöhte thermische Leitfähigkeit	
verringertes Wärmeausdehnungskoeffizient	

Die Flexibilisierung des Harzes gelingt zum Beispiel durch das Einbringen langkettiger Komponenten, wie durch die Härtung von Epoxiden mit aliphatischen  $\alpha,\omega$ -Diaminen. SHIMBO et al. fanden bei Untersuchungen an Bisphenol-A-Epoxidharzen, die mit aliphatischen Diaminen ( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ ) unterschiedlicher Kettenlänge ( $m = 2, 4, 6$  und  $12$ ) gehärtet wurden, daß eine Steigerung der Kettenlängen zwischen den Vernetzungspunkten bei niedrigerem  $T_g$  und geringerer Konzentration an Netzwerkketten ebenfalls zu einer Streßreduzierung führt<sup>7</sup>.

Eine weitere Möglichkeit flexiblere Harze herzustellen, ist das Einbringen elastischer Komponenten, wie z. B. die Modifizierung mit acrylischen Kern-Schale-Partikeln, die von NAKAMURA et al. vorgeschlagen wurde<sup>8, 9</sup>.

Eine zweiphasige Elastifizierung, die bei Thermoplasten sehr gut funktioniert, ist bei Reaktionsharzen längst nicht so erfolgreich. BLOCK und PYRLIK nennen als entscheidenden Grund, daß für kautschukmodifizierte Polymere eine gewisse Grunddehnung des Matrixmaterials vorausgesetzt wird. Je größer diese Nachgiebigkeit ist, desto bessere Möglichkeiten bestehen für eine wirksame Elastomermodifizierung. Hochvernetzte Reaktionsharze haben hier in der Regel eine wesentlich schlechtere Ausgangsposition als Thermoplaste. Im Unterschied zu den bei Raumtemperatur festen

Thermoplasten bereitet das Einbringen der Kautschukpartikel in die flüssigen Reaktionsharze, deren anschließende Stabilisierung sowie das Erzielen des für die Wirksamkeit der Modifizierung wichtigen festen Verbunds zwischen Kautschukpartikeln und Harzmatrix beträchtliche Schwierigkeiten.

Die bereits vorgeschlagene Erzeugung der elastomeren Phase in situ im Reaktionsharz birgt das Problem in sich, daß im vernetzten Harz noch monomere oder oligomere Bestandteile des Elastomeren eingeschlossen bleiben und dessen Grundeigenschaften in unerwünschter Weise beeinflussen können.

Ein anderer Weg wäre, zuerst eine Elastomerdispersion herzustellen und diese dann mit dem Harz zu vermischen. Die Schwierigkeiten werden hierbei nicht durch monomere Einschlüsse verursacht, sondern sie hängen mit der problematischen Stabilisierung des Systems und der Suche nach einem geeigneten Dispergiermedium zusammen. Außerdem ist diese Variante durch die erforderlichen zwei getrennten Prozeßstufen relativ aufwendig.

Eine Verbesserung der heterogenen Methode wird mit silikonelastomer-modifizierten Harzen angestrebt. Um einen festen Verbund zwischen den Elastomerteilchen und der kontinuierlichen Polymermatrix zu erreichen, muß man funktionalisierte Polysiloxane verwenden. Da diese auf dem Markt recht teuer sind, weicht man auf die Verwendung von Silikonelastomerteilchen, die von einer funktionellen Hülle umgeben sind, aus. Diese Hülle enthält sowohl silikonreaktive, als auch dem jeweiligen Harz angepaßte funktionelle Gruppen.

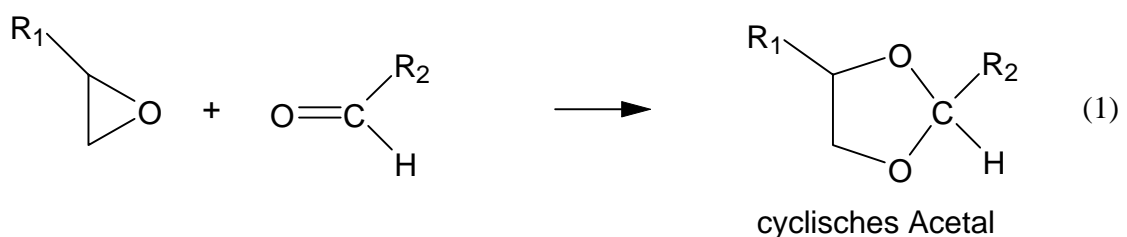
Vorteilhafte Eigenschaften der Polysiloxane sind die hohe thermische Beständigkeit bis zu 300 °C bei Sauerstoffausschluß, eine niedrige Glasübergangstemperatur von etwa -100 °C, hervorragende elektrische Eigenschaften und sehr gute Alterungs- und Witterungsbeständigkeit. Die typischen Nachteile, wie geringe mechanische Festigkeit oder mäßige Stabilität gegen stark saure und alkalische Hydrolyse, dürften kaum eine Rolle spielen, da die Harzmatrix die eingebetteten Silikonteilchen vor Umwelteinflüssen schützt. Das Maximum an Biegefestigkeit wird bei einem silikonmodifizierten, säure-anhydridgehärteten Epoxidharz bei 5 Gew.-% Elastomergehalt erreicht. Dabei liegt der E-Modul bereits rund 30% niedriger als beim unmodifizierten Harz<sup>10</sup>.

Es ist denkbar, daß die Größe der eingebetteten Elastomerdomänen dabei eine Rolle spielt. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Elastomerzusatz den Streß nicht nur durch ein reduziertes Elastizitätsmodul verringert, sondern auch durch den verkleinerten thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Harzblocks und die eingeschränkten Größenänderungen während des Abkühlens von der Reaktions- auf Raumtemperatur. Leider sind diese erfolgreichen Low-Stress-Systeme mit einem hohen Preis verbunden, was ihre Anwendung auf Spezialfälle beschränkt.

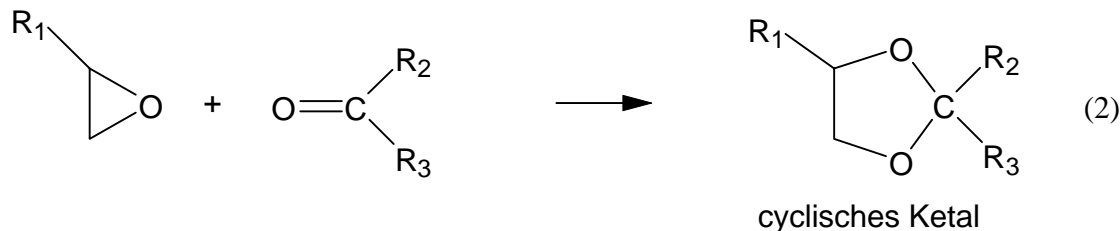
Ein weiteres Beispiel für die Epoxidharzmodifizierung wurde von OCHI et al.<sup>11</sup> beschrieben. Ein Epoxidharz vom Naphthalen-Typ wurde in Gegenwart von Tetrahydrofuran mit einem Sulfoniumsalz als Katalysator unter UV-Bestrahlung gehärtet. Dabei erfolgt eine Öffnung des Furanrings und das THF wird mit dem Harz copolymerisiert. Die Viskosität des Systems mit 10 Masseprozent THF ist um zwei Größenordnungen niedriger als ohne THF. Der Schrumpf und damit der innere Streß werden reduziert. Die erhöhte Zähigkeit und Haftung des Produkts werden mit der Einführung der flexiblen Ketten in das Netzwerk durch die Ringöffnungspolymerisation des THF begründet.

Es lassen sich also auf Epoxidharzbasis Netzwerke herstellen, deren Volumina sich infolge von Ringöffnungsreaktionen während der Härtung nicht verringern. Dieser Effekt wird durch Verwendung chemisch veränderter Epoxide oder besonderer Härter erreicht.

Bereits BERSIN und WILLFANG berichteten im Jahre 1937 über die Bildung cyclischer Acetale aus Epoxiden und Aldehyden in Gegenwart katalytischer Mengen von Ansolvosäuren<sup>12</sup> (siehe Gleichung (1)).



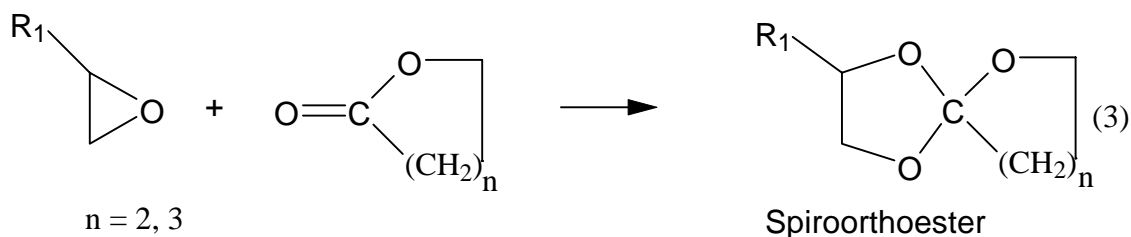
Analog erfolgt die Bildung cyclischer Ketalen aus Epoxiden und Ketonen <sup>13</sup> (siehe Gleichung (2)).



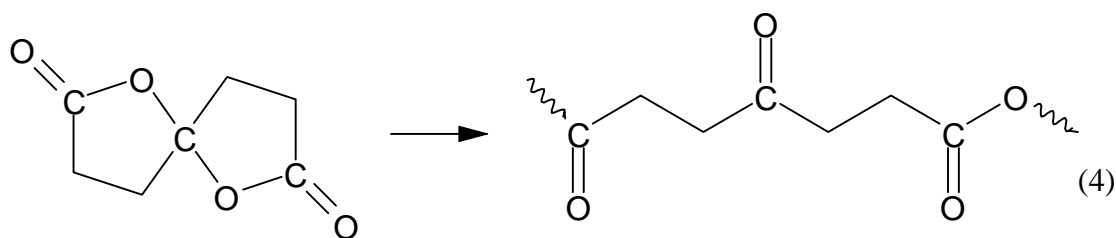
MEERWEIN et al. fanden 1955, daß in Gegenwart katalytischer Mengen von Bortrifluorid eine Addition von Ameisensäureethylester an Ethylenoxid oder Epichlorhydrin stattfindet. Es entsteht ein cyclischer Orthocarbonsäureester <sup>14</sup>.

Im Jahre 1959 führte BODENBRENNER Versuche durch, in denen er Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin und Phenoxypropylenoxid mit fünf- oder sechsgliedrigen Lactonen in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  zu Spiroorthoestern umsetzte <sup>15</sup> (siehe Gleichung (3)).

Er konnte damit die Feststellung von HUISGEN bestätigen, daß gewöhnliche Lactone infolge der erzwungenen cis-Ester-Konfiguration energiereicher und damit reaktionsfreudiger sind als offenkettige Ester, die hauptsächlich in trans-Form vorliegen. Die entstehenden Orthoester besitzen eine spirocyclische Struktur <sup>16</sup>.

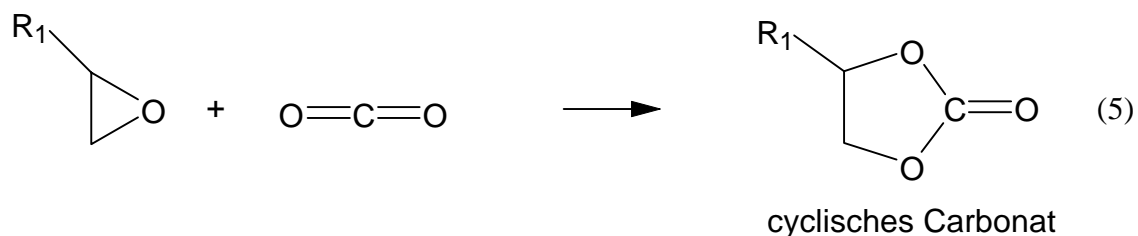


KLAUS und KNOWLES fanden 1966, daß bei der Härtung von Epoxiden mit verschiedenen Anhydriden durch eine Ringöffnungsreaktion die Harze flexibler werden und ein größeres Volumen einnehmen. Ein Beispiel dafür ist die im folgenden dargestellte 4-Ketopimelinsäure, die auch als 1,6-Dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dion (DSND) bezeichnet wird. Gleichung (4) zeigt die Ringöffnungsreaktion des DSND <sup>17</sup>.

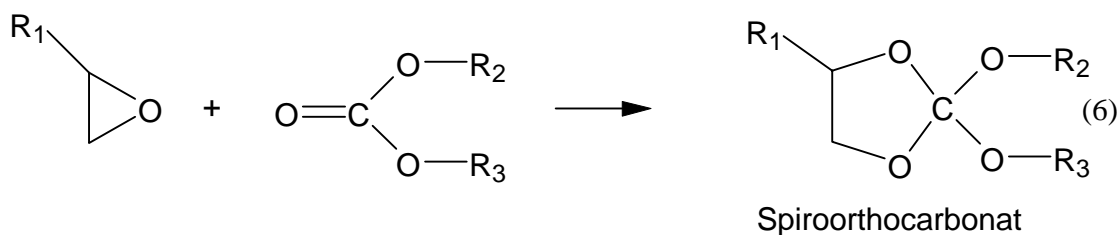


Im Jahre 1972 tauchte erstmals die Bezeichnung “expanding monomers” in der Fachliteratur auf. Der von W. J. BAILEY geprägte Begriff steht für Monomere, die den Schrumpf während der Härtung eliminieren. Seine Veröffentlichungen leiteten eine stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet ein<sup>18</sup>. Es wurden zahlreiche Synthesen für expandierende Monomere entwickelt. Neben den schon erwähnten, auf Epoxiden basierenden Spiroorthoestern wurden noch Bicycloorthoester und Spiroorthocarbonate synthetisiert. Bicyclische Orthoester sind durch Umesterungsreaktionen aus einem Orthoester und einem Triol darstellbar<sup>19</sup>.

Epoxide sind in der Lage, unter dem Einfluß katalytischer Mengen von Kaliumiodid und Triphenylphosphin Kohlendioxid zu addieren<sup>20</sup>.



Die entstehenden cyclischen Carbonate sind geeignete Ausgangsstoffe zur Synthese einer weiteren Gruppe von expandierbaren Monomeren - den Spiroorthocarbonaten (SOC).





Nach der in Gleichung (6) angegebenen Reaktion eines Epoxids mit einem organischen Carbonat konnten Spiroorthocarbonate bisher nur als nicht isolierbare Zwischenprodukte hergestellt werden <sup>21 - 26</sup>. Von KURAN und LISTOS <sup>21</sup> wird die Copolymerisation von Ethylen- und Propylenoxid mit Ethylen- bzw. Propylencarbonat in Gegenwart von Zink-Katalysatoren, wie z. B. dem katalytischen System Diethylzink/Pyrogallol, beschrieben. SOGA et al. <sup>22, 23</sup> und VOGDANIS <sup>24, 25</sup> et al. beschäftigen sich mit der Ring-öffnungspolymerisation oben genannter Carbonate in der Gegenwart von Metallalkoxiden, Metallacetylacetonaten und Metallalkylen. Sie erhalten bei hohen Reaktionstemperaturen von 170-180 °C unter Kohlendioxidelimination Poly[oxyalkylen-co-(alkylencarbonate)] mit niedrigen Molmassen. ARIGA et al. <sup>26</sup> untersuchten ebenfalls die Copolymerisation von Epoxid und cyclischem Carbonat. Sie verwenden 1,3-Dioxan-2-on, Cyclohexenoxid bzw. Propylenoxid und als Katalysator Bortrifluorid-Etherat. Bei der Copolymerisation können Spiroorthocarbonate als Zwischenprodukte mit der HPLC isoliert und charakterisiert werden. Die Ausbeute beträgt jedoch weniger als 13 %.

Erste Berichte über quantitativ isolierte Spiroorthocarbonate wurden 1975 von BAILEY et al. veröffentlicht, ihre Herstellung erfolgte allerdings auf einem anderen Weg. Für die direkte Synthese von Spiroorthocarbonaten sollen im folgenden nur einige Beispiele genannt werden. BAILEY et al. <sup>27, 28</sup> setzen Diole mit Alkylzinnoxiden um, über verschiedene zinnhaltige Zwischenstufen werden letztendlich nach Reaktion mit Kohlendisulfid Spiroorthocarbonate erhalten. Von ENDO et al. <sup>29, 30</sup> werden Anhydride bzw. Malonate mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Diolen umgesetzt, welche mit Tetramethylorthocarbonat in Gegenwart von p-Toluensulfonsäure zu symmetrischen Spiroorthocarbonaten reagieren. Die Herstellung unsymmetrischer SOC erfolgt auf ähnlichem Weg, nur wird die Reaktion nach dem Abscheiden der stöchiometrischen Menge des entstandenen Methanols mit Triethylamin abgebrochen und mit der Zugabe eines anderen Diols fortgesetzt <sup>31</sup>.

## 2 Erste Ergebnisse und Fokussierung der Zielstellung

Die Literatur zeigt verschiedene Wege zur Modifizierung bekannter Epoxidharzsysteme auf. Der gewählte Lösungsansatz orientiert sich dabei zunächst an den in den Gleichungen (1)-(3), (5)-(6) (siehe vorangegangener Abschnitt) vorgestellten möglichen chemischen Reaktionen der Epoxide.

Da innerhalb der Arbeitsgruppe bereits Erfahrungen mit cyclischen Carbonaten existieren, wurde mit der in Gleichung (5) dargestellten Epoxidreaktion begonnen. Nach BÜRCEL und FEDTKE<sup>32, 33, 34</sup> sind aus flüssigem Epoxid in Gegenwart katalytischer Mengen Triphenylphosphin und Kaliumiodid durch CO<sub>2</sub>-Einleitung cyclische Carbonate des Phenylglycidether (PGE) und Diandiglycidether (DDGE) herstellbar. Die analoge Reaktion mit dem ortho-Kresylglycidether kann unter ähnlichen Versuchsbedingungen durchgeführt werden. Es werden dabei glänzende farblose Kristalle von 4-o-Tolyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (TMD) in guter Ausbeute erhalten. Die Herstellung dieser Verbindung wird in der Literatur bisher auf einem anderen Weg beschrieben. Dabei wird 3-o-Tolyloxy-propan-1,2-diol mit Phosgen<sup>35</sup> oder mit Kohlensäurediethylester<sup>36</sup> zum TMD umgesetzt.

Im Anschluß an die Carbonatherstellung nach Gleichung (5) sollte die Bildung des Spiroorthocarbonates aus cyclischem Carbonat und Epoxid gemäß Gleichung (6) untersucht werden. In eigenen Versuchen mit 4-Phenoxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (PMD) (Herstellung siehe Abschnitt 6.1.3) und Phenylglycidether (PGE) konnte jedoch kein geeigneter Katalysator gefunden werden, der deren Reaktion zum Spiroorthocarbonat ohne CO<sub>2</sub>-Abspaltung ermöglicht. Es wurde dabei in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0-5 °C gearbeitet, um die Oligomerisierung des PGE zurückzudrängen. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, wurde auf Raumtemperatur und schließlich bis auf 60 °C erwärmt. Oligomere Produkte traten nur in sehr geringer Ausbeute auf und konnten deshalb nicht näher charakterisiert werden. Mit der HPLC wird eine Abnahme des PMD-Anteils im Reaktionsgemisch registriert. Dies wird auf die CO<sub>2</sub>-Abspaltung und die anschließende Oligomerisierung des wiederentstehenden PGE zurückgeführt. Nach diesen ersten Polymerisationsversuchen mit den cyclischen Carbonaten wurde diese Möglichkeit der Epoxidharz-Modifizierung nicht weiter verfolgt.

Die Auswertung der Literaturrecherche zu diesem Thema widerspiegelte ein sehr breitgefächertes Forschungsgebiet. Deshalb bestand die Notwendigkeit, das Arbeitsfeld einzugrenzen. Das Hauptaugenmerk sollte sich nun auf die in Gleichung (3) (siehe Abschnitt 2) vorgestellten Spiroorthoester richten.

Eine einfach aufgebaute, häufig in der Forschung für Untersuchungen an Epoxidharznetzwerken eingesetzte Verbindung ist der Diandiglycidether (DDGE). Da bei den Synthesen von Spiroorthoestern auf der Basis von DDGE erfahrungsgemäß<sup>37</sup> verschiedene Konkurrenzreaktionen die Ausbeute beeinträchtigen, ist besonders die direkte in-situ-Vernetzung ohne Isolierung der Zwischenprodukte von großem Interesse. Polymere Netzwerke sind jedoch aufgrund ihres Aufbaus in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Dadurch ist die Strukturanalytik mit den üblichen Methoden, wie z. B. der Chromatographie, nur im Solzustand möglich.

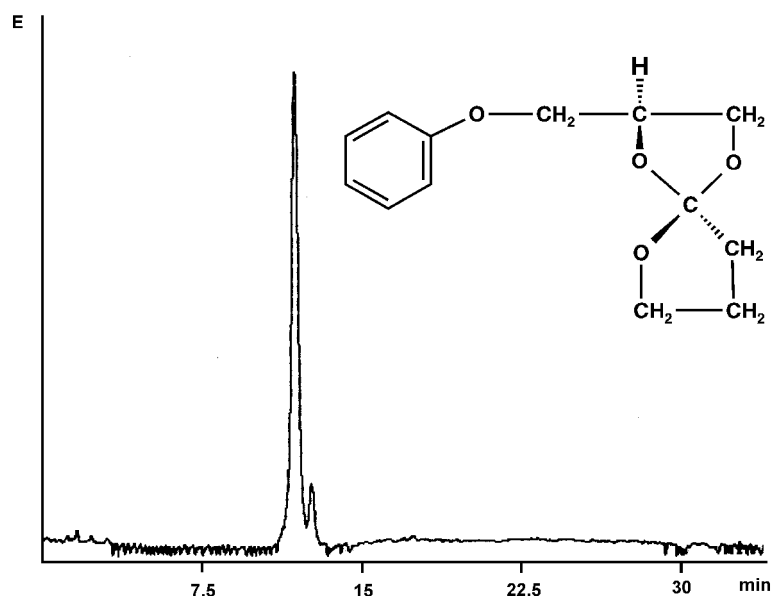
Aus diesem Grund wurde die folgende Vorgehensweise ausgewählt: Zunächst wurden Untersuchungen an monofunktionellen Modellsystemen durchgeführt, um Aussagen zu chemischen Reaktionen machen zu können. Mit dieser bewährten Methode können an einfach strukturierten Verbindungen komplexe Reaktionen durchgeführt und analysiert werden.

Für die folgenden Versuchsreihen wurden als Modellverbindungen der dem Diandiglycidether (DDGE) vergleichbare monofunktionelle Phenylglycidether (PGE), das einfach strukturierte  $\gamma$ -Butyrolacton (BL) und als Alternative dazu das technisch interessante  $\epsilon$ -Caprolacton (CL) ausgewählt.

### 3. Modelluntersuchungen an monofunktionellen Glycidylethern

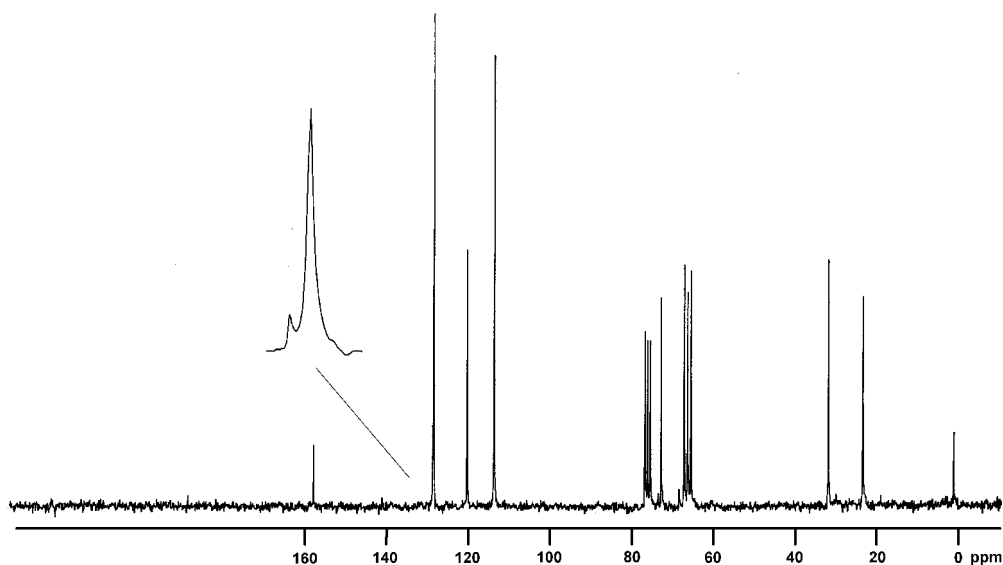
#### 3.1 Herstellung der Spiroorthoester 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan<sup>15</sup> und 2-Methyl-phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan

Die Herstellung des 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonans erfolgt nach BODENBRENNER<sup>15</sup> aus Phenylglycidether und  $\gamma$ -Butyrolacton. In der letzten Stufe der Aufarbeitung wird das Produkt aus n-Butanol umkristallisiert. Dabei entstehen große farblose Kristalle von rhombischer Form. Im HPLC-Chromatogramm verursacht der gereinigte Spiroorthoester jedoch einen auffälligen Doppelpack, wobei das Flächenverhältnis der beiden Teilpeaks offenbar von der Kristallisationszeit abhängig ist. Die Analysenergebnisse der Fraktion, die ca. 4 Monate nach dem Abtrennen einer ersten Kristallfraktion aus der butanolischen Lösung auskristallisierte, zeigen, daß diese fast ausschließlich die polarere Substanz mit der kürzeren Retentionszeit enthält (Abbildung 5).



**Abbildung 5** HPLC der langsamer auskristallisierenden Fraktion von 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan

Die Auswertung der NMR-Spektren von zwei Produktchargen, die nacheinander auskristallisierten, ergab, daß 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan in zwei verschiedenen diastereomeren Formen auftritt (siehe Abbildung 6).



**Abbildung 6**  $^{13}\text{C}$ -NMR der langsamer auskristallisierenden Charge von 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan

Analog konnte ein vergleichbares Produkt aus o-Kresylglycidether und Butyrolacton hergestellt werden. Die Reaktion wurde mit Hilfe der HPLC verfolgt, die Charakterisierung erfolgte mit FTIR-Spektroskopie und  $^1\text{H}$ -NMR. Die Abtrennung des Spiroorthoesters mittels präparativer HPLC war wegen seiner großen Hydrolyseempfindlichkeit problematisch. Es wurde wie in der analytischen HPLC ein Acetonitril/Wasser-Gemisch verwendet. Aufgrund anderer Säulenbedingungen (Querschnitt, Druck) mußte mit einem deutlich langsameren Gradientenanstieg gearbeitet werden. Die längere Einwirkung von Wasser hatte jedoch Veränderungen der Proben zur Folge. In Kontrollversuchen mit der analytischen HPLC konnte das Entstehen polarerer Hydrolyseprodukte durch den Wassereinfluß bestätigt werden. Da mit der präparativen HPLC nur geringe Produktmengen abgetrennt werden konnten und für das Herauslösen aus dem Produktgemisch kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, wurden mit diesem Spiroorthoester keine weiteren Versuche durchgeführt. Mit dieser Reaktion konnte jedoch der von BODENBRENNER<sup>15</sup> vorgeschlagene Syntheseweg durch Übertragung auf einen anderen Spiroorthoester als universell einsetzbare Vorschrift bestätigt werden.

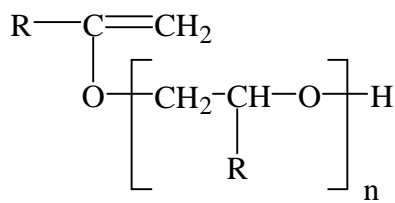
### 3.2 Mögliche Reaktionen

Die Herstellung der Spiroorthoester wurde in allen Fällen mit HPLC und FTIR auf jeder Reaktions- und Aufarbeitungsstufe verfolgt. Dabei wurde das Auftreten einer Vielzahl von Nebenprodukten festgestellt, die eine zeitaufwendige Reinigung notwendig machen und die Ausbeute beträchtlich verringern. Theoretisch sind folgende konkurrierende Reaktionen denkbar:

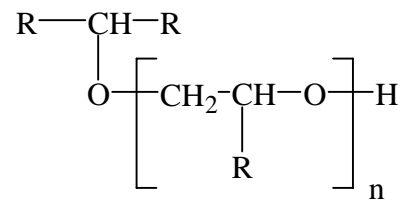
a)	Epoxid	→	Oligomere
b)	Lacton	→	Polymere
c)	Epoxid + Lacton	→	Spiroorthoester
d)	Epoxid + Lacton	→	Copolymere
e)	Spiroorthoester	→	Polymere
f)	Spiroorthoester	→	Epoxidoligomere + Lacton ( + Lactonoligomere)
g)	SOE + Epoxid	→	Copolymere

#### Schema 1 Übersicht über Reaktionen und Produkte während der SOE-Herstellung

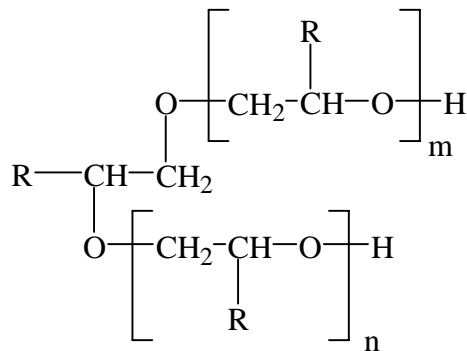
Es ist bekannt, daß PGE nach thermischer oder chemischer Initiierung Oligomere bildet<sup>38</sup>. Diese können in die Typen **A**, **B** und **C** untergliedert werden (siehe Abbildung 7). **A**-Oligomere enthalten Doppelbindungen und entstehen typischerweise bei Temperaturen unterhalb 100 °C in Gegenwart tertiärer Amine. Die Notwendigkeit, daß ein Protonendonator anwesend sein muß, ist umstritten<sup>39</sup>. Für die **B**-Oligomere ist charakteristisch, daß im Startschritt durch PGE-Spaltung Phenol und Acrolein gebildet werden. Sind Wasserspuren im Reaktionsgemisch, treten **C**-Oligomere auf, für die ein zweiseitiges Kettenwachstum typisch ist. Bei Temperaturen oberhalb 100 °C entstehen alle drei Oligomerentypen **A**, **B** und **C** (Schema 1 a)<sup>39</sup>.



Typ A



Typ B



Typ C

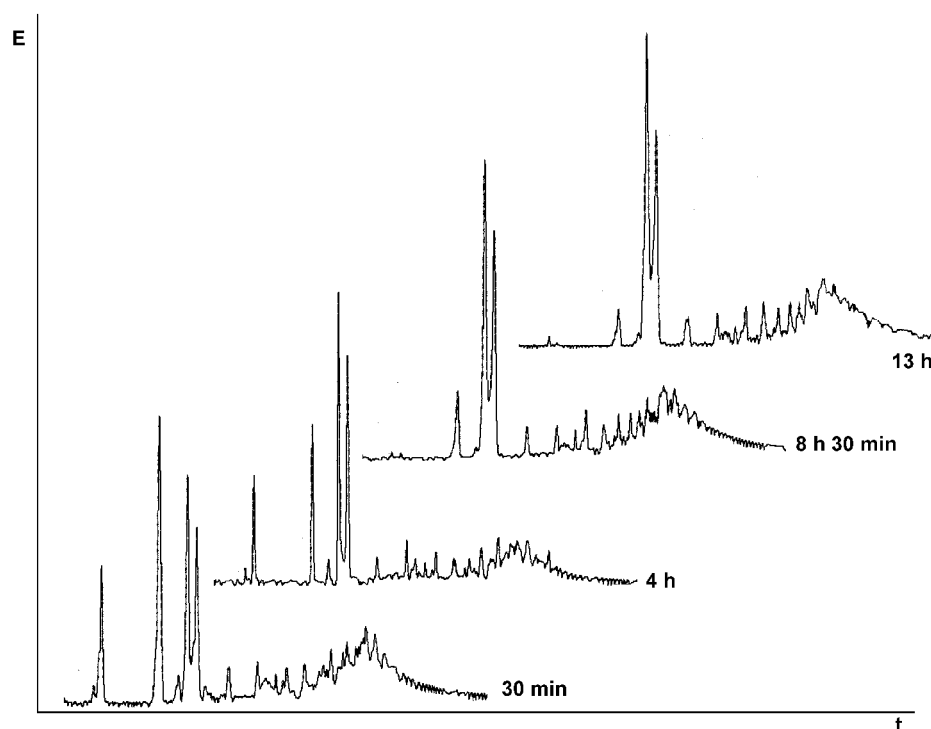
**Abbildung 7** Verschiedene Typen von PGE-Oligomeren

Zunächst wurde in den eigenen Versuchen  $\gamma$ -Butyrolacton als Esterkomponente eingesetzt. Von  $\gamma$ -Butyrolacton ist bekannt, daß es aus Gründen der thermodynamischen Stabilität des Polymeren nicht zur Homopolymerisation fähig ist. Ausnahmen sind die unter extremen Bedingungen bei 160 °C und 20.000 atm von KORTE und GLET<sup>40</sup> beobachtete Bildung von Homopolymeren, sowie die Copolymerisation mit fünfgliedrigen bicyclischen Lactonen<sup>41</sup>. Blindproben unter Normaldruck bei 0 bis 120 °C ergaben erwartungsgemäß keine Reaktion.

Die Reaktionsverfolgung mit FTIR zeigt, daß immer ein nicht umgesetzter Anteil Butyrolacton im Reaktionsgemisch erhalten bleibt. Diese Erfahrung mußte auch bei ersten Tests an den vernetzenden Systemen gemacht werden (siehe Abschnitt 4). Dabei wirkt sich ein niedermolekularer Bestandteil wie das nichtumgesetzte  $\gamma$ -Butyrolacton ebenso wie ein eingeschlossenes Lösungsmittel negativ auf die mechanischen Netzwerk-eigenschaften aus. Diese Ergebnisse führten zu der Überlegung, das polymerisationsfähige und für technische Anwendungen gebräuchlichere  $\epsilon$ -Caprolacton als Reaktionspartner für die Epoxide zu nutzen. Damit ist als weitere chemische Reaktion die Homopolymerisation des

Lactons (siehe Schema 1 b) möglich.

Zur Bildung eines Spiroorthoesters führt die Reaktion von Epoxid mit Lacton (Schema 1 c). So konnte aus Phenylglycidether und  $\gamma$ -Butyrolacton das 2-Phenoxyethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan hergestellt werden. Gleiches gilt für die Synthese des 2-Methyl-phenoxyethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonans aus *o*-Kresylglycidether und  $\gamma$ -Butyrolacton. Bei der Umsetzung von Phenylglycidether mit  $\epsilon$ -Caprolacton konnte die Bildung des Spiroorthoesters mit Hilfe der HPLC verfolgt werden, es traten jedoch in Größenordnungen mehr Nebenprodukte auf als bei der Reaktion mit  $\gamma$ -Butyrolacton gefunden wurden. Da die Produkte sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse sind, konnten sie nicht mittels präparativer HPLC abgetrennt werden (siehe Abschnitt 3.1).



**Abbildung 8** Beispiel für die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels HPLC  
 Reaktion von PGE, BL und  $\text{BF}_3 \cdot \text{MA}$  im Molverhältnis 1:1:0,04  
 Reaktionstemperatur 80 °C, Argonatmosphäre

Um die auftretenden Nebenprodukte bei der Spiroorthoesterherstellung identifizieren zu können, wurde zunächst folgender Test durchgeführt:

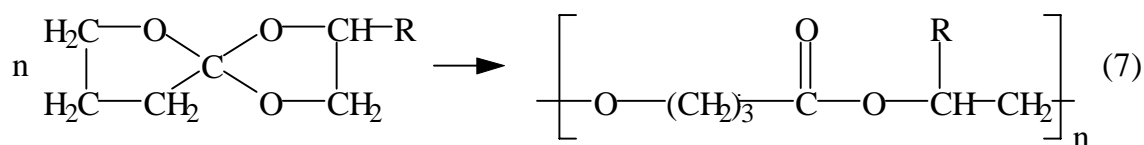


Während der Aufnahme der HPLC-Übersichtschromatogramme (40 min Dauer) wurden nach den entsprechenden Retentionszeiten einige Tropfen des oligomerenhaltigen Eluats aufgefangen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der ölige, hellgelbe Film mit KBr verrieben und ein Infrarotspektrum aufgenommen. Die klar nachweisbare Esterbande bei  $1736\text{ cm}^{-1}$  bestätigte, daß Cooligomere aus Epoxid und Butyrolacton entstanden sind. Wie an dem in Abbildung 8 gezeigten Beispiel der Reaktionsverfolgung mit der HPLC zu sehen ist, liegen die Retentionszeiten der verschiedenen Oligomeren sehr dicht beieinander. Auf diese Problematik wird jedoch in Abschnitt 3.3 näher eingegangen.

Das möglicherweise aus Caprolacton gebildete Polycaprolacton hat aufgrund seiner hohen Polarität nur eine sehr geringe Retentionszeit. Es ist nicht mit dem bisher verwendeten UV-Detektor bei 270 nm nachweisbar, da es keine aromatischen Gruppen enthält. Die mit UV detektierten und gesammelten Fraktionen nach größerer Retentionszeit sollten also ebenfalls Epoxid-Lacton-Copolymere enthalten. Die leichte Verschiebung der C=O-Bande des  $\epsilon$ -Caprolactons spricht für dieses Reaktionsergebnis, ist in diesem Fall wegen der großen Breite der Bande jedoch nicht eindeutig (Schema 1 d).

Die gefundenen Esterstrukturen könnten aber auch aus der Polymerisation des in situ gebildeten Spiroorthoesters entstanden sein (Schema 1 e, Gleichung (7)). Es sollten dann Produkte mit einem Molanteil von jeweils 50 Prozent umgesetztem Epoxid bzw. Lacton entstehen.

In Polymerisationsversuchen mit reinem 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan wurde gefunden, daß SOE nicht nur polymerisiert, sondern auch Lacton abspaltet (Schema 1 f). Die entstandenen Oligomere können also keine Produkte sein, die Gruppierungen mit Epoxid- bzw. Lactonursprung im Verhältnis 1 : 1 enthalten.



Der bei der Reaktion von Epoxid mit Lacton gebildete Spirorthoester kann wiederum sofort mit noch vorhandenem Epoxid zu Cooligomeren reagieren (Schema 1 g).

Die verschiedenen oben genannten möglichen Reaktionen in diesem System führen also zu Produktgemischen, deren eindeutige Charakterisierung mit den bisher verwendeten Standardanalysenmethoden wie FTIR, HPLC und GPC nicht möglich ist.

Copolymere und funktionalisierte Makromoleküle weisen neben der für Polymere typischen Verteilung der Molmasse meistens noch eine Verteilung der chemischen Zusammensetzung bzw. der Funktionalität auf. Eine Überlagerung mehrerer Verteilungen führt jedoch in der herkömmlichen, eindimensionalen Flüssigkeitschromatographie unweigerlich zu Fehlinterpretationen der Analyseergebnisse. So werden zum Beispiel in der Ausschlußchromatographie (GPC) Moleküle aufgrund unterschiedlicher Molmassen getrennt. Moleküle mit gleicher Molmasse, aber unterschiedlicher chemischer Struktur können beispielsweise durch Polaritätsdifferenzen unterschiedlich eluiert werden und täuschen so abweichende Molmassen vor. In der Nichtausschlußchromatographie (NELC) werden dagegen die Retentionsvolumina chemisch identischer Makromoleküle durch deren Molmasse beeinflusst.

Die oben aufgeführte Fülle der im Reaktionsgemisch auftretenden Verbindungen stellte die vorhandene konventionelle Analytik vor schwer lösbare Probleme. Deshalb mußte nach neuen Analyseverfahren gesucht werden. Die Proben wurden deshalb mittels HPLC (RPC) und GPC mit multipler Detektion genauer untersucht<sup>1)</sup>. Dabei wurden die Messungen in der HPLC mit geringeren Veränderungen des Lösungsmittelgradienten als bei den Übersichts-HPLC durchgeführt. Außerdem wurde eine Anlage für die zweidimensionale (2D) Flüssigchromatographie NELC/GPC genutzt. Damit wurde versucht, einige ausgewählte Oligomer- bzw. Polymersysteme bezüglich ihrer Molmassen- und Funktionalitätsverteilungen zu charakterisieren.

---

<sup>1)</sup> Im Rahmen einer Arbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Müller (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

### 3.3 Chromatographische Analysenmethoden

#### 3.3.1 GPC mit multipler Detektion<sup>42</sup>

Polymermoleküle bilden in Lösung Knäuel, die sich durch die Zahl und Art der Monomereinheiten, ihr Mengenverhältnis und ihre Verknüpfungsstruktur unterscheiden. Die GPC trennt diese nach der Knäuelgröße, unabhängig davon, wie diese zustandekommt. Bei Homopolymeren kann eine eindeutige Abhängigkeit zwischen dem Elutionsvolumen  $V_e$  und der Molmasse vorausgesetzt werden. Ist die Probe jedoch heterogen aufgebaut, so ist die Kalibrierfunktion nicht mehr eindeutig, da nur noch von scheinbaren Molekulargewichten ausgegangen werden kann.

In der Literatur findet man von RUNYON et al.<sup>43</sup>, CHANG<sup>44</sup> und GOLDWASSER<sup>45</sup> einige Ansätze zur Lösung des Kalibrierungsproblems bei Copolymeren. Das für die Auswertung der GPC verwendete Computerprogramm der Firma PSS basiert auf dem Verfahren von RUNYON. Grundlage ist eine multiple Detektion der Copolymeren. Dabei werden alle Comonomerkonzentrationen in allen Detektorzellen gleichzeitig bestimmt und damit die spezifischen Unterschiede im Absorptionverhalten der Monomerbausteine sichtbar gemacht. Das Programm zur Molmassenberechnung arbeitet nach einem Zweischritt-Verfahren. Zuerst wird das detektierte Elugramm entsprechend der Zusammensetzungsverteilung separiert und danach werden die Molmassen berechnet.

Die Molmassen der Copolymeren sind dabei unter der Voraussetzung bestimmbar, daß sich das hydrodynamische Volumen eines Polymeren unter GPC-Bedingungen (sehr geringe Konzentration, thermodynamisch sehr gutes Lösungsmittel) nicht von dem eines Copolymeren unterscheidet. Diese Randbedingung wurde von BENOIT<sup>46</sup> für Blockcopolymeren auch bestätigt gefunden. Tritt keine Beeinflussung der detektierten Eigenschaften - beispielsweise durch Änderung der Absorptionskoeffizienten aufgrund von Nachbargruppen-Effekten - auf<sup>47</sup>, kann diese GPC-Copolymerauswertung prinzipiell für jede Art von Copolymeren verwendet werden.

Voraussetzung zur Bestimmung der Zusammensetzungsverteilung ist die Kenntnis der absoluten Konzentration  $w_k$  der Comonomeren  $k$  in den Detektorzellen für alle Elutionsvolumina. Absolute Konzentrationen lassen sich einfach durch Kalibrierung der Detektoren mit Homopolymeren oder anderen geeigneten Modellsubstanzen bestimmen.

Da keine Lacton- bzw. Epoxidkalibrierstandards zur Verfügung standen, wurden anstelle der Homopolymerkalibrierfunktion zwei identische Polystyrol-Kalibrierkurven verwendet, so daß die Berechnung der Molmassen bezogen auf eine Polystyrol-Kalibrierung und die chemische Zusammensetzung erfolgte. Die ermittelten Kalibrierkonstanten wurden anhand eines Homopolymergemisches überprüft. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß die gefundenen Zusammensetzungen sehr gut mit den eingesetzten übereinstimmen.

**Tabelle 3** Ergebnisse der Überprüfung der Kalibrierkonstanten der GPC

Probe	PGE-Homopolymer	CL-Homopolymer
MW (PS) [g/mol]	12000	24000 / 13000
Einwaage [mg/ml]	0,671 / 0,456	0,966 / 1,092
Molmasse des Monomeren [g/mol]	150	114
Molare Konzentration [mol/l]	0,004773 / 0,00304	0,008474 / 0,009579
Mol% (berechnet)	36,03 / 23,90	63,97 / 76,10
Mol% (gefunden)	36,09 / 23,90	63,91 / 76,10

### 3.3.2 Zweidimensionale Flüssigkeitschromatographie<sup>48</sup>

Die durch multiple Detektion erhaltenen GPC-Ergebnisse warfen die Frage auf, ob die erhaltenen Zusammensetzungen tatsächliche Copolymerzusammensetzungen sind oder ob eine gemittelte Zusammensetzung aus nebeneinander vorliegenden Homo- und Copolymeren errechnet wird. Auch die HPLC allein kann keine Aufschlüsse darüber liefern, da sich die Homo- und Copolymerverteilungen überlagern.

Deshalb wurde die zweidimensionale Chromatographie (RPC/GPC mit multipler Detektion) eingesetzt, um aus Fraktionen, die von der HPLC in die GPC überführt werden, Rückschlüsse auf vorhandene Homopolymere zu ziehen.

Der Grundgedanke bei der 2D-Chromatographie ist, die mit der Chromatographie realisierbaren unterschiedlichen Trennmechanismen so zu kombinieren, daß eine umfassende Charakterisierung von Mehrkomponentensystemen erreicht wird. Die Makromoleküle werden hierbei in der "1. Dimension" (NELC) unter geeigneten

Analysenbedingungen entsprechend ihrer Heterogenitäten getrennt. Die erhaltenen chemisch einheitlichen Fraktionen werden dann online in die "2. Dimension" (GPC) überführt und hinsichtlich ihrer Molmassenverteilung (MMV) untersucht. Bei Makromolekülen ist die Anwendung immer dann angebracht, wenn diese gleichzeitig mehrere sich überlagernde Verteilungen von Eigenschaften aufweisen, wie es beispielsweise bei Copolymeren und funktionalisierten Makromolekülen der Fall ist.

Für die technische Realisierung der 2D-Chromatographie gibt es zwei Varianten. Zum einen gibt es die herkömmliche Methode, bei der die in der ersten Dimension erhaltenen Fraktionen präparativ isoliert und nach entsprechender Aufarbeitung in der zweiten Dimension untersucht werden. Zum anderen macht es die Entwicklung der Rechentechnik möglich, eine computergesteuerte online-Umschaltung zwischen den beiden Dimensionen zu realisieren und damit die recht aufwendige präparative Chromatographie in einigen Fällen zu umgehen.

Die entscheidenden Vorteile der online-Technik sind der geringere Zeitaufwand, die kleineren Probenmengen und die bessere Reproduzierbarkeit, da kein Substanzverlust und keine Substanzveränderung auftritt, sowie eine genauere Fraktionierung. Demgegenüber steht der größere technische Aufwand. Außerdem müssen gewisse Einschränkungen in der Kombinierbarkeit der chromatographischen Methoden (wie z.B. Lösungsmittelvariation) und in den Detektionsmöglichkeiten in Kauf genommen werden.<sup>49, 50</sup>

Im folgenden soll auf einige auftretende Probleme etwas näher eingegangen werden. Da mit der zur Verfügung stehenden Software die Fraktionierung nur Intervalle von einer Minute programmiert werden können, ergeben sich Fehler durch zum Fraktionierungszeitpunkt noch nicht vollständig aus der Probeschleife herausgespülte Substanzen. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Elution in der GPC im Vergleich zur HPLC deutlich langsamer erfolgt. Werden die Fraktionen zu kurz hintereinander geschnitten, kommt es zur Überlagerung der GPC-Chromatogramme von zwei aus der ersten Dimension überführten Fraktionen bzw. der in der GPC auftretende Lösungsmittelpeak der vorhergehenden Fraktion beeinflusst das Chromatogramm der nachfolgenden Fraktion.

Eine weitere Problematik betrifft die in den einzelnen Dimensionen verwendeten Lösungsmittel. Grundvoraussetzung ist die vollständige Mischbarkeit der Elutionsmittel, da mit der Probe jeweils ein Teil des Lösungsmittel aus der 1. Dimension in die 2. Dimension überführt wird. Verschiedene Elutionsmittel (z.B AcN/Wasser für HPLC; THF für GPC) verursachen bei Verwendung bestimmter Detektoren, wie UV bzw. RI, in der zweiten Dimension außerdem einen sehr großen Lösungsmittelpeak, der sämtliche Nutzsignale überlagert. Deshalb sollte in den beiden Dimensionen zumindest teilweise das gleiche Elutionsmittel verwendet werden.

Es wurde auch gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen Wasser im ELSD-Detektor ebenfalls einen relativ großen Peak verursacht, der die Elugramme im Bereich kleiner Molmassen (ca. 100-1000 g/mol) ganz oder teilweise überlagert. Es wird angenommen, daß Wasser aufgrund seiner großen Oberflächenspannung nicht vollständig verdampft und somit ein Streusignal liefert. Eine Erhöhung der Säulentemperatur und der Gasflußgeschwindigkeit des ELSD-Detektors bis zur Eliminierung dieses Störsignals würde jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis bei THF, welches gewöhnlich in der GPC Verwendung findet, extrem verschlechtern.

Es wurde versucht, diese Probleme durch die Wahl anderer Lösungsmittel und die Verringerung der Durchflußrate in der 1. Dimension zu beheben. Dabei sank die Menge detektierbarer Substanz im Eluat teilweise unter die Nachweisgrenze der verwendeten Detektoren. Die Konzentration war so gering, daß die Copolymerberechnung aus der 2. Dimension nicht fehlerfrei durchgeführt werden konnte. Der Lösungsmittelpeak, der durch Wasser verursacht wird, überlagert die Chromatogramme der Fraktionen mit Molmassen < 1000 g/mol teilweise, die kleineren Molmassenfraktionen vollständig.

Die Anwendung der online-Fraktionierung war deshalb nur sehr eingeschränkt möglich, und es mußte auf eine offline-Fraktionierung zurückgegriffen werden. Die der HPLC entnommenen Fraktionen wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels in THF gelöst und in der GPC vermessen.

### 3.4 Untersuchungen zur Selektivität verschiedener Katalysatoren für die Modifizierung von Glycidylethern über spirocyclische Strukturen

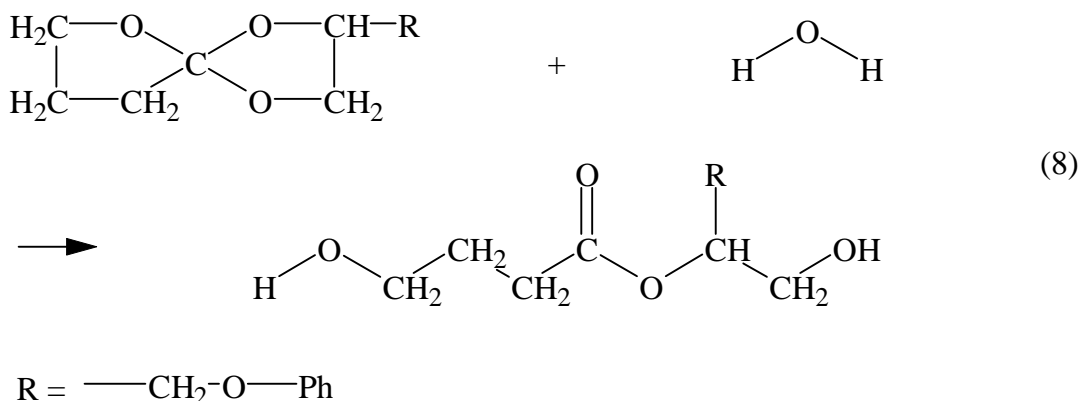
#### 3.4.1 Bortrifluorid-Etherat

##### *Umsetzungen mit $\gamma$ -Butyrolacton*

In der Literatur wird von BODENBRENNER<sup>15</sup> die Bildung von Spiroorthoester aus Phenylglycidether und  $\gamma$ -Butyrolacton in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  beschrieben. Da es zunächst galt, diese Ergebnisse von 1959 nachzuvollziehen und mit Hilfe moderner Methoden zu analysieren, fiel die Wahl als erstes auf das Bortrifluorid-Etherat als Katalysator. Die Reaktion wird bei 4 - 20 °C durchgeführt. Dabei treten als Nebenprodukte Oligomere auf, die bisher nicht beschrieben wurden.

Bei der Reaktionsverfolgung zeigte sich, daß in Acetonitril aufgelöste Proben sich im Verlauf eines Tages verändern. Nach Ablauf einer Woche ist in der HPLC immer weniger bis kein Ausgangsstoff, dafür jedoch nach kurzer Retentionszeit eine nur UV- und nicht durch Lichtstreuung detektierbare Substanz beobachtbar. In diesen, in Lösung veränderten und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur getrockneten Proben konnte mit NMR und FTIR noch Butyrolacton nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß eine Zersetzung des gebildeten Spiroorthoesters stattgefunden hat.

Nach Entfernung des Lactons bei 55 °C im Vakuum zeigt das HPL-Chromatogramm unverändert eine sehr polare Substanz. Im Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei 254 (8) beobachtet. Diese Molmasse entspricht der der Summe der Molmassen von 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan und Wasser. Durch eine Ringöffnungsreaktion entsteht also in Anwesenheit von Wasser ein Diol des Spiroorthoesters (siehe Gleichung (8)). Ein weiterer Peak bei 168 (30) entspricht der Molmasse des Diols des PGE (3-Phenoxy-1,2-propandiol). Für diese beiden Verbindungen spricht die breite OH-Bande von 3200 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  im FTIR. Die aus einer Ringöffnung resultierende Estergruppe ist jedoch nicht eindeutig sichtbar. Im NMR-Spektrum deuten Signale auf das Vorhandensein von zwei Substanzen in dieser Probe hin. Mittels HPLC ist keine Auftrennung möglich, da die Polarität der Verbindungen zu ähnlich ist.



Der folgende Referenzversuch wurde durchgeführt, um die Produkte der Reaktion von PGE mit  $\gamma$ -Butyrolacton besser von reinen PGE-Oligomeren unterscheiden zu können. Die Zugabe von Bortrifluorid-Etherat zu Phenylglycidether führt zu einer heftigen exothermen Reaktion, wobei das Gemisch sich schwarzbraun verfärbt, schnell hochviskos wird und nach dem Abkühlen erstarrt. Eine geeignete Präparation für die FTIR war deshalb nicht möglich. Aufgrund der Unlöslichkeit der Produkte der PGE-Homopolymerisation in Acetonitril konnte kein Übersichts-HPLC durchgeführt werden. Die in Tetrahydrofuran löslichen Produkte zeigen in der GPC eine sehr breite Oligomerenverteilung. Die größten Moleküle besitzen eine Molmasse von ca. 40.000 g/mol. Die Uneinheitlichkeit ( $M_n=1.500$  g/mol;  $M_w=12.000$  g/mol) beträgt 8.

Das von BODENBRENNER<sup>15</sup> eingesetzte halogenierte Lösungsmittel dient also vor allem der Abfuhr der Reaktionswärme bei der exothermen PGE-Oligomerenbildung. Dafür kann aber auch ein hoher Butyrolacton-Überschuß genutzt werden, als positiver Nebeneffekt tritt dabei eine Erhöhung der Ausbeute auf. Nichtumgesetztes  $\gamma$ -Butyrolacton kann problemlos im Vakuum abdestilliert werden ( $K_p=204-205$  °C).

Zur Untersuchung der Reaktivität des hergestellten Spiroorthoesters wurde dieser ebenfalls mit Bortrifluorid-Etherat umgesetzt. Da die gewählte Reaktionstemperatur von 80 °C oberhalb des Schmelzpunktes des Spiroorthoesters liegt, ist das Gemisch mit 0,01 mol%  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  anfangs flüssig, nach 1,5 h ist es jedoch erstarrt. In der HPLC ist bereits nach 5 min der Doppelpeak eines Abspaltungsproduktes zu beobachten. Durch Zuspritzen von Vergleichssubstanz wurde es als 3-Phenoxy-1,2-propandiol identifiziert. Nach 30 min setzt sehr langsam die Bildung von Oligomeren ein.



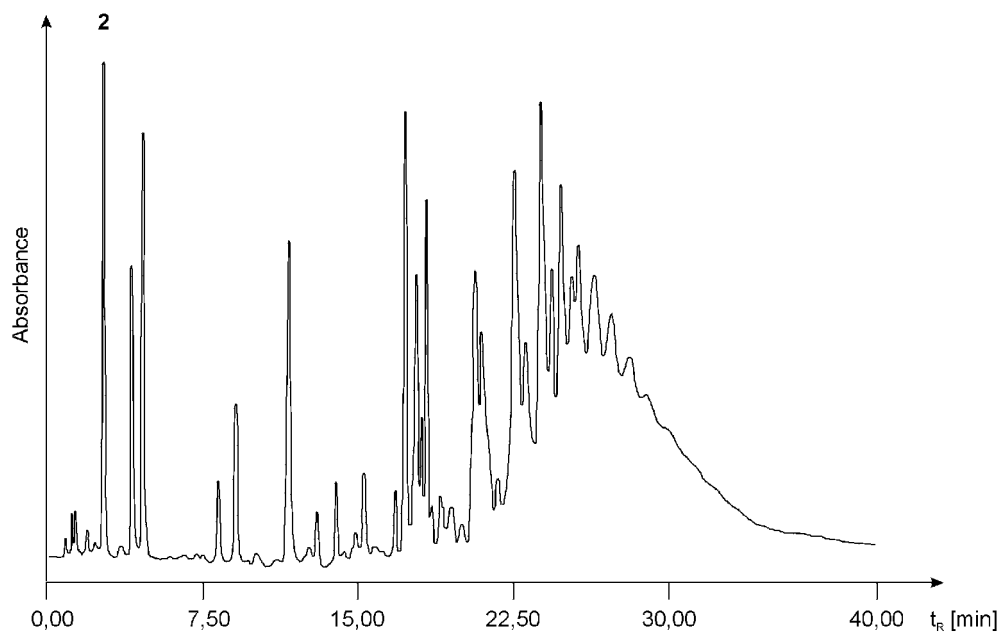
Die Wiederholung des Versuchs mit 7facher  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Konzentration zeigt erwartungsgemäß eine deutlich schnellere Umsetzung des Spiroorthoesters zu Oligomeren. Nach 25 h ist in der HPLC immer noch nicht umgesetzter SOE nachweisbar, die Oligomerenverteilung ähnelt der vom PGE. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Esterbande bei  $1736 \text{ cm}^{-1}$ , die für die Ringöffnung spricht, und eine kleine  $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei  $1771 \text{ cm}^{-1}$ , die auf einen geringen Anteil von abgespaltenem Butyrolacton hinweist.

Wird die Reaktion mit 0,05 mol%  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, wird bereits nach 30 min ein vollständiger Umsatz des Spiroorthoesters erreicht. In der HPLC sind neben dem gebildeten 3-Phenoxy-1,2-propandiol, das im Verlauf der Reaktion wieder abreagiert, verschiedene Oligomere erkennbar. Mit Hilfe der GPC wurden Molmassen von  $M_n=1.900$  und  $M_w=3.000 \text{ g/mol}$  ermittelt. Nach 100 min verändern sich die Molmassen praktisch nicht mehr, nur die Menge der Oligomeren nimmt noch zu. Im IR-Spektrum ist neben der Ester- und der Lactonbande bei  $1736$  bzw.  $1771 \text{ cm}^{-1}$  noch eine für Ether, Alkohole und Lactone charakteristische  $\text{C}-\text{O}$ -Schwingungsbande bei  $1170 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Spiroorthoester bei Reaktion mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  - zumindest teilweise - wieder unter Bildung von Butyrolacton und PGE zerfällt. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit hydrolysiert dabei der Phenylglycidether zum 3-Phenoxy-1,2-propandiol. Das Epoxid und sein Diol reagieren weiter zu Oligomeren. Die Estergruppen resultieren deshalb entweder aus der Copolymerisation von PGE bzw. 3-Phenoxy-1,2-propandiol mit Butyrolacton oder aus der direkten Ringöffnungspolymerisation des Spiroorthoesters. Aus diesem Grund rückt nun die Untersuchung der direkten Copolymerisation von PGE mit Butyrolacton in den Mittelpunkt des Interesses.

Da bei dem folgenden Versuch ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde, konnte die nach der  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Zugabe auftretende Reaktionswärme schlecht abgeleitet werden, und es entstanden bereits nach 90 s zahlreiche Oligomere. Im IR-Spektrum sieht man neben der entstandenen Esterbande bei  $1736 \text{ cm}^{-1}$  immer noch nichtumgesetztes Lacton (Bande bei  $1771 \text{ cm}^{-1}$ ).

In Abbildung 9 wird ein Beispiel für eine typische Oligomerenverteilung in der HPLC gezeigt. Im linken Bereich sind niedermolekulare und polare Substanzen mit niedrigen Retentionszeiten zu sehen. Charakteristisch für alle untersuchten modifizierten Glycidylethersysteme sind die auffälligen Doppelpeaks im Oligomerenbereich von ca. 20 bis 35 min Retentionszeit.



**Abbildung 9** HPLC-Chromatogramm (PGE:BL:BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O=1:1:0,05; 120°C; nach 4 Stunden Reaktionsdauer; **2** - 3-Phenoxy-1,2-propandiol)

Mit Hilfe der GPC wurden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit folgende Molmassen und Anteile eingebauten Lactons ermittelt:

**Tabelle 4** In Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit der GPC bestimmte Molmassen und Lactonanteile

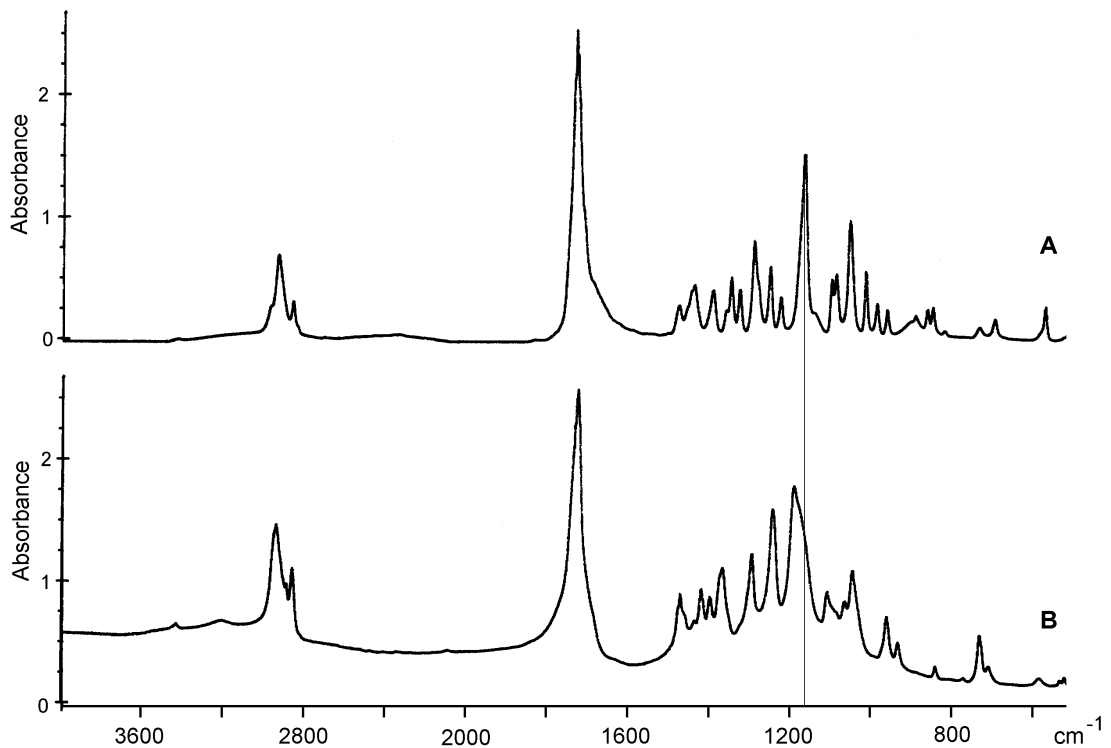
Reaktionszeit	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Lactonanteil [mol%]
90 s	800	1400	22
45 min	900	2000	26
2 h	1000	2300	23
4 h	1000	3400	34
5 h 45 min	1200	5000	14

Dabei wird deutlich, daß trotz stöchiometrischen Ansatzes höchstens 34 % der eingesetzten Menge Butyrolactons an der Bildung der Oligomeren beteiligt ist. Nachdem dieses Maximum durch die Umsetzung des in situ gebildeten Spiroorthoesters mit PGE erreicht ist, reagiert in der Folgezeit hauptsächlich PGE und trägt somit zur Kettenverlängerung bei. Deshalb sinkt der Lactonanteil in den Oligomeren mit zunehmender Molmasse.

#### *Umsetzungen mit $\epsilon$ -Caprolacton*

Von  $\epsilon$ -Caprolacton ist aus der Literatur<sup>51</sup> bekannt, daß es zur Homopolymerisation fähig ist. Nach 4,5 h Reaktion bei 120 °C wurde aus  $\epsilon$ -Caprolacton mit 0,05 mol% Bortrifluorid-Etherat ein bei Reaktionstemperatur flüssiges, bei Raumtemperatur wachsartiges Polymer erhalten.

Im FTIR-Spektrum (Abbildung 10) erkennt man bei 1730 cm<sup>-1</sup> eine breite und intensive Carbonylbande, die nicht eindeutig Ester oder Lacton zugeordnet werden kann. Die C-O-Schwingungsbande verschiebt sich während der Polymerisationsreaktion von 1170 auf 1190 cm<sup>-1</sup>. Da mittels FTIR aufgrund der ähnlichen Lage und der hohen Intensitäten nicht zwischen den Carbonylbanden des Ausgangslactons und der entstehenden Estergruppe bei Homo- oder Copolymeren unterschieden werden kann, wird die Produktidentifizierung der folgenden Reaktionen erschwert.



**Abbildung 10** FTIR-Spektren (CL:BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O=1:0,05; 120 °C;  
**A** - 1 min nach Mischen;  
**B** - nach 4,5 Stunden Reaktionsdauer);  
 Präparation als Film

Ergänzend zur FTIR-Spektroskopie wurden GPC-Untersuchungen durchgeführt. Diese lieferten folgende Molmassen für das entstandene Polycaprolacton:

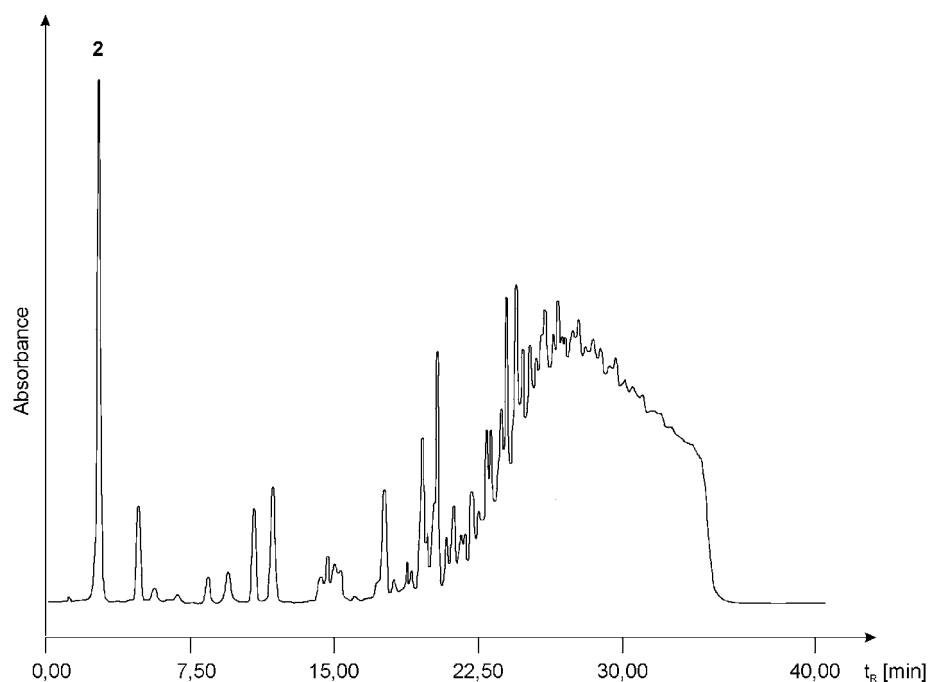
$$M_n=7.400 \quad M_w=13.000 \text{ g/mol (Lichtstreuung)}$$

Ein zum Vergleich untersuchtes technisches Polycaprolacton (PCL 700, UNION CARBIDE) hat folgende Molmassen:

$$M_n=23.000 \quad M_w=28.000 \text{ g/mol (Lichtstreuung)}$$

Wird zu einem Gemisch von Phenylglycidether und  $\epsilon$ -Caprolacton Bortrifluorid-Etherat zugegeben, setzt eine sehr heftige, exotherme Reaktion mit Gasbildung und Braunfärbung ein. Bereits nach 1 min wird in der HPLC eine Vielzahl schlecht zu trennender Oligomere gefunden. Nach 1,5 h sind fast alle niedermolekularen Zwischenprodukte umgesetzt, während einer weiteren Stunde entsteht aber wieder eine

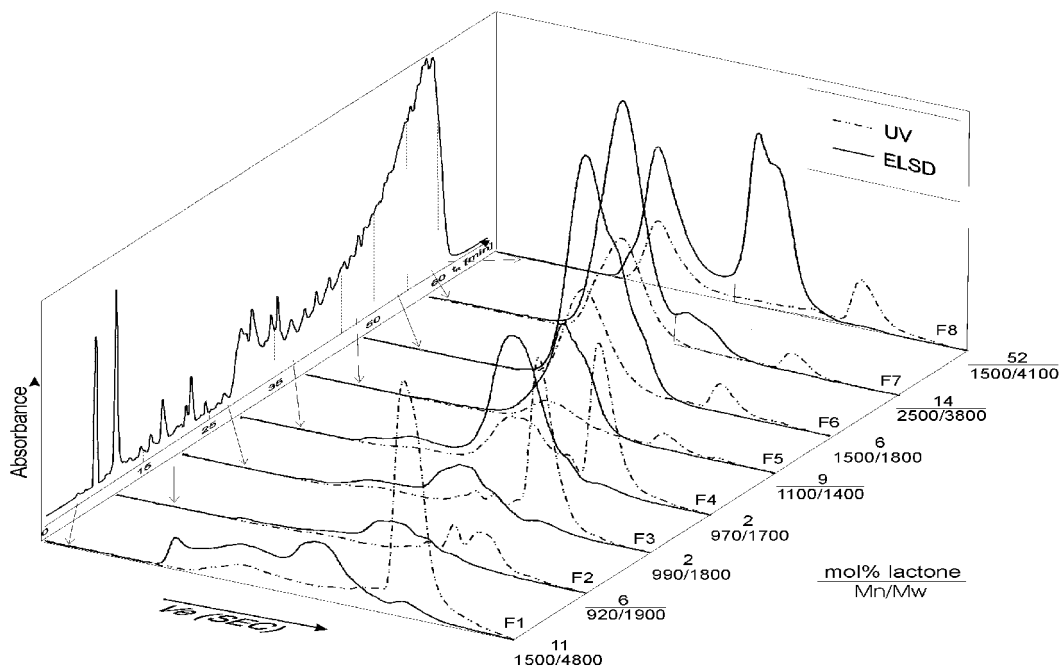
geringe Menge niedermolekularer Produkte. Da sich im IR-Spektrum die sehr intensiven Ester- und Lactonbanden nur um knapp  $20\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden, können sie infolge Überlagerung nicht ausgewertet werden.



**Abbildung 11** HPLC-Chromatogramm (PGE:CL:BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O=1:1:0,05; 120°C; nach 2,5 Stunden Reaktionsdauer; **2** - 3-Phenoxy-1,2-propandiol)

In Abbildung 11 wird ein Übersichts-HPLC-Chromatogramm dieser Reaktionsprodukte gezeigt. In Abbildung 12 ist an einem 3D-Plot der 2D-Chromatographie der gleichen Probe zu erkennen, daß die Auftrennung in der HPLC trotz langsamerem Gradientenanstieg nicht wesentlich verbessert werden konnte. Die gewählte Fraktionierung und deren Ergebnisse in der GPC werden dargestellt.

Es ist ersichtlich, daß die Chromatogramme der drei letzten Fraktionen Peaks aufweisen, die hauptsächlich vom ELSD-Detektor aufgezeichnet werden und demzufolge auf das Vorliegen von CL-Homopolymeren bzw. Copolymeren mit sehr großen CL-Sequenzen schließen lassen. Eine gesonderte Copolymerauswertung der gut getrennten Peaks der vorletzten Fraktion ergab, daß die Oligomeren mit der höheren Molmasse nahezu 0 % bzw. die Oligomeren mit der niederen Molmasse 93 % Lacton enthalten.



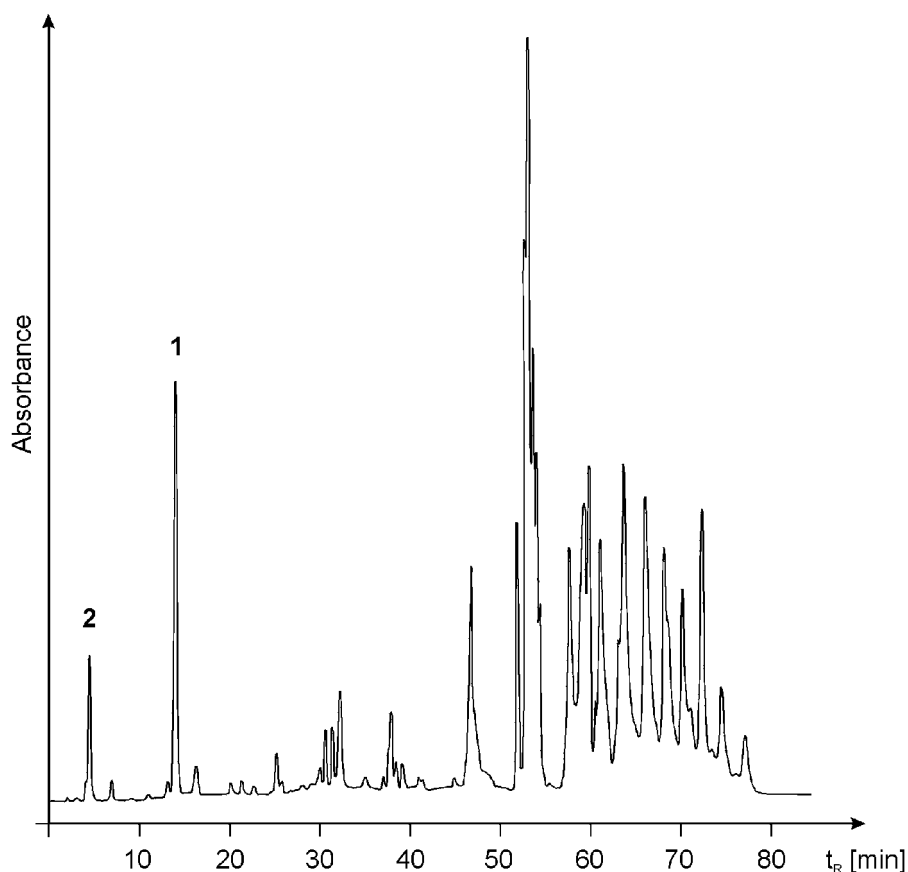
**Abbildung 12** 3D-Plot von GPC-Aufnahmen, die offline von der HPLC abgetrennt wurden (Reaktion PGE:CL:BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O=1:1:0,05; 120 °C; nach 2,5 Stunden Reaktionsdauer)

Die GPC-Analyse dieses Systems nach einer kürzeren Reaktionszeit ließ nur auf sehr geringe Mengen von gebildetem CL-Homopolymer schließen; die Lactongehalte der einzelnen Fraktionen weisen auf eine niedrige Lactoneinbaurrate hin. Die Auswertung ergab lediglich in den niedermolekularen Fraktionen einen höheren Lactongehalt, der jedoch mit zunehmender Molmasse gegen 0 % geht. Damit kann auch hier von einem sehr geringen Lactoneinbau ausgegangen werden.

### 3.4.2 Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex

Der nach CHABANNE et al.<sup>52</sup> aus Bortrifluorid-Etherat und Methoxyanilin hergestellte Komplex wirkt hinsichtlich der PGE-Eigenoligomerisation deutlich weniger beschleunigend als das Bortrifluorid-Etherat (Abbildung 13). Die in Acetonitril löslichen Oligomeren haben eine wesentlich geringere mittlere Molmasse (M<sub>n</sub>=1.000 g/mol; M<sub>w</sub>=1.400 g/mol).

Wird 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan mit dem Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex im Molverhältnis 1:0,04 bei 80 °C zur Reaktion gebracht, ist auch nach fünf Stunden kein signifikanter Umsatz zu beobachten. Lediglich eine geringe Menge 3-Phenoxy-1,2-propandiol, für die Feuchtigkeitsspuren im System verantwortlich gemacht werden, konnte nachgewiesen werden.



**Abbildung 13** HPLC-Chromatogramm (PGE:BF<sub>3</sub>:MA=1:0,04; 80 °C; nach 4,5 Stunden Reaktionsdauer; 1 - PGE, 2 - 3-Phenoxy-1,2-propandiol)

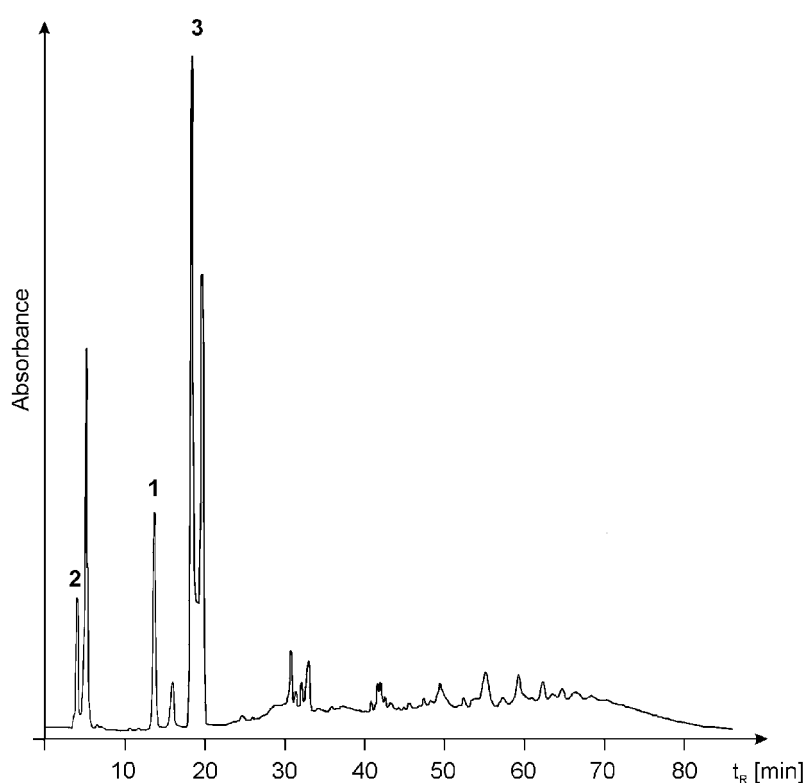
### *Umsetzungen mit $\gamma$ -Butyrolacton*

MATEJKA et al.<sup>53</sup> schlagen als Initiator für die PGE-BL-Copolymerisation den BF<sub>3</sub>:MA-Komplex vor. Zunächst wurde die Reaktion, wie von den Autoren beschrieben, mit einem Unterschuß an Lacton durchgeführt.

Bei 60 °C erfolgt die Reaktion relativ langsam, nach 5 Stunden hat sich ein

Produktgleichgewicht eingestellt. Die Analyse mittels HPLC und FTIR ergibt, daß die Reaktion des Lactons mit PGE hauptsächlich zur Bildung von Spiroorthoester geführt hat. Dies konnte durch Zuspritzen von Vergleichssubstanz bewiesen werden. Ein geringer Teil des Lactons und ca. 75 % des PGE bleiben unumgesetzt. Außerdem wird eine geringe Menge von Oligomeren mit Esterstrukturen gebildet.

Wird bei 80 °C PGE mit  $\gamma$ -Butyrolacton im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt, nimmt der SOE-Anteil während der Reaktion stetig zu (siehe Beispiel für Reaktionsverfolgung Abbildung 8). Daneben werden auch geringe Oligomeren-Mengen mit einer mäßig breiten Verteilung gebildet. Nach ca. 8,5 h ist das PGE fast vollständig umgesetzt, im FTIR-Spektrum findet man neben einer Esterbande geringer Intensität bei 1734  $\text{cm}^{-1}$  noch die Lactonbande bei 1771  $\text{cm}^{-1}$ . Es erfolgte also kein vollständiger Lactonumsatz. Die GPC



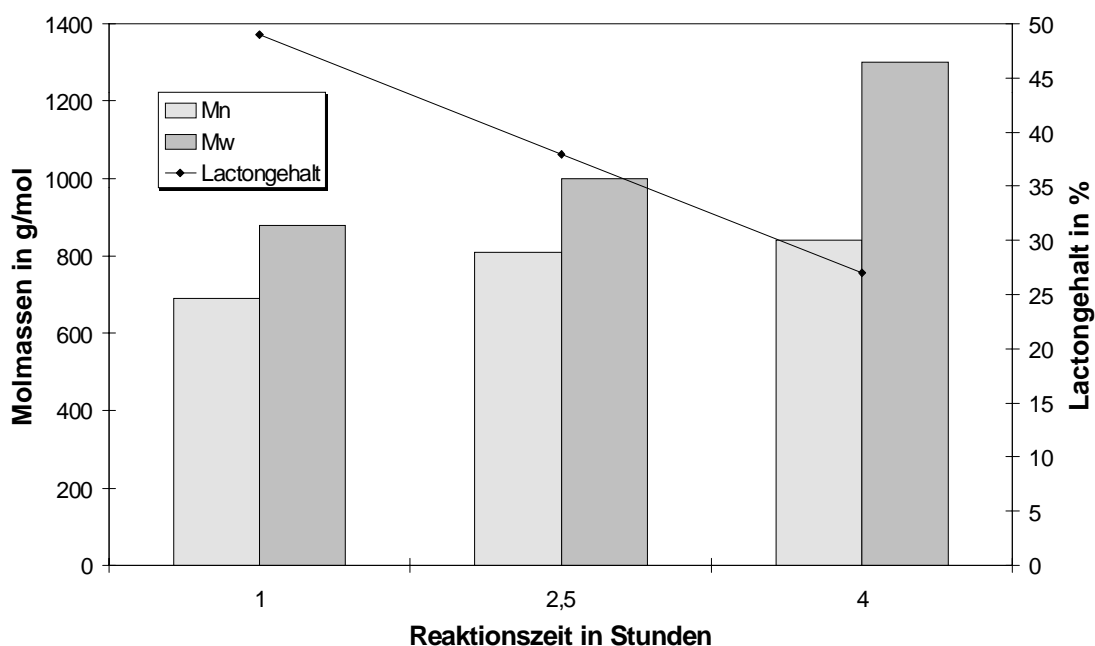
**Abbildung 14** HPLC-Chromatogramm (PGE:BL:BF<sub>3</sub>·MA=1:1:0,04; 80 °C; nach 4 Stunden Reaktionsdauer;  
**1** - PGE, **2** - 3-Phenoxy-1,2-propandiol  
**3** - 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan)



zeigt nach 14 h folgende Molmassen:  $M_n=680$  g/mol,  $M_w=1.000$  g/mol.

Wird der Versuch mit dem aquimolaren PGE-BL-Verhältnis mit nur 0,01 mol%  $\text{BF}_3 \cdot \text{MA}$  bei  $120$  °C durchgeführt, so sind nach 1 h ca. 65 % und nach 4 h sind ca. 90 % des PGE zu Spiroorthoester und einer unbedeutenden Menge Oligomerer umgesetzt (Abbildung 14). Im FTIR-Spektrum ist die Abnahme des Lactons und die Bildung einer Esterbande geringer Intensität bei  $1734$   $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Ein vollständiger Umsatz des Lactons erfolgt jedoch nicht. Der gebildete Spiroorthoester kristallisiert bei Raumtemperatur aus der Reaktionsmischung aus.

Die GPC zeigt nach 4 h folgendes Ergebnis:  $M_n=840$  g/mol,  $M_w=1.300$  g/mol. Der in den Cooligomeren eingebaute Lactonanteil wird im Verlauf der Reaktion geringer, wie in Abbildung 15 zu sehen ist. Es wird deshalb geschlußfolgert, daß bei längerer



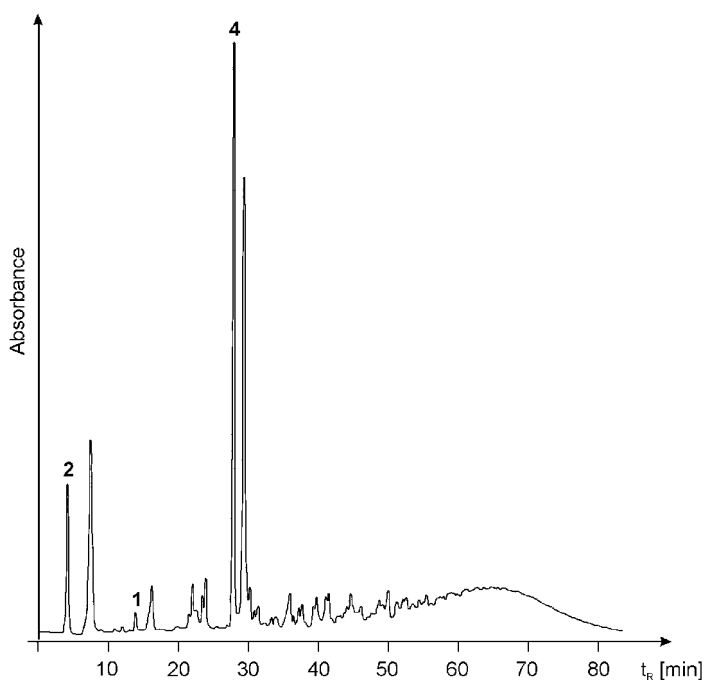
**Abbildung 15** GPC-Ergebnisse (PGE:BL: $\text{BF}_3 \cdot \text{MA}$ =1:1:0,04;  $80$  °C)

Reaktionszeit nur noch PGE ausreichend aktiviert wird, Butyrolacton bleibt deshalb teilweise unumgesetzt. Der Spiroorthoester reagiert nicht ab.

Es zeigt sich, daß sich ein höherer Lactonanteil im Reaktionsgemisch günstig auf die Ausbeute an Spiroorthoester auswirkt. Dieser Initiator-Komplex eignet sich also hervorragend für die Herstellung des Spiroorthoesters, da kaum Nebenprodukte auftreten.

### Umsetzungen mit $\epsilon$ -Caprolacton

Bei der Reaktion mit  $\epsilon$ -Caprolacton wird dieses vollständig umgesetzt. Mit 0,02 mol%  $\text{BF}_3 \cdot \text{MA}$  bleibt bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C das FTIR-Spektrum von 3 bis 23 h Reaktionszeit nahezu unverändert. Nach 3,25 h tritt in der HPLC neben einigen Oligomeren nach 4 min Retentionszeit ein großer Peak auf, der im Verlauf der Reaktion wieder abnimmt. Dieses Produkt wurde als 3-Phenoxy-1,2-propandiol identifiziert.



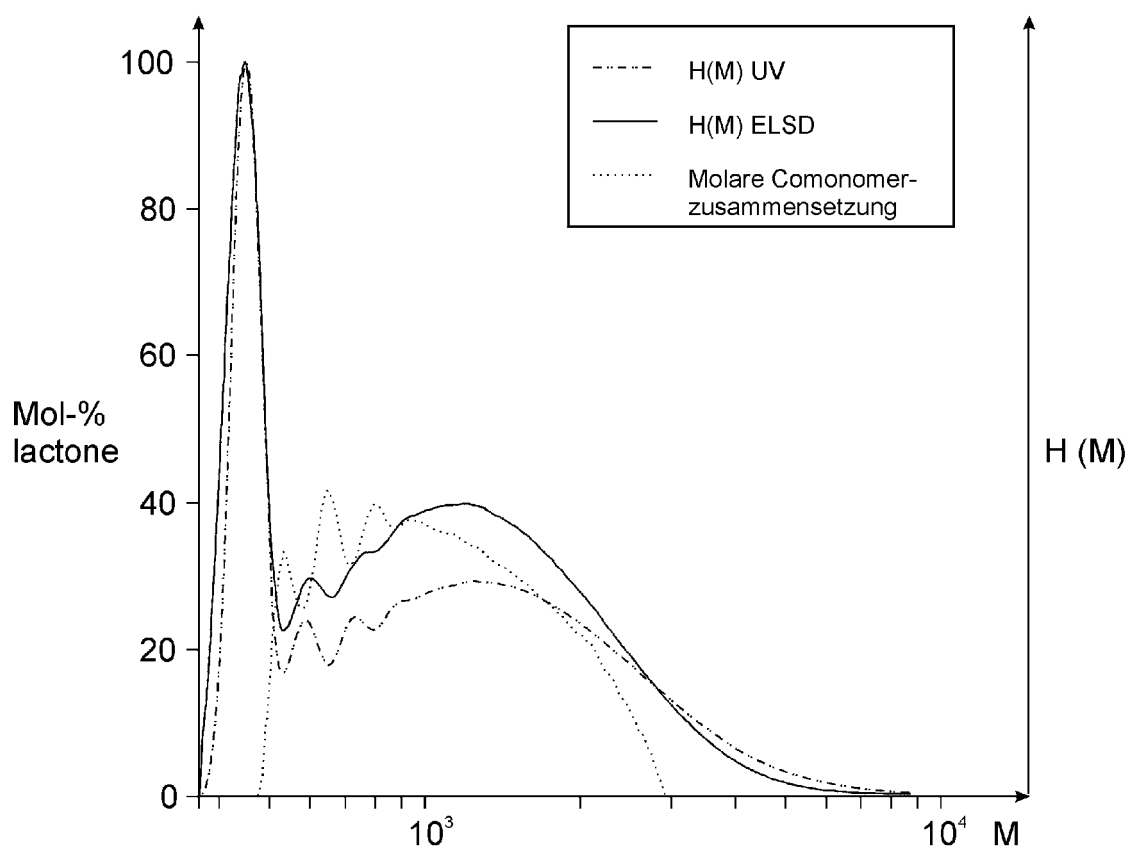
**Abbildung 16** HPLC-Chromatogramm (PGE:CL: $\text{BF}_3 \cdot \text{MA}$ =1:1:0,01; 120 °C; nach 4 Stunden Reaktionsdauer;  
**1** - PGE, **2** - 3-Phenoxy-1,2-propandiol  
**4** - 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,6]-undecan)

Parallel dazu wird nach 16 - 17 min Retentionszeit ein größer werdender Doppelpeak (analog dem 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan) registriert, der dem Spiroorthoester zuzuordnen ist. Nach 19 h zeigt das Chromatogramm hauptsächlich Spiroorthoester und wenig andere Produkte.

Bei höherer Temperatur (120 °C) läuft die Reaktion erwartungsgemäß viel schneller ab. Die geringe Initiatorkonzentration (0,01 mol%) bewirkt eine hohe Selektivität

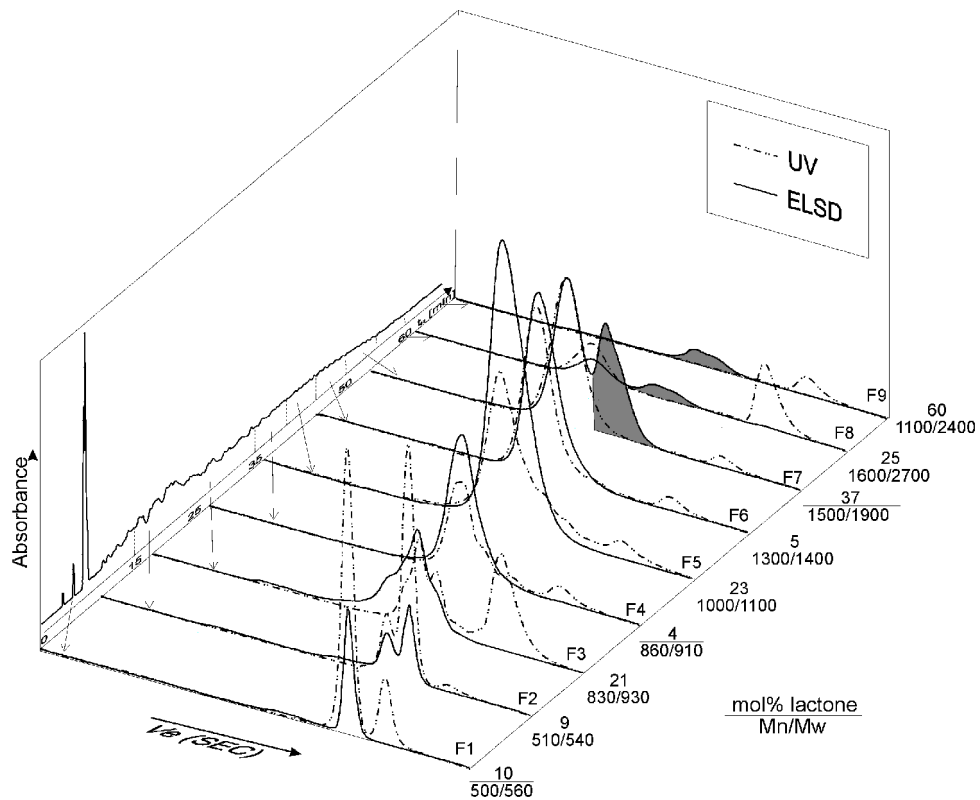
hinsichtlich der Spiroorthoesterbildung. Dies ist das Hauptprodukt nach einer Stunde. Nach einer Reaktionszeit von 4 h ist im HPL-Chromatogramm ein Produktgemisch zu beobachten. Es besteht hauptsächlich aus Spiroorthoester, einer geringen Menge Oligomerer und einem Hydrolyseprodukt des SOE mit 6minütiger Retentionszeit (Abbildung 16).

Die Molmasse der Oligomeren liegt bei  $M_n=1.100$  bzw.  $M_w=1.800$  g/mol. Ein Beispiel für die durch die Copolymerauswertung ermittelte Molmassenverteilung und die molare Comonomerzusammensetzung einer Probe wird in Abbildung 17 gezeigt.



**Abbildung 17** Molmassenverteilung und Molare Comonomerzusammensetzung der Probe aus der Reaktion  $PGE:CL:BF_3 \cdot MA=1:1:0,01$ ;  $120^\circ C$ ; nach 4 Stunden Reaktionsdauer

Um Informationen über die mögliche Bildung von Homopolymeren zu erhalten, wurden die Reaktionsprodukte mit Hilfe der 2D-Chromatographie untersucht. Abbildung 18 zeigt die Ausschlusschromatogramme mit den korrespondierenden Molmassen und den durchschnittlichen chemischen Zusammensetzungen. Die Teilchromatogramme der Fraktionen F7-F9 zeigen jeweils einen hier schattiert dargestellten Peak, der hauptsächlich mit dem ELSD-Detektor registriert wurde. Dies weist auf die Bildung von Caprolacton-Homopolymeren oder Copolymeren mit sehr großen Caprolactonanteilen hin.



**Abbildung 18**

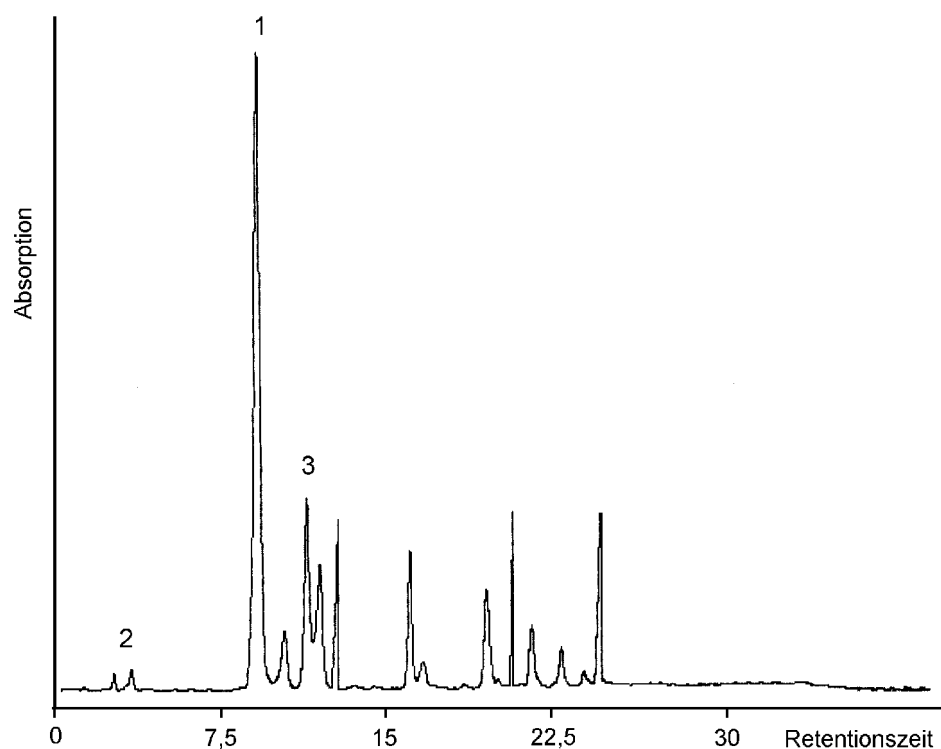
3D-Plot von GPC-Aufnahmen, die offline von der HPLC abgetrennt wurden (Reaktion PGE:CL:BF<sub>3</sub>:MA=1:1:0,01; 120 °C; nach 4 Stunden Reaktionsdauer)

### 3.4.3 Bortrifluorid-Monoethylamin

Das industriell für Epoxidharz-Härtungen oft verwendete Bortrifluorid-Monoethylamin beschleunigt die Reaktion wesentlich schlechter als der  $\text{BF}_3 \cdot \text{MA}$ -Komplex. Auch nach 8 h Reaktionszeit bei 120 °C konnte in der HPLC neben zahlreichen Oligomeren noch ein Rest PGE nachgewiesen werden. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnten keine Doppelbindungen der A-Oligomeren gefunden werden. Die mittleren Molmassen der Oligomeren betragen  $M_n=900$  und  $M_w=1.000$  g/mol.

Die Reaktion des 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonans mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{EtA}$  führt nur zu einem teilweisen Umsatz des Spiroorthoesters. Es entstehen nur sehr wenige Oligomere, die aber nachweislich Estergruppen besitzen, sowie das 3-Phenoxy-1,2-propandiol.

#### Umsetzungen mit $\gamma$ -Butyrolacton



**Abbildung 19**

HPLC-Chromatogramm (PGE:BL: $\text{BF}_3 \cdot \text{EtA}$ =1:1:0,01; 120 °C; nach 3,75 Stunden Reaktionsdauer;

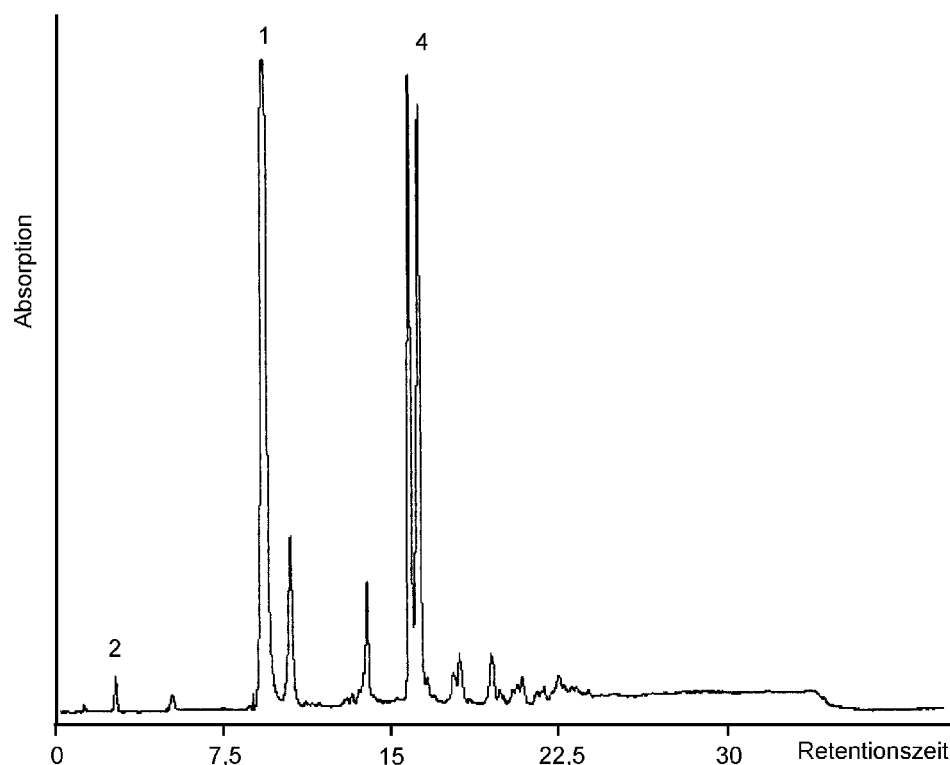
**1** - PGE, **2** - 3-Phenoxy-1,2-propandiol

**3** - 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan)

Die Reaktion von PGE/BL mit Bortrifluorid-Monoethylamin (siehe Abbildung 19) verläuft im Vergleich zu der mit Bortrifluorid-Methoxyanilin wesentlich langsamer und hinsichtlich der Spiroorthoester-Bildung weniger selektiv, das heißt, daß mehr Oligomere (aber weniger als mit Bortrifluorid-Etherat) gebildet werden.

### *Umsetzungen mit $\epsilon$ -Caprolacton*

Vergleicht man die Produkte der Reaktion von PGE/CL in Gegenwart von Bortrifluorid-Monoethylamin nach 3,75 h Reaktionszeit (Abbildung 20) mit den Produkten der PGE/BL-Reaktion (Abbildung 19), zeigt sich der Produktdoppelpeak der jeweiligen Spiroorthoester mit unterschiedlicher Retentionszeit. Da das Caprolacton-Produkt einen um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen erweiterten Ring aufweist, ist die Polarität erwartungsgemäß niedriger als beim Butyrolacton-Produkt. Es hat dadurch eine längere Retentionszeit in der



**Abbildung 20** HPLC-Chromatogramm (PGE:CL:BF<sub>3</sub>·EtA=1:1:0,01; 120 °C; nach 3,75 Stunden Reaktionsdauer;  
**1** - PGE, **2** - 3-Phenoxy-1,2-propandiol,  
**4** - 2-Phoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,6]-undecan)

HPLC. Durch die höhere Reaktionsbereitschaft des Caprolactons kann eine etwas höhere Spiroorthoester-Ausbeute erzielt werden. Danach werden einige niedermolekulare Zwischenprodukte mit kurzer Retentionszeit gebildet (z.B. 3-Phenoxy-1,2-propandiol), die jedoch fast vollständig wieder zu Spiroorthoester und sehr wenig Oligomeren abreagieren. Nach 17,75 h findet man neben nicht weiter umgesetztem Spiroorthoester (ca. 90 %) eine geringe Menge Oligomere mit folgenden Molmassen:  $M_n=1.000$  bzw.  $M_w=1.500$  g/mol.

#### 3.4.4 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol

Da 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol seit langem für die Epoxidharz-Vernetzung eingesetzt wird<sup>54</sup> und in der Literatur als Katalysator für die Härtung von DDGE mit Spiroverbindungen erwähnt wird<sup>55</sup>, ist seine Anwendung im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse.

##### *Umsetzungen mit Phenylglycidether*

Nach ca. einer Stunde Reaktion bei 120 °C entstehen aus PGE in Gegenwart von 0,01 mol% 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol in Acetonitril teilweise unlösliche, aber in THF vollständig lösliche Produkte. Die HPLC der in Acetonitril löslichen Produkte zeigt eine gute Auftrennung, d. h. im Oligomerenbereich sind Doppelpeaks erkennbar. Anfangs ist im FTIR-Spektrum noch die Epoxidbande bei 917  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar, mit deren Abnahme im Verlauf der Reaktion neue Banden bei 1667 und 1639  $\text{cm}^{-1}$  für die C=C-Doppelbindung und eine breite OH-Bande bei 3500  $\text{cm}^{-1}$  entstehen. Deshalb wird geschlußfolgert, daß bevorzugt doppelbindungshaltige A-Oligomere gebildet werden. Dies zeigt sich auch in der HPLC durch das Anwachsen des jeweils zweiten der Doppelpeaks im Verlauf der Reaktion.

Die GPC zeigt eine Kurve mit Molmassen zwischen 400 und 1.000 g/mol, das Maximum liegt bei 800 g/mol. Nach ca. 14 h Reaktionszeit werden alle Produkte wieder in Acetonitril leicht löslich, und in der HPLC werden nur noch niedermolekulare Produkte gefunden. Offensichtlich erfolgt eine Spaltung der Produkte, deren Ursache nicht

festgestellt werden konnte. Da die höchsten Molmassen nach ca. 1 bis 1,5 h gefunden wurden, sollte die Reaktion also nach dieser Zeit abgebrochen werden.

Bei der Verwendung von 0,05 mol% 2,4,6-Tris(dimethyl-aminomethyl)-phenols als Katalysator für die Umsetzung des 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonans konnte mit der HPLC selbst nach 7 Stunden Reaktionsdauer bei 80 °C keine Reaktion festgestellt werden.

### ***Umsetzungen mit Phenylglycidether und $\gamma$ -Butyrolacton***

Nach ca. 14stündiger Reaktionsdauer bei 120 °C sind aus PGE und  $\gamma$ -Butyrolacton in Gegenwart von 0,01 mol% 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol keine höhermolekularen Produkte entstanden, das Produkt ist vollständig in Acetonitril und THF löslich. Die Lactonbande im IR-Spektrum ( $1771\text{ cm}^{-1}$ ) nimmt ab, es entsteht kein Ester. Der abreagierte Lacton-Anteil wird also zu Spiroorthoester umgesetzt.

### ***Umsetzungen mit Phenylglycidether und $\epsilon$ -Caprolacton***

Die Reaktion von PGE mit  $\epsilon$ -Caprolacton erfolgt mit 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol sehr langsam, erst nach ca. 5,5 h ist in der HPLC die beginnende Oligomerenbildung und im FTIR eine Veränderung im Alkanbereich zu erkennen. Da die Lacton- und die Esterbande im Falle des Caprolactons sehr dicht beieinander liegen, können sie nicht zur Identifizierung herangezogen werden. Erst nach 14 h ist das PGE nahezu vollständig zu Spiroorthoester (zeigt sich in der HPLC analog dem PGE-BL-Produkt als Doppelpeak) und sehr wenig phenylgruppenhaltigen Oligomeren umgesetzt. Nebenprodukt ist vermutlich nicht UV-detektierbares oligomeres Caprolacton. Die Molmassen betragen  $M_n=1.100$  bzw.  $M_w=2800\text{ g/mol}$ .



### 3.5 Schlußfolgerungen

Aus den erzielten Ergebnissen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden. Die Vielzahl der möglichen Nebenreaktionen verursacht Probleme bei der Analyse der Produkte. Im Falle der Reaktionen mit  $\gamma$ -Butyrolacton ist die Anzahl der Produkte noch überschaubar. Werden jedoch Reaktionen mit  $\epsilon$ -Caprolacton durchgeführt, das im Gegensatz zum  $\gamma$ -Butyrolacton unter den angewandten Bedingungen zur Homopolymerisation fähig ist, wird die Produktvielfalt wesentlich größer. Einen Lösungsansatz, um diesem analytischen Problem zu begegnen, bietet die HPLC/GPC mit multipler Detektion, sowie die Kombination dieser beiden Verfahren zur zweidimensionalen Chromatographie.

Es wurden die Auswirkungen der Variation der Katalysatoren auf die Art der Produkte untersucht. Mit Bortrifluorid-Etherat reagieren die Ausgangsstoffe stark exotherm, dabei tritt eine PGE-Homooligomerisation und eine CL-Homopolymerisation auf. Je besser die Reaktionswärme abgeführt wird, z. B. durch Kühlen, Arbeiten in halogenierten Lösungsmitteln oder im Lactonüberschuß, um so mehr Spiroorthoester und weniger Nebenprodukte werden erhalten.

Der Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex zeigt dagegen eine sehr hohe Selektivität bezüglich der Spiroorthoester-Bildung, es treten fast keine Nebenprodukte auf. Deshalb ist  $\text{BF}_3\cdot\text{MA}$  zur Spiroorthoester-Herstellung gut geeignet.

Auch der Bortrifluorid-Monoethylamin-Komplex weist eine gute Selektivität bezüglich der Spiroorthoester-Bildung auf. Da aber keine gute Beschleunigung stattfindet und daraus lange Reaktionszeiten resultieren, werden von dieser Verbindung auch in den Reaktionen mit DDGE keine guten Ergebnisse erwartet.

Das technisch interessante 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol ist ein weniger effektiver Beschleuniger als das  $\text{BF}_3$ -Etherat und seine Selektivität hinsichtlich der Spiroorthoesterbildung ist nicht so hoch wie die des  $\text{BF}_3$ -Methoxyanilin-Komplexes. Aber es weist gegenüber diesen Verbindungen einen praktischen Vorzug auf - es muß nicht unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden. Dieses sollte bei den Versuchen an vernetzenden Systemen mit dem Ziel der Probekörperherstellung ein entscheidender Vorteil sein.

## 4 Untersuchungen an vernetzenden Systemen

Die Ergebnisse, die an den monofunktionellen, nicht vernetzbaren Systemen erhalten wurden, sollen nun auf vernetzbare difunktionelle Systeme übertragen werden. Dazu wurde zunächst ein difunktionaler Spiroorthoester hergestellt.

### 4.1 Herstellung von 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxy-phenyl)-propan

Die Herstellung von 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxy-phenyl)-propan erfolgt nach KLEMM et al.<sup>56</sup> aus DDGE und  $\gamma$ -Butyrolacton im Überschuß. Da der verwendete Katalysator Bortrifluorid-Etherat das Epoxid unter starker Wärmeentwicklung polymerisiert, wird Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet. Trotz schonender Reaktionsführung wird jedoch ein Teil des Epoxides nicht zum gewünschten Spiroorthoester umgesetzt, sondern bereits oligomerisiert. Weitere Ausbeuteverluste treten bei den erforderlichen Aufarbeitungsprozeduren auf. Das gereinigte Endprodukt ist von honigartiger Konsistenz und kristallisiert erst nach ca. einem halben Jahr aus. Die auftretenden Zwischen- und Nebenprodukte wurden bisher nicht näher charakterisiert.

### 4.2 Mögliche Reaktionen

Die Spiroorthoester-Synthese wurde auf allen Verarbeitungsstufen mit Hilfe der HPLC und der FTIR-Spektroskopie verfolgt. Dabei konnte wie bei der Herstellung der monofunktionellen Spiroorthoester das Auftreten einer Vielzahl von Nebenprodukten festgestellt werden. Das auf der folgenden Seite dargestellte Schema gibt eine Übersicht über mögliche Reaktionen in den vernetzbaren Reaktionsmischungen.

a)	Bisepoxid	→	(Oligomere →) Epoxidharz-Netzwerk
b)	Lacton	→	Oligomere
c)	Bisepoxid + Lacton	→	Mono- und Dispiroorthoester
d)	Bisepoxid + Lacton	→	Netzwerk mit Ether-Ester-Strukturen (Vernetzung über Spiroorthoester-Zwischenprodukte)
e)	Dispiroorthoester	→	Netzwerk mit Ether-Ester-Strukturen
f)	Dispiroorthoester	→	Epoxidharz-Netzwerk + Lacton (+ Lactonoligomere)
g)	SOE + Bisepoxid	→	Netzwerk mit Ether-Ester-Strukturen

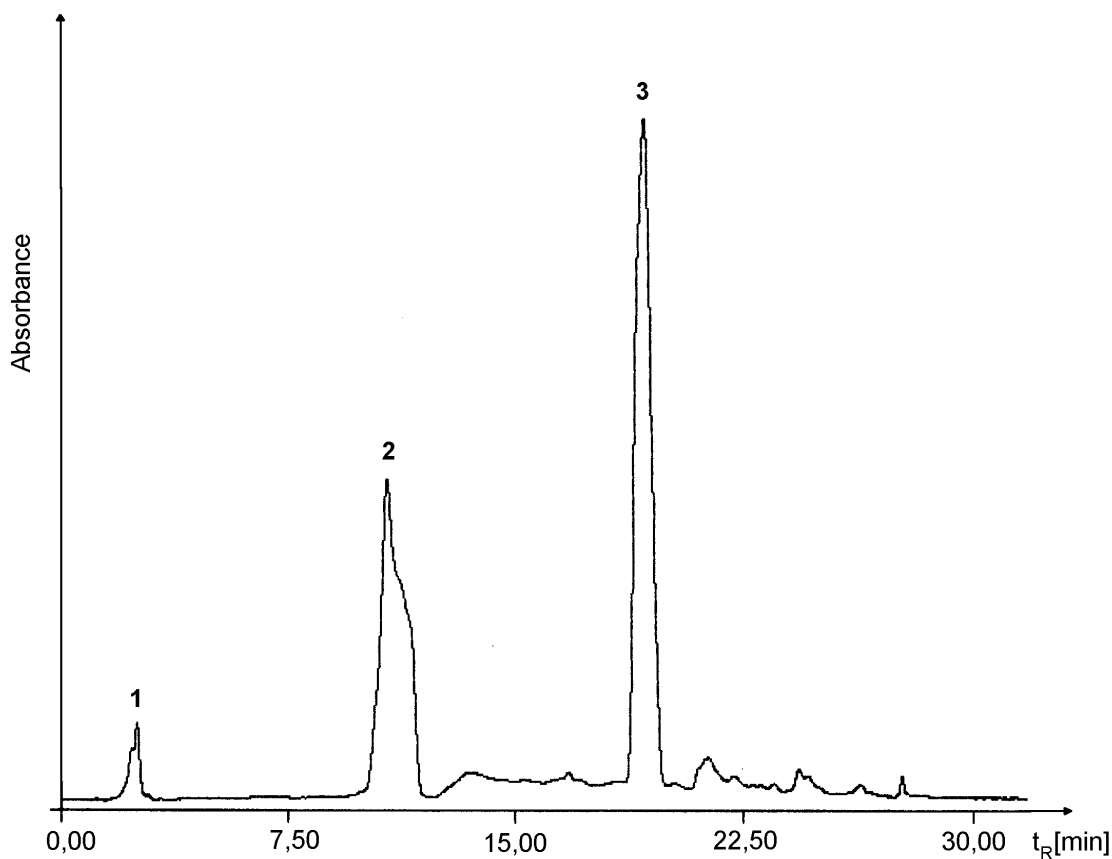
### Schema 2 Übersicht über Reaktionen und Produkte in den vernetzbaren Systemen

Die Epoxidreaktion (Schema 2 a) liefert vor allem unlösliche vernetzte Polymere. Diese sind nur wenigen Methoden der Analyse ihrer chemischen Struktur, wie z. B. FTIR und Festkörper-NMR, zugänglich. Außerdem entstehen - vor allem am Beginn der Reaktion - lösliche Oligomere. Diese können beispielsweise durch FTIR, HPLC und GPC charakterisiert werden.

Die Homopolymerisation des Lactons (Schema 2 b) ist bei Verwendung des  $\epsilon$ -Caprolactons auch in den vernetzungsfähigen Systemen zusätzlich zu berücksichtigen.

Zur Spiroorthoester-Bildung (Schema 2 c) ist anzumerken, daß das bifunktionelle DDGE natürlich auch nur mit einer Epoxidgruppe reagieren kann. Das daraus resultierende Spiroorthoester/Epoxid (Mono-SOE) hat eine andere Polarität als das an beiden Epoxidgruppen umgesetzte Produkt (Di-SOE) und kann somit in der HPLC getrennt nachgewiesen werden (siehe Abbildung 21).

Weitere, unlösliche Nebenprodukte bei der Spiroorthoester-Herstellung sind Epoxidharznetzwerke, die nachweislich Ether-Ester-Strukturen besitzen, was auf die Einbeziehung des Spiroorthoesters oder des Lactons in die Vernetzungsreaktion schließen läßt (Schema 2 d, e und g).



**Abbildung 21** Produkte der Reaktion von DDGE mit BL in Gegenwart von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ;  
**1** - nicht näher charakterisiertes Hydrolyseprodukt des DDGE  
**2** - Mono-SOE  
**3** - Di-SOE (2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxyphenyl)-propan)

Erste Ergebnisse zur Vernetzung von 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxyphenyl)-propan wurden am Scherscheibenviskosimeter erhalten. Zunächst wurde versucht, den Spiroorthoester zu polymerisieren bzw. mit DDGE vernetzend zu copolymerisieren. Mit dem verwendeten Katalysator 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol konnte bei 150 °C kein Viskositätsanstieg durch Vergelung des Dispiroorthoesters festgestellt werden. Durch Zugabe des für Epoxidharzsysteme üblichen Härter Hexahydrophthalsäureanhydrid im Molverhältnis 1:1 zum Dispiroorthoester wird bei 150 °C eine sofortige Vergelung erreicht. Eine 1:1-Copolymerisation mit DDGE ist mit sehr langen Gelzeiten verbunden. Bei 190 °C kann erst nach 108 min ein Viskositätsanstieg registriert werden. Reines DDGE hat vergleichsweise mit derselben Menge 2,4,6-DMP

eine Gelzeit von 13 min. Das am Scherscheibenviskosimeter aus Dispiroorthoester und DDGE entstandene Produkt hat für ein vernetztes Epoxidharz ungewöhnliche elastische Eigenschaften. Es wurde mittels DRIFT-Technik am FTIR-Gerät untersucht. Dabei ist eine kleine Esterbande bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die auf eine Spiringöffnung während der Reaktion hinweist. Eine Schulter bei  $1770\text{ cm}^{-1}$  deutet auf abgespaltenes Butyrolacton hin, dies steht im Einklang mit den an den monofunktionellen Systemen gefundenen Ergebnissen (siehe auch Schema 2 f).

Die Umsetzung von Dispiroorthoestern mit Epoxiden ohne den Einsatz zusätzlicher Härter führt innerhalb annehmbarer Reaktionszeiten nicht zu Copolymernetzwerken. Da die Herstellung reiner Dispiroorthoester aufgrund der vernetzenden konkurrierenden Reaktionen sehr aufwendig ist, wurde nun die direkte Vernetzung von DDGE mit Lactonen ohne die Isolierung der in situ auftretenden Spiroorthoester-Verbindungen betrachtet.

#### **4.3 Untersuchungen zur Selektivität verschiedener Katalysatoren für die Modifizierung von Epoxidharznetzwerken über spirocyclische Strukturen**

Zunächst mußte ein für die Vernetzung geeigneter Katalysator gefunden werden. Zur Auswahl standen die bereits an den monofunktionellen Systemen getesteten Verbindungen. Alle zur Netzbildung führenden Reaktionen wurden nach der Vernetzung des Systems ausschließlich mit der FTIR verfolgt. Eine den Anforderungen der Festkörper-NMR genügende Probenpräparation war aufgrund der beschriebenen elastischen Eigenschaften der Proben nicht möglich. Monomere und lösliche Zwischenprodukte bzw. aus dem Netzwerk mit Tetrahydrofuran extrahierte Endprodukte wurden mittels FTIR, GPC und Elementaranalyse untersucht.

Das auch für die Herstellung des 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxyphenyl)-propans verwendete Bortrifluorid-Etherat reagiert sowohl mit Diandiglycidether als auch mit  $\epsilon$ -Caprolacton sehr heftig und exotherm unter Bildung von Oligomeren. Durch die sofortige Vergelung an der Initiatoreintropfstelle kann die Mischung nicht mehr homogenisiert werden. Die Verteilung der Reaktionswärme ohne Lösungsmittel ist kaum möglich. Deshalb ist Bortrifluorid-Etherat zur Probekörper-herstellung ungeeignet.

Die Anwendung des Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplexes für die vernetzenden Systeme gestaltet sich schwierig, da der Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff zumindest bis zum Gelpunkt notwendig erscheint. Arbeitet man unter anaeroben Bedingungen, vernetzt das System DDGE-BL recht schnell, unter Lufteinfluß kann keine Vernetzung festgestellt werden. Die braun-violette Verfärbung der Probe weist dann auf Zersetzung des Komplexes hin. Deshalb ist eine Probekörperherstellung z.B. von Schulterstäben unter den gegebenen Laborbedingungen nicht möglich. Aus unter Argonatmosphäre gehärteten Proben konnte der Spiroorthoester mit Acetonitril herausgelöst und mit Hilfe der HPLC nachgewiesen werden.

Das Bortrifluorid-Monoethylamin zeigte sich bereits in den Versuchen mit Phenylglycidether als zu wenig reaktiv und wurde deshalb nicht für weitere Vernetzungsreaktionen verwendet.

Dagegen ist das 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol sehr gut für die Herstellung von Probekörpern geeignet, da es sich ohne Schutzgas handhaben läßt und annehmbare Reaktionszeiten hat.

Es wurde festgestellt, daß sich nicht alle bisher für die Untersuchungen an den monofunktionellen Systemen verwendeten Katalysatoren auch für die difunktionellen Systeme uneingeschränkt verwenden lassen. Die Aussagen hinsichtlich ihrer Reaktivität und Selektivität sind aber durchaus übertragbar. Für alle folgenden Versuche wurde deshalb 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol als Katalysator benutzt.

#### **4.4 Netzwerke aus Diandiglycidether - Modifizierung mit $\gamma$ -Butyrolacton, $\epsilon$ -Caprolacton und Polycaprolacton**

Alle Proben wurden mit jeweils 0,05 mol% 2,4,6-Tris(dimethyl-aminomethyl)-phenol bezogen auf 1 mol Diandiglycidether hergestellt. Dabei wurden die Mischungen bei ca. 50 °C vor und nach Zugabe des Beschleunigers zügig homogenisiert und möglichst blasenfrei in die Formen eingebracht.

Es zeigte sich jedoch bei der Probekörperherstellung als generelles Problem, daß die Proben "schwitzen". Das heißt, die Proben reichern an der Oberfläche Lacton an, weil die Lactone einen hohen Dampfdruck haben. Deshalb mußte ein Temperaturkompromiß

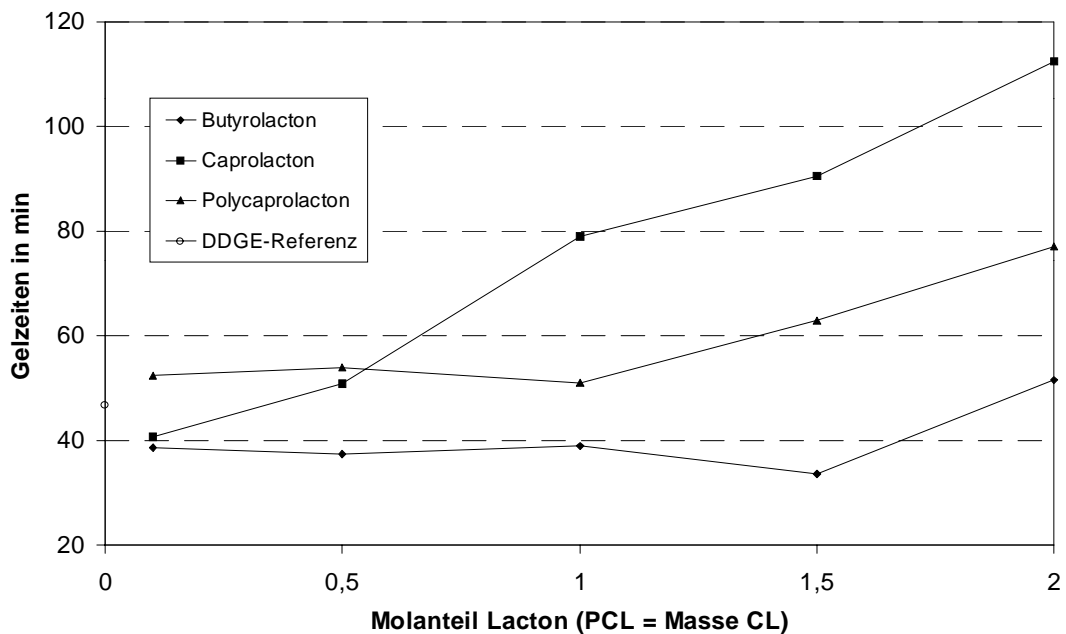
gefunden werden. Benötigt wird eine Temperatur, die niedrig genug ist, diesen Effekt zu minimieren, aber die Gelzeit soll sich trotzdem in akzeptablen Bereichen bewegen. Für die Härtung wurden deshalb die Proben zunächst schnell auf 100 °C aufgeheizt und danach für 3,5 h auf der Reaktionstemperatur von 100 °C gehalten. Um innere Spannungen möglichst gering zu halten, wurde während 1 h langsam auf 150 °C erhöht und 3 h bei dieser Temperatur nachgehärtet. Es schloß sich eine langsame Abkühlphase im Trockenschrank bis auf Raumtemperatur an.

Es wurden Proben mit unterschiedlichen Anteilen an  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\epsilon$ -Caprolacton gehärtet. Da die Möglichkeit der Homopolymerisation von CL bekannt ist, ergab sich außerdem die Frage, welchen Einfluß die direkte Zugabe von Polycaprolacton (PCL) auf die Vernetzungsreaktion und die Eigenschaften der Netzwerke hat. Dazu wurde ein technisches Polymer der Fa. UNION CARBIDE in pulverisierter Form zugesetzt. Aufgrund des höheren Schmelzbereiches von 58 - 64 °C (vgl. DDGE Fp = 42 °C) mußten die Proben zur Homogenisierung etwas stärker erwärmt werden (auf ca. 65 °C). Um vergleichbare Mischungen zu erhalten, wurden die gleichen Massenverhältnisse PCL zu DDGE wie CL zu DDGE eingesetzt.

Um den Einfluß der Variation der chemischen Zusammensetzung auf die Probeneigenschaften besser einschätzen zu können, wurde als Referenz eine nichtmodifizierte reine DDGE-Netzwerkprobe hergestellt.

#### 4.4.1 Gelzeit

Beim Erhitzen mit geeigneten Beschleunigern bilden sich in den bifunktionellen Epoxidharzproben zunächst Kettenverlängerungsprodukte. Mit fortschreitender Reaktionsdauer werden die Produkte immer komplexer, das heißt, es bilden sich kettenübergreifende Strukturen. Dieser Moment wird Gelpunkt genannt und ist der Beginn der Vernetzung. Makroskopisch verursacht dieser Qualitätssprung der Molekülstrukturen einen starken Viskositätsanstieg der vorher dünnflüssigen Proben. Zur Bestimmung des Zeitpunktes dieser Eigenschaftsänderung, der sogenannten Gelzeit, in Abhängigkeit von der Temperatur wurde ein Scherscheibenviskosimeter (Cycloviscograph) verwendet.



**Abbildung 22** Gelzeiten bei 100 °C in Abhängigkeit vom Lactongehalt

Wie aus Abbildung 22 ersichtlich ist, hat die Zugabe von Butyrolacton im stöchiometrischen Unterschuß eine Verkürzung der Gelzeit zur Folge. Es ist anzunehmen, daß das Lacton während der Reaktion als reaktiver Verdünner wirkt. Hierunter werden alle Stoffe verstanden, deren Zusatz eine Viskositätsabnahme des Harzes zur Folge hat und die zudem fähig sind, beim Aushärtungsprozeß mit den Harzkomponenten zu reagieren und in das makromolekulare Skelett eingebaut zu werden. Die Verlängerung der Gelzeit bei stöchiometrischem Ansatz steht nicht im Widerspruch dazu, da aus den Modellversuchen bekannt ist, daß nicht die Gesamtmenge des Lactons abreagiert. Der nichtumgesetzte Lactonanteil wirkt also als Lösungsmittel und behindert durch den Verdünnungseffekt die Vernetzung<sup>57</sup>.

Die Gelzeiten sind bei Caprolactonzugabe etwas länger als bei Butyrolactonzugabe und nehmen noch stärker zu. Auch das Caprolacton kann als Reaktivverdünner an der Vernetzung teilnehmen. Die im Vergleich zum Butyrolacton längere Gelzeit kann an dieser Stelle vorerst nur hypothetisch damit begründet werden, daß das CL noch zu weiteren Kettenverlängerungen beiträgt, bevor die Vernetzungsreaktionen zu meßbaren Viskositätssteigerungen führen.

Der Zusatz von Polycaprolacton führt zu einer drastischen Verlängerung der



Gelzeiten. Die Wahrscheinlichkeit der Beteiligung von PCL-Endgruppen an chemischen Reaktionen ist schon aus statistischen Gründen gering. Da das Polycaprolacton bei der Meßtemperatur von 100 °C flüssig ist, wirkt es primär als Verdünner des Epoxids. Interessant ist die mit stärkerem Modifizierungsgrad zunehmende Biegsamkeit der bei dieser Messung erhaltenen gehärteten Proben. Die mechanischen Eigenschaften können jedoch nur an genormten bzw. normanalogen Probekörpern exakt bestimmt werden, wie in einem späteren Abschnitt beschrieben wird. Die am Scherscheibenviskosimeter gehärteten Scheibchen konnten jedoch für spektroskopische Untersuchungen weiterverwendet werden.

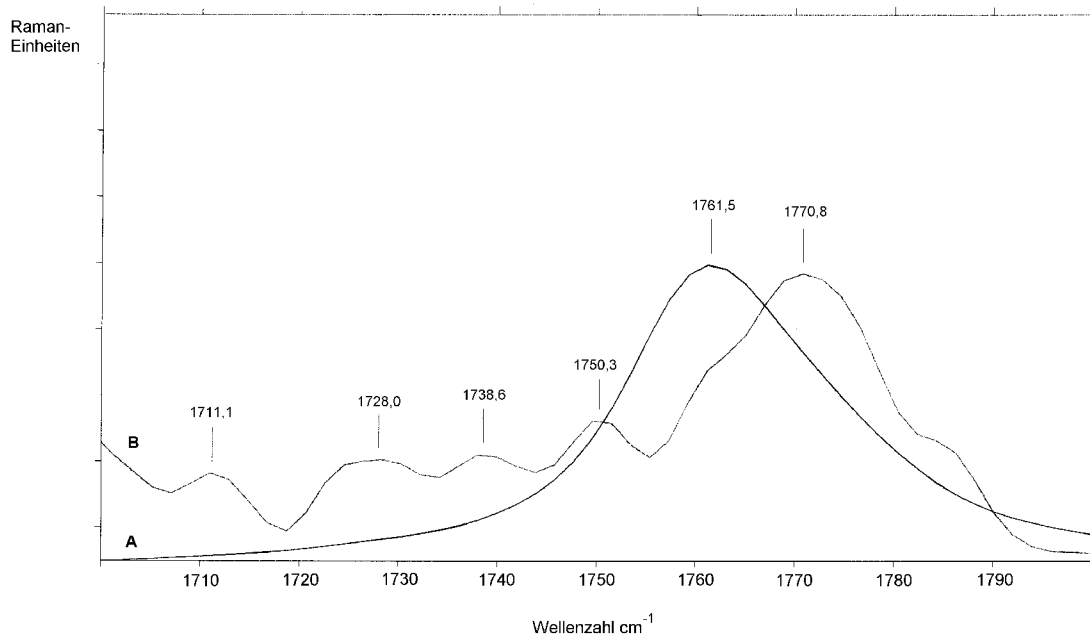
#### 4.4.2 FTIR- / Raman-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie wurde benutzt, um die Umsetzung des  $\gamma$ -Butyrolactons mit dem DDGE zu verfolgen. Wie in den Modellversuchen an den monofunktionellen Systemen kann bei der Härtung der Proben mit fortschreitender Reaktion eine Abnahme der Lactonbande bei 1771  $\text{cm}^{-1}$  und das Entstehen einer Esterbande bei 1734  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Vergleicht man Proben mit unterschiedlichem Anfangsgehalt an  $\gamma$ -Butyrolacton, so wird in Analogie zu den Modellversuchen festgestellt, daß das  $\gamma$ -Butyrolacton nicht völlig umgesetzt wird (siehe Abschnitt 3.2). Der Umsatz ist sogar noch schlechter, was damit begründet werden kann, daß aufgrund der raschen Vergelung der Proben die Zeit zur erfolgreichen Aktivierung der Reaktionspartner nicht ausreicht, um vor dem Einschluß in der Harzmatrix zur Reaktion zu führen. Die Intensität der Esterbande als Maß für den Lactonumsatz erreicht bei allen Proben nur einen vergleichsweise geringen Wert, das nichtumgesetzte Lacton ist durch eine dem Anfangsgehalt proportionale intensive Lactonbande nachweisbar.

Da alle Carbonylgruppen in der FTIR-Spektroskopie sehr intensive Banden verursachen und es besonders im Falle des Caprolactons zu Überlagerungen kam, gab es dabei keine eindeutigen Ergebnisse. Deshalb wurden ausgewählte Proben mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Die interessierenden Ester- und Lactonbanden sind im Raman-Spektrum weit weniger intensiv und können somit genauer ausgewertet werden.

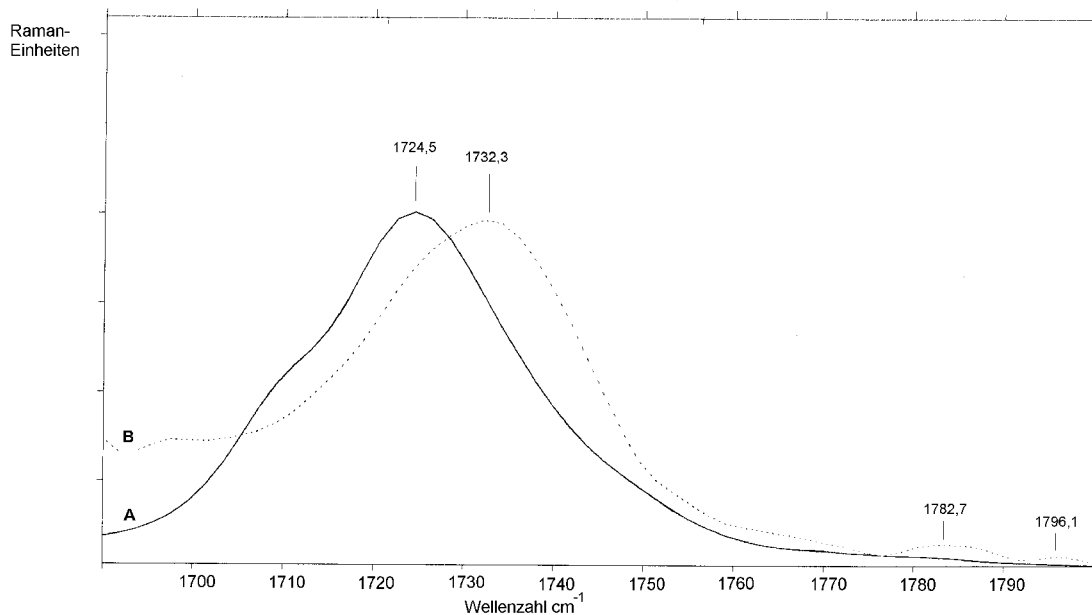
Im Raman-Spektrum von  $\gamma$ -Butyrolacton befindet sich die Lactonbande bei

1761,5  $\text{cm}^{-1}$ . Eine gehärtete Probe mit einem eingesetzten Verhältnis von DDGE:BL=1:1 zeigt neben einem Rest dieser Bande weitere Banden bei 1770,8; (1750,3; 1738,6; 1728,0 und 1711,1)  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 23). Dies weist auf Produkte mit Estergruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung hin.



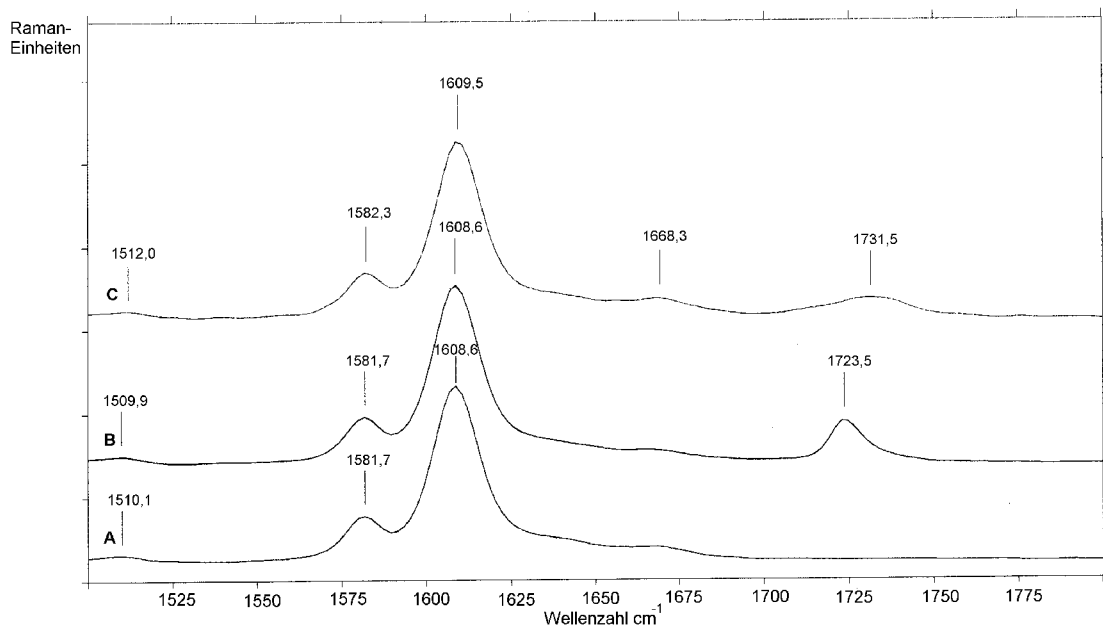
**Abbildung 23** Raman-Spektrum  
 A  $\gamma$ -Butyrolacton (flüssig)  
 B DDGE:BL:Tris=1:1:0,05 (Molverhältnis, gehärtete Probe)

Die Lactonbande des  $\epsilon$ -Caprolactons ist im Ramanspektrum bei 1724,5  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. In einer gehärteten Probe mit einem eingesetzten Verhältnis von DDGE:CL=1:1 zeigt sich bei 1732,3  $\text{cm}^{-1}$  eine gegenüber dem  $\epsilon$ -Caprolacton deutlich zur größeren Wellenzahl verschobene Carbonylbande (siehe Abbildung 24). Dieses deutet darauf hin, daß kein Ausgangsstoff Lacton mehr im Netzwerk enthalten ist, sondern eine vollständige Umsetzung des  $\epsilon$ -Caprolactons mit DDGE stattgefunden hat.



**Abbildung 24** Raman-Spektrum  
 A  $\epsilon$ -Caprolacton (flüssig)  
 B DDGE:CL:Tris=1:1:0,05 (Molverhältnis, gehärtete Probe)

Eine gehärtete Probe mit einem eingesetzten Verhältnis von DDGE:PCL=1:0,317 Massenanteile zeigt im Raman-Spektrum bei  $1731,5 \text{ cm}^{-1}$  eine gegenüber dem reinen Polycaprolacton ( $1723,4 \text{ cm}^{-1}$ ) deutlich verschobene Carbonylbande. Zum Vergleich wurde eine gehärtete Probe, die nur DDGE enthält, zerkleinert und mit der entsprechenden Polycaprolacton-Menge nachträglich gemischt. Dieses Spektrum zeigt, wie zu erwarten, bei  $1723,5 \text{ cm}^{-1}$  die ursprüngliche PCL-Carbonylbande (Abbildung 25). Es hat also eine Reaktion des PCL mit dem Epoxid stattgefunden. Beim Vorliegen einer rein physikalischen Mischung würde keine so signifikante Bandenverschiebung auftreten. Ein Kurvenfitting ergibt, daß sich unter der Carbonylbande des reinen und reagierten PCL jeweils mehrere Banden überlagern. Im FTIR-Spektrum (PAS-Detektion) ist die Verschiebung der Carbonylbanden ebenfalls nachweisbar.

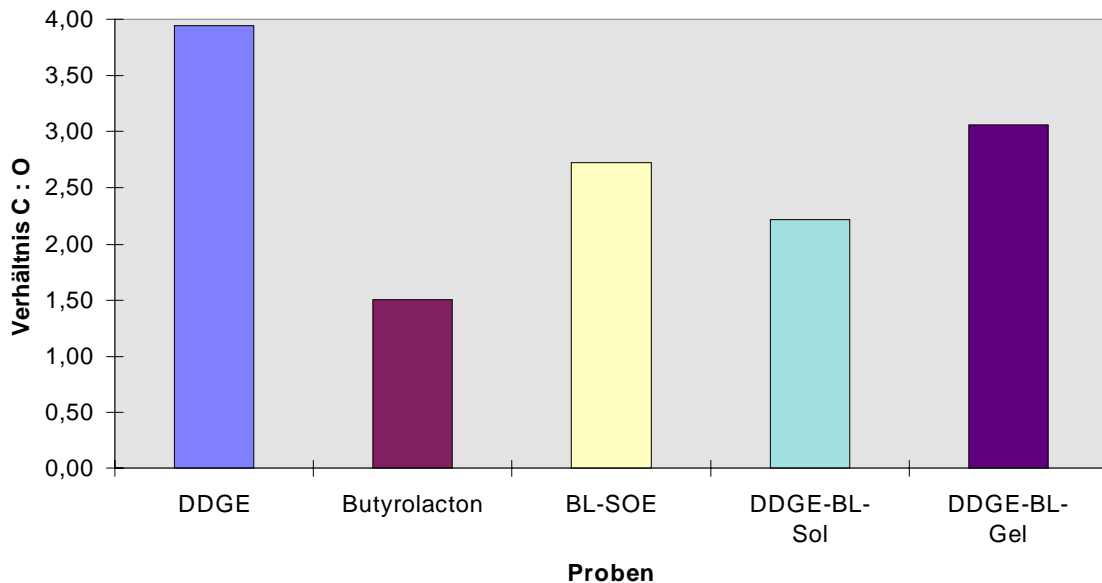


**Abbildung 25** Raman-Spektrum  
 A DDGE:Tris=1:0,05 (gehärtete, nichtmodifizierte Probe)  
 B Mischung aus A und 0,317 Massenanteilen PCL (pulverisiert)  
 C DDGE:PCL:Tris (1:0,317 Massenanteile, gehärtete Probe)

Die ermittelten Gelzeiten und die spektroskopischen Untersuchungen allein lassen jedoch noch keine Rückschlüsse auf den Aufbau der chemischen Netzwerke zu. Da diese aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht für chromatographische Untersuchungen geeignet sind, entfällt eine in der Polymeranalytik wichtige Methode. Es ist jedoch bekannt, daß zu Beginn einer Vernetzungsreaktion noch lösliche Produkte entstehen. Nach der Trennung der löslichen von den unlöslichen Probenbestandteilen in den sogenannten Sol- und Gelanteil können gegebenenfalls mit der Chromatographie, Spektroskopie und Elementaranalyse noch Hinweise auf die Zusammensetzung der Proben erhalten werden.

#### 4.4.3 Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse wurden vergelte Proben aus dem Versuch am Scherscheibenviskosimeter in THF aufgenommen. Nach zwei Tagen wurden der Sol- und Gelanteil getrennt und getrocknet. Die Elementaranalysen-Ergebnisse der Probe mit dem Molverhältnis DDGE : BL = 1 : 2 werden im folgenden Diagramm dargestellt.



**Abbildung 26** Ergebnisse der Elementaranalyse

Es wird das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff in den Proben untersucht. Der Ausgangsstoff DDGE enthält relativ viel Kohlenstoff ( $C:O = 3,94$ ), dagegen enthält das  $\gamma$ -Butyrolacton einen großen Sauerstoffanteil und das Verhältnis  $C : O$  ist damit gering ( $C:O = 1,50$ ). Der synthetisierte Spiroorthoester aus DDGE und Butyrolacton hat deshalb ein mittleres  $C:O$ -Verhältnis ( $C:O = 2,27$ ). Ein ideales Netzwerk aus der vergleichbaren DDGE/BL-Mischung sollte demnach die gleichen Werte wie der Spiroorthoester ergeben. Der extrahierte Sol-Anteil der vergelten Netzwerkprobe hat aber einen geringeren Kohlenstoffgehalt ( $C:O = 2,21$ ). Dieses Ergebnis korrespondiert mit FTIR-Ergebnissen - wie schon bei den Versuchen an den monofunktionellen Systemen ist das Butyrolacton nicht mit äquivalenter Menge an der Reaktion mit dem Epoxid beteiligt - deshalb hat der Solanteil einen geringeren Kohlenstoffgehalt. Die FTIR zeigt auch deutlich nicht umgesetztes Lacton ( $1771 \text{ cm}^{-1}$ ). Dagegen ist im Gel der Kohlenstoffgehalt größer, das heißt, es wurde weniger Lacton in das Netzwerk eingebaut, als theoretisch möglich ist. Mit  $\epsilon$ -Caprolacton wird ein ähnliches Ergebnis erhalten.

Bei der Elementaranalyse der polycaprolactonhaltigen Proben konnte kein Unterschied zwischen Sol und Gel festgestellt werden. Dies allein läßt jedoch noch keinen Rückschluß auf das tatsächliche Einbauverhalten des Polycaprolactons in das Netzwerk zu

(weitere Ergebnisse der Elementaranalyse siehe Anhang, Tabelle 14).

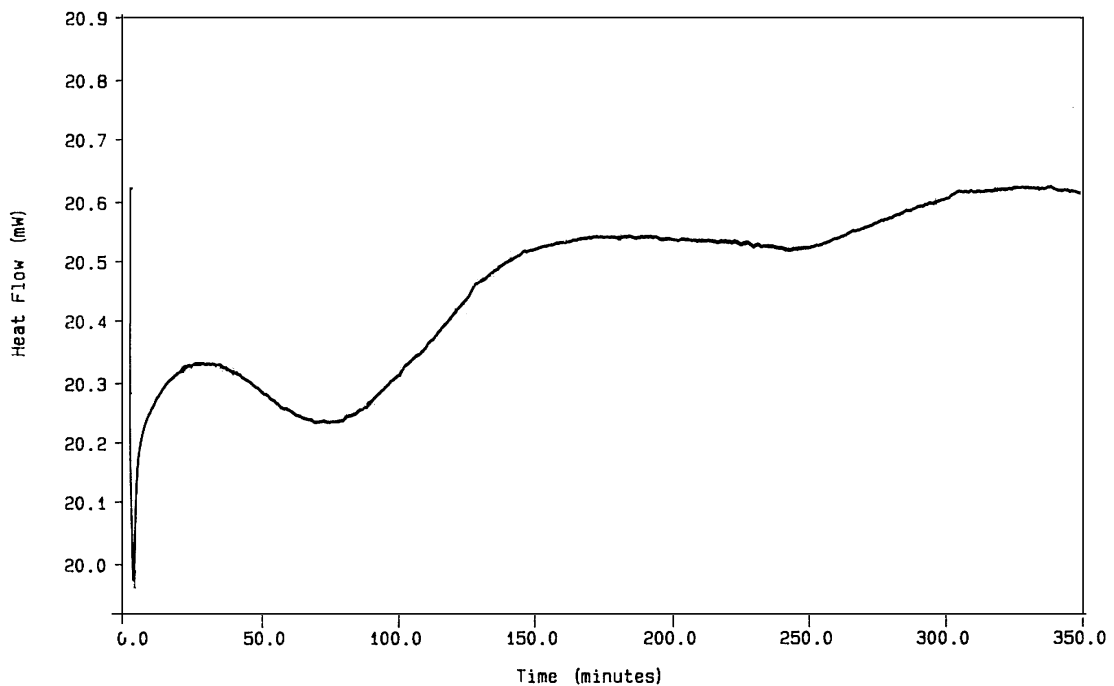
Eine bisher im Rahmen dieser Arbeit noch nicht betrachtete Methode, um zusätzliche Informationen über die während der Netzwerkbildung ablaufenden chemischen Reaktionen zu erhalten, ist die Differentialkalorimetrie. Dabei können mit Hilfe registrierter Enthalpieänderungen Reaktionen verfolgt werden.

#### 4.4.4 Differentialkalorimetrie

Die Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry - DSC) ist eine Methode, mit der Phasenumwandlungen in Polymeren untersucht werden können. Probe und Vergleichssubstanz befinden sich dabei in zwei getrennt beheizten, aber untereinander möglichst gleichen kleinen Öfen. Die Temperaturen von Probe und Vergleichssubstanz werden durch Widerstandsthermometer gemessen und in einem Steuergerät miteinander verglichen. Wenn zum Beispiel die Probe eine etwas niedrigere Temperatur als die Referenz hat, bewirkt das Steuergerät eine Verstärkung der Heizung des Probeofens, bis sich die Temperaturdifferenz Null einstellt. Die Differenz der für die Heizung von Probe und Referenz erforderlichen Stromstärken wird verstärkt und mit einem Schreiber registriert. Der Schreiberausschlag ist in diesem Fall nicht proportional zur Temperaturdifferenz  $\Delta T$  wie bei der Differentialthermoanalyse, sondern zur Wärmekapazität der Probe.

Bei der Erwärmung der Polymerproben auftretende Phasenumwandlungen z. B. am Glasübergang oder durch Schmelzen kristalliner Bereiche sind mit Energieaufnahme verbunden. Dies äußert sich in einem meßbaren Anstieg der Enthalpie  $H$  und der spezifischen Wärme  $C_p$ .

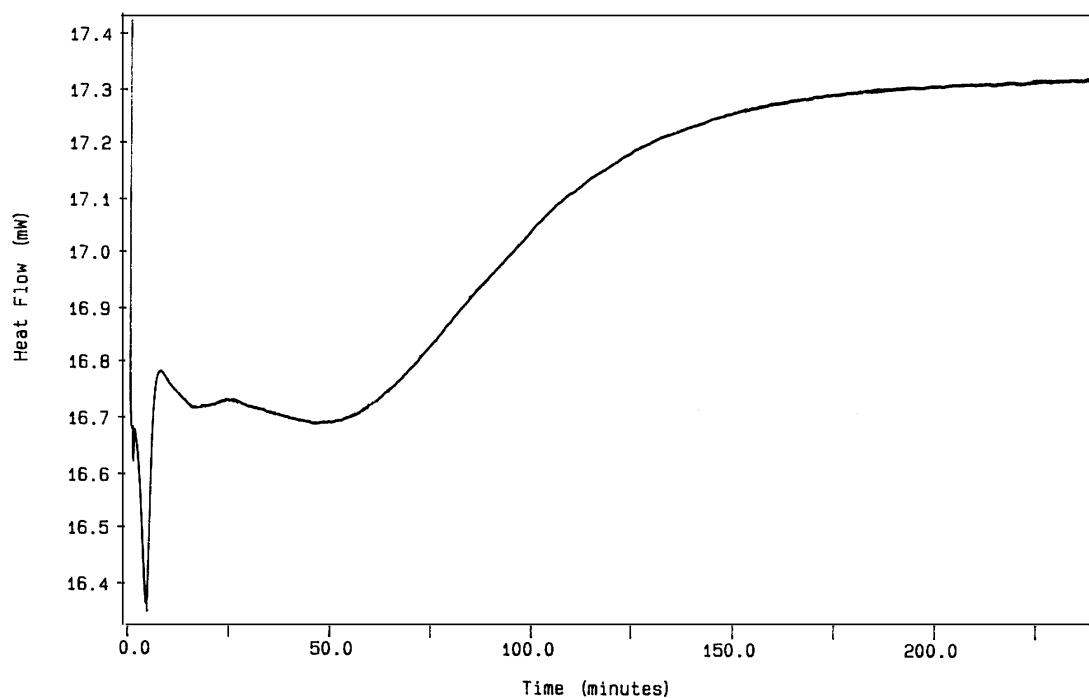
Auch chemische Reaktionen von Monomeren und Polymeren sind in der Regel mit einer Enthalpieänderung der Probe verbunden. Insbesondere Reaktionen, die erst oberhalb der Raumtemperatur einsetzen, können mit Hilfe von DSC-Messungen isotherm oder anisotherm untersucht werden. In inerter Gasatmosphäre (z. B. Stickstoff) lassen sich endotherme oder exotherme Zersetzungs, Abbau- und Vernetzungsreaktionen verfolgen<sup>59</sup>.



**Abbildung 27** DSC-Kurve der isothermen Härtung der Probe mit der Zusammensetzung DDGE:BL:2,4,6-DMP=1:0,5:0,05; Temperatur 100 °C

In der Abbildung 27 wird eine für unterstöchiometrische Butyrolactongehalte typische DSC-Kurve gezeigt. Es wird deutlich, daß die Reaktion zweistufig abläuft. Bei den Proben mit 1,5 und 2 Molanteilen BL wird diese Mehrstufigkeit nicht mehr so deutlich. Da bereits aus FTIR-Untersuchungen bekannt ist, daß das Butyrolacton nicht vollständig in das Netzwerk eingebaut wird, ist zu vermuten, daß das zur Temperierung benutzte Gas, das in einem langsamen Strom an der DSC-Zelle entlang geleitet wird, verdunstete BL-Mengen mitreißt. Dieser Effekt führt zu einer Verringerung der Menge der vorher exakt eingewogenen Probe. Eine nachträgliche Mengenkorrektur war mit der Auswertungssoftware nicht möglich. Da die erhaltenen Enthalpiewerte auf ein Gramm normiert werden, ist die genaue Auswertung für kinetische Zwecke also nicht sinnvoll. Die Enthalpieänderungen können deshalb nur als Trendwerte angesehen werden.

Mit Caprolacton erfolgt ebenfalls eine mehrstufige Umsetzung, die Form der Kurve unterscheidet sich jedoch von der butyrolactonhaltigen Probe vor allem durch die Intensität der zweiten Stufe (Abbildung 36).



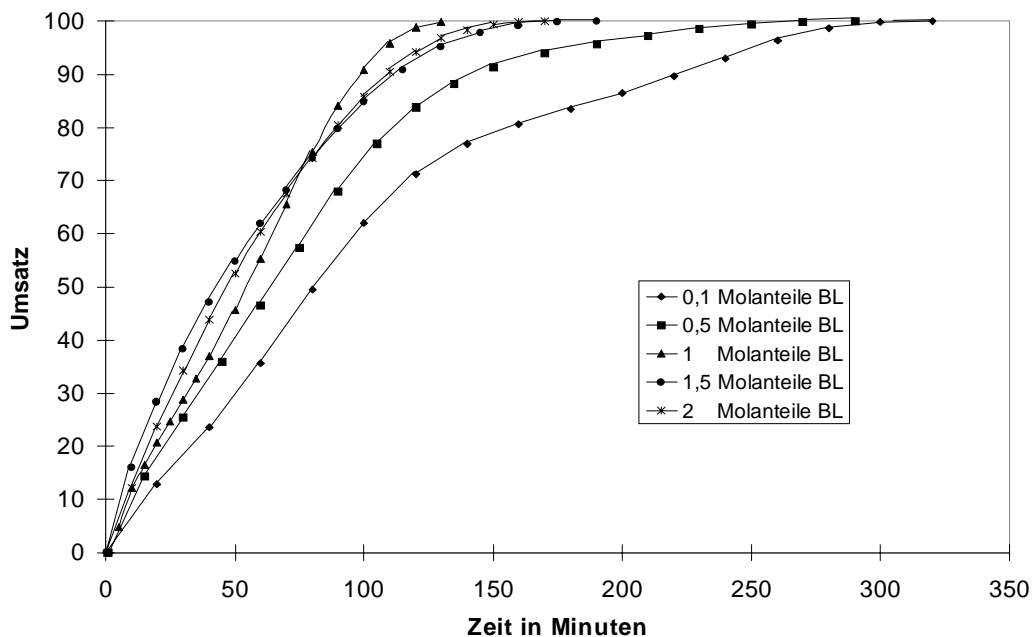
**Abbildung 28** DSC-Kurve der isothermen Härtung der Probe mit der Zusammensetzung DDGE:CL:2,4,6-DMP=1:0,5:0,05; Temperatur 100 °C

In der Abbildung 28 werden die Umsatz-Zeit-Kurven aus den DSC-Ergebnissen der isothermen Härtung von butyrolactonhaltigen Epoxidproben gezeigt. Es wird deutlich, daß mit einem steigenden Molanteil bis zu 1 Mol Butyrolacton pro Mol DDGE die Umsetzung der Ausgangsstoffe vor allem im Anfangsbereich schneller stattfindet. KEMPE und JÄGER<sup>58</sup> fanden, daß die Umsetzung von DDGE in  $\text{CCl}_4$  in Anwesenheit von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  nach einer Reaktion erster Ordnung abläuft. Für die komplexe Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton mit DDGE wurde in Anwesenheit von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  ebenfalls ein Zeitgesetz erster Ordnung gefunden.

Mit der DSC wird jedoch nur der globale Umsatz und nicht der Umsatz einzelner Komponenten bestimmt. Da die Reaktion mit steigendem Vernetzungsgrad diffusionskontrolliert abläuft und - wie anhand des Schemas 2 erläutert - eine Vielzahl von Reaktionen konkurrierend nebeneinander abläuft, kann keine kinetische Auswertung dieser



Umsatzkurven erfolgen. Der bei allen Umsatz-Zeit-Kurven (Abbildung 29) zu erkennende, bis 100 min schnelle und danach langsame Reaktionsverlauf und der schwächere Umsatzzanstieg im Bereich nach 75 min Reaktionsdauer bei einem Lactongehalt der Proben von 1,5 bzw. 2 Molanteilen  $\gamma$ -Butyrolacton kann wie folgt erklärt werden. Zu Beginn der Reaktion wird aus DDGE und Butyrolacton Mono- bzw. Dispiroorthoester gebildet. Parallel dazu erfolgt bereits eine Kettenverlängerung und Vernetzung des DDGE. Aus FTIR-spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß  $\gamma$ -Butyrolacton nicht vollständig umgesetzt wird. Bei einem hohen Lactongehalt wirkt deshalb auch eine relativ große, nicht abreagierte Menge Lacton behindernd auf die Netzwerkbildung. Die Umsetzung im zweiten Teil der Reaktion, die vor allem in der Vernetzung der in situ gebildeten Spiroorthoester mit den Epoxid-Kettenverlängerungsprodukten besteht, läuft durch die erhöhte Viskosität zunehmend diffusionskontrolliert und damit immer langsamer ab.



**Abbildung 29** Ergebnisse der DSC; Isotherme Härting bei 100 °C;  
 Probenzusammensetzung DDGE:BL:2,4,6-DMP=1:x:0,05

Statt der direkten Verfolgung chemischer Reaktionen können natürlich auch die Reaktionsprodukte nach Beendigung der Reaktion thermoanalytisch untersucht werden.

Handelt es sich zum Beispiel um eine Vernetzungsreaktion, so kann die DSC-Untersuchung des vernetzten Produktes eine Verringerung der Kristallisationsfähigkeit oder eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Ausgangsprodukt zeigen. Beide Kriterien erlauben jedoch nur eine qualitative Bestimmung des Vernetzungsgrades<sup>59</sup>. An ausgehärteten Probekörpern wurden DSC-Messungen bei konstanten Aufheizraten von 10 K/min durchgeführt. An den Wendepunkten der DSC-Kurven werden die Glasübergangstemperaturen ermittelt (siehe Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Ergebnisse der dynamischen DSC-Messungen  
bei einer Aufheizrate von 10 K/min

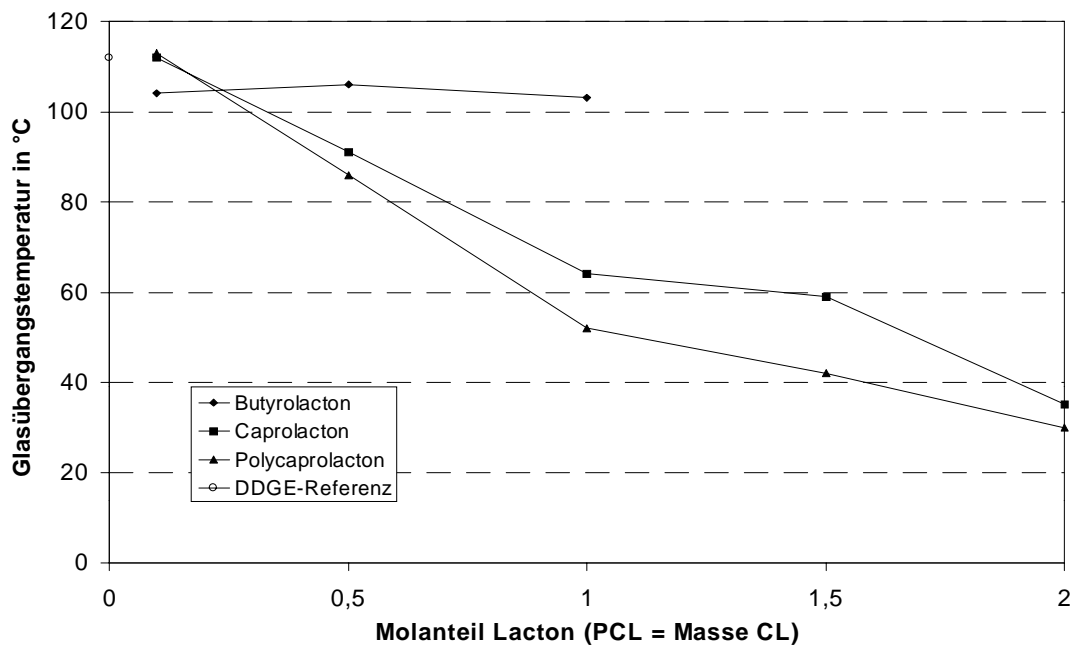
Probe	Molverhältnis	Epoxid [g]/ Lacton [g]	Tg [°C]	$\Delta C_p$ [J/g°C]
DDGE:2,4,6-DMP	1:0,05		102	0,389
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:1:0,05		90	0,288
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05		98	0,293
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05		105	0,301
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:2:0,05	1:0,6230	19	0,446
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1,5:0,05	1:0,4675	28	0,392
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1:0,05	1:0,3117	55	0,310
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05	1:0,1558	66	0,277
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05	1:0,0312	102	0,382
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:e:0,05	1:0,6230	*	*
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:f:0,05	1:0,4675	27	0,273
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:g:0,05	1:0,3117	43	0,354
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:h:0,05	1:0,1558	70	0,344
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:i:0,05	1:0,0312	101	0,325

\* Ermittlung nicht möglich

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen zeigen eine starke Abhängigkeit vom Lacton- bzw. Polylactongehalt der Proben. Mit Zunahme des Modifizierungsgrades sinkt die Glasübergangstemperatur. Dieses Ergebnis soll durch die Anwendung einer weiteren Meßmethode, der dynamisch mechanischen Analyse untermauert werden.

#### 4.4.5 Glasübergangstemperatur / Dynamisch-Mechanische Analyse

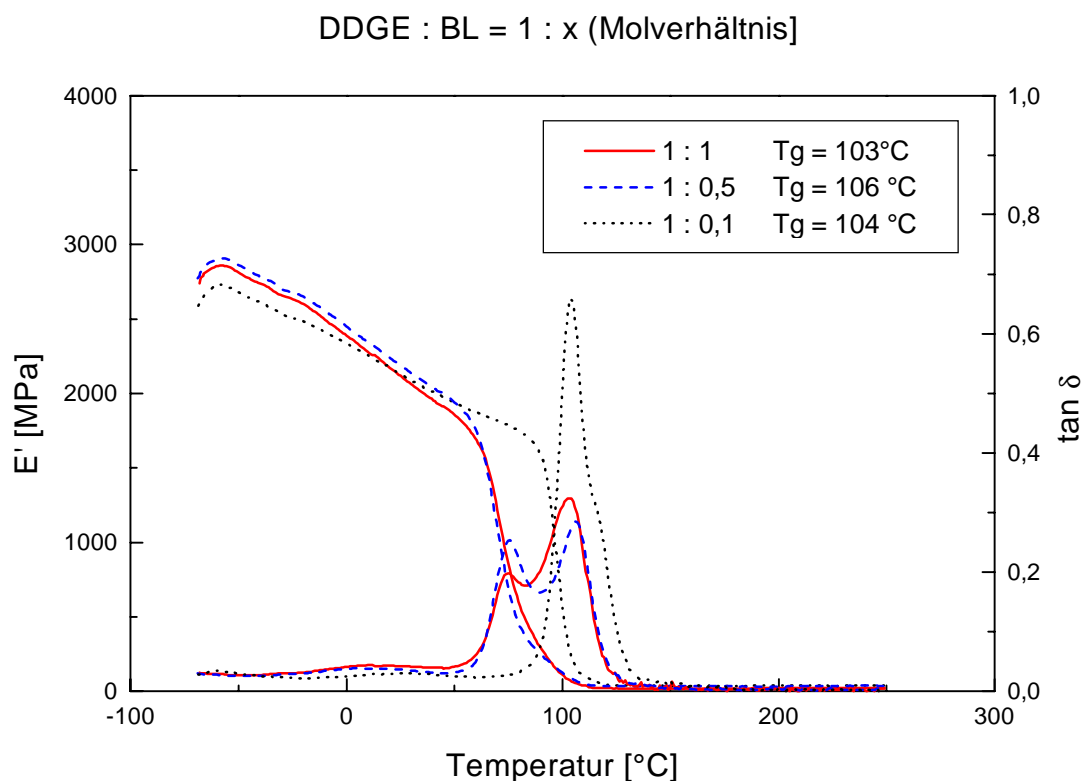
Bei der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) wird das elastische Verhalten und das Dämpfungsverhalten der Kunststoffe bei kleiner dynamischer Beanspruchung und niedrigen Frequenzen untersucht. Als Methode für die DMA wurde der Biegeschwingversuch (Dreipunktbiegung) ausgewählt. Dafür wurden kleine Schulterstäbe hergestellt. Diese Schulterstäbe sind in den Proportionen an die DIN angelehnt, aber in den Abmessungen deutlich kleiner. Aus dem Biegeschwingversuch wurde direkt der dynamische Elastizitätsmodul  $E'$  (Speichermodul) ermittelt. Der statische E-Modul kann nicht aus den dynamischen Werten berechnet werden. Aus dem Verlauf des dynamischen Speichermoduls  $E'$  und der mechanischen Dämpfung  $\tan \delta$  werden Bereiche unterteilt, in denen die Kunststoffe im harten, zähen und gummielastischen Zustand vorliegen. Daneben wird die Glasübergangstemperatur der einzelnen Werkstoffe und ihr zuverlässiger Einsatztemperaturbereich festgestellt. Die als Wendepunkte der DSC-Kurven ermittelten Glasübergangstemperaturen liegen im Vergleich mit den  $T_g$  aus der DMA-Dreipunktbiegung um etwa 10 K niedriger. Diese Abweichung ist durch die Frequenzabhängigkeit der Phasenumwandlung zu erklären.



**Abbildung 30** Ergebnisse der DMA-Dreipunktbiegung: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Lactongehalt der Proben

Die Ergebnisse der DMA-Messungen sind in der Abbildung 30 dargestellt. Das Bemerkenswerte an den Glastemperaturen dieser Versuchsreihen ist deren Erniedrigung durch die Zugabe von Caprolacton bzw. Polycaprolacton von 112 °C bei der DDGE-Referenzprobe bis auf 35 bzw. 30 °C bei den mit 2 Molanteilen CL (bzw. der vergleichbaren Masse PLC) modifizierten Proben.

Die Zugabe von Butyrolacton hat nur geringen Einfluß auf die Glastemperatur, sie liegt mit 103 - 106 °C nur etwas niedriger als bei der DDGE-Referenzprobe. Die Reaktionsmischungen mit 1,5 und 2 Molanteilen BL entwickelten bei der Härtung so große Spannungen, daß keine verwendbaren homogenen und rißfreien Probekörper für die DMA-Dreipunktbiegung hergestellt werden konnten. Auffällig ist das Auftreten von jeweils zwei Maxima in den DMA-Kurven im Falle der BL-modifizierten Proben (siehe Abbildung 31). Der zweite Peak liegt bei ca. 75 °C und kann durch nichtumgesetztes Lacton und Feuchtigkeit verursacht worden sein.



**Abbildung 31** Ergebnisse der DMA-Dreipunktbiegung (1Hz)  
Proben mit verschiedenen Mengen Butyrolacton modifiziert

Die DMA-Kurven der mit Caprolacton bzw. Polycaprolacton modifizierten Proben sind im Anhang auf Seite II dargestellt. Bei diesen Proben wurde jeweils ein Maximum im  $\tan \delta$  registriert. Das läßt auf einen homogenen Aufbau der Netzwerke ohne den Einschluß niedermolekularer Substanzen, wie Lacton, Spiroorthoester oder Wasser, schließen. Dieser Unterschied zwischen den mit Butyrolacton und den mit Caprolacton bzw. Polycaprolacton modifizierten DDGE-Netzwerken sollte sich auch im thermischen Abbauverhalten, welches mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht wird, niederschlagen.

#### 4.4.6 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrie ist eine thermoanalytische Methode zur Bestimmung der Änderung der Masse einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur beim Erhitzen. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist die Untersuchung von Polymeren. Es lassen sich dabei einerseits Aussagen über Zersetzungstemperaturen und Zersetzungsmechanismen machen, zum anderen ermöglichen charakteristische Thermogramme für unterschiedliche Polymere deren Identifizierung<sup>60</sup>.

Die im Anhang gezeigten Abbaukurven (Abbildung 47 und 48) weisen alle einen ähnlichen zweistufigen Verlauf auf. Die Proben, die mit unterschiedlichen Mengen Butyrolacton modifiziert wurden, haben im Bereich von 230 bis 400 °C die stärksten Unterschiede. Im Vergleich mit einer nichtmodifizierten Probe eines DDGE-Netzwerkes ist zu sehen, daß mit zunehmendem Lacton-Anteil der Masseverlust größer wird. Dieser Effekt ist hauptsächlich auf das Ausgasen nicht umgesetzten, im Netzwerk eingeschlossenen Butyrolactons zurückzuführen.

Der Vergleich von Proben, die mit äquivalenten Mengen Butyrolacton, Caprolacton und Polycaprolacton modifiziert wurden, spricht wie schon die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen dafür, daß Butyrolacton wesentlich schlechter in das Netzwerk eingebaut wird als Caprolacton und Polycaprolacton. Im Temperaturbereich von 230 bis 400 °C läßt sich kaum ein Unterschied im Abbauverhalten der mit Caprolacton und Polycaprolacton hergestellten Proben gegenüber der nichtmodifizierten Referenzprobe feststellen. Die mit Butyrolacton modifizierte Probe hat hier einen stärkeren Massenverlust. Im Bereich der zweiten Abbaustufe von 460 bis 600 °C sind keine signifikanten

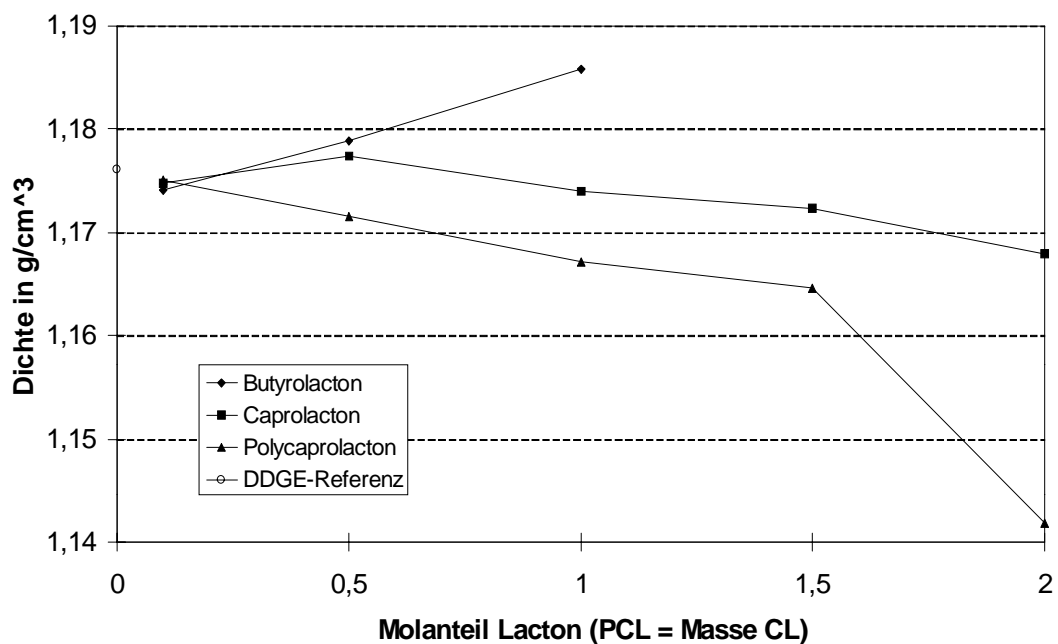
Unterschiede im thermischen Zerfall feststellbar. Da das verwendete Analysengerät nicht mit weiteren Geräten (zum Beispiel DSC oder GC) koppelbar war, können keine gesicherten Aussagen über den Mechanismus gemacht werden, der diese beiden Abbaustufen verursacht.

Der Einschluß nichtumgesetzter niedermolekularer Ausgangsstoffe (Lactone) und Zwischenprodukte (Spiroorthoester) muß auch Auswirkungen auf die Dichte der Netzwerkproben haben. Deshalb wurden Dichtemessungen mittels der Auftriebsmethode vorgenommen.

#### 4.4.7 Dichte

Im Falle der Modifizierung des DDGE-Netzwerkes mit Butyrolacton wird mit höherem Lactongehalt eine höhere Dichte gemessen (siehe Abbildung 32). Dies weist darauf hin, daß nicht umgesetztes Lacton Hohlräume im Netzwerk füllt. Dieses Schlußfolgerung steht im Einklang mit der Feststellung des zweiten DMA-Maximums. Die Zugabe von Caprolacton bewirkt dagegen eine schwache Verringerung der Dichte, was mit dem Einbau des Caprolactons in das Netzwerk zu erklären ist. Der starke Effekt, der durch die Modifizierung mit Polycaprolacton erreicht wird, kann an dieser Stelle noch nicht schlüssig begründet werden. Erwartet wurde, daß bei einer guten Durchdringung des Epoxidharznetzwerkes mit den linearen Ketten des Polycaprolactons die Dichte zunimmt. Es wurde jedoch die Abnahme der Dichte festgestellt. Bei den im Reagenzglas gehärteten Proben waren die Auswirkungen der Volumenänderungen sehr deutlich zu sehen: je mehr Caprolacton bzw. Polycaprolacton in der Probe enthalten war, umso stärker war die Volumenvergrößerung der ausgehärteten zylindrischen Probe. Die drei bzw. vier mit einer größeren Menge CL bzw. PCL modifizierten Proben sprengten ihre Formen. Dabei waren sowohl die Querschnitte der abgekühlten Probekörper größer als die Reagenzglasform als auch die Höhen größer als die Standhöhen der flüssigen Reaktionsmischung. Die Zerstörung der Form ist deshalb nicht ausschließlich auf thermische Ausdehnung zurückzuführen. Für das exakte Vermessen der Höhe waren die Probekörper infolge eines unterschiedlich ausgeprägten Miniskus nicht geeignet. Da oft auch Glasbruch an ihnen haftete, der nur durch Abraspeln entfernt werden konnte, war auch eine volumetrische

Erfassung dieser Veränderungen nicht sinnvoll. Die Probekörper der Butyrolactonreihe verhielten sich bei stärkerem Lactongehalt während der Härtung ebenfalls expansiv. Da diese Proben relativ kurze Gelzeiten aufweisen, muß dieses Verhalten jedoch überwiegend auf die nach der Vergelung, durch die weitere Temperaturerhöhung für die Nachhärtungsphase verursachte thermische Ausdehnung zurückgeführt werden.



**Abbildung 32** Ergebnisse der Auftriebsmethode:  
Dichte in Abhängigkeit vom Lactongehalt

Die abgekühlten gelben bis dunkelbraunen Probekörper weisen bei stärkerer Butyrolactonmodifizierung große, gut sichtbare innere Risse und Spalten auf. Deshalb waren diese Proben auch nicht für die Dichtebestimmung mit der Auftriebsmethode geeignet.

Da die Ringöffnungspolymerisation der aus DDGE und Butyrolacton bzw. Caprolacton in situ gebildeten Spiroorthoester aufgrund unterschiedlicher Ringgrößen zu Netzwerken mit unterschiedlicher Dichte führen muß, wurde nach einer Meßmethode gesucht, die die Ausmaße der dabei entstehenden inneren Hohlräume erfassen kann.

#### 4.4.8 Hohlraumvolumen / Netzwerkdichte<sup>61</sup>

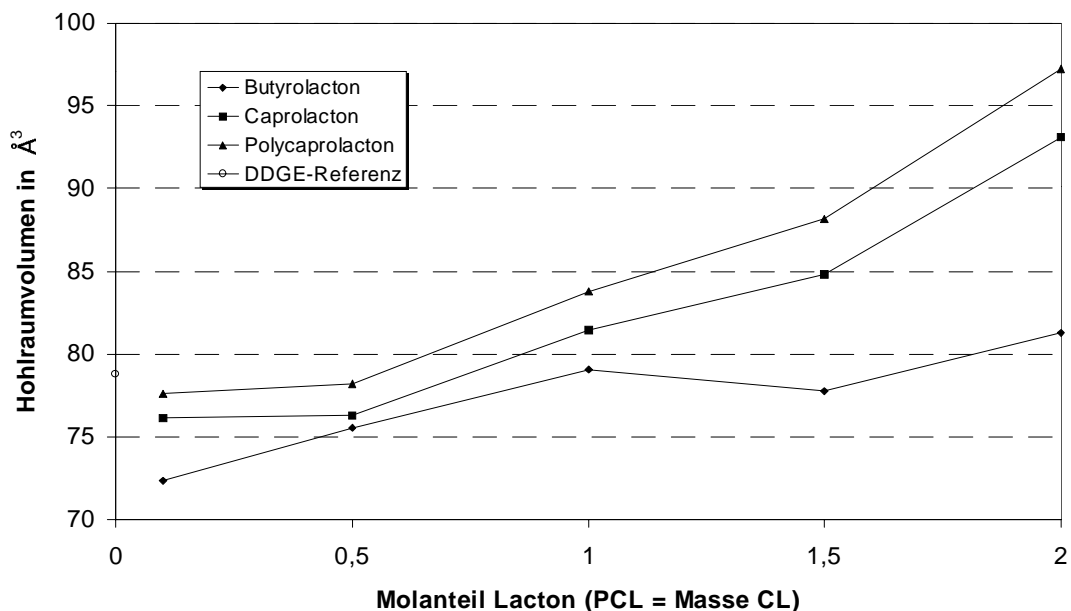
Ein interessante Methode zur Untersuchung des freien Volumens in Polymeren ist die Positronenlebensdauerspektroskopie. Dieses kernphysikalische und festkörperspektroskopische Analysenverfahren wird seit seiner Entdeckung zu Beginn der 60er Jahre vor allem in der Werkstoffforschung eingesetzt. Seine hohe und spezifische Empfindlichkeit für strukturelle und chemische Inhomogenitäten, wie z. B. für Kristallbaufehler, Atomagglomerate und Ausscheidungen, Grenz- und Oberflächen, Ordnungen in Gläsern und Polymeren, schließt eine Lücke in der Defektdiagnostik. Die Methode arbeitet zerstörungsfrei und kann deshalb nicht nur für kompakte Werkstoffe, poröse Materialien, dünne Schichten, Pulver und Flüssigkeiten, sondern auch für die Prüfung von technischen Bauteilen verwendet werden. Neben der schwerpunktmäßigen Untersuchung von Metallen und Legierungen, Gläsern, keramischen und Verbundwerkstoffen, werden auch zunehmend Polymere und Blends mit Positronensonden untersucht.

Bei der Positronenlebensdauerspektroskopie werden die Proben der Emission von Positronen aus dem künstlichen radioaktiven Isotop <sup>22</sup>Na ausgesetzt. Durch unelastische Wechselwirkung mit den Elektronen und Phononen der Probe zerstrahlt das Positron als isoliertes Teilchen mit einem Elektron der Umgebung oder als gebundenes Elektron-Positron-Paar unter Emission von  $\gamma$ -Quanten verschiedener Energie. Das gebundene Paar, das Positronium genannt wird, tritt entsprechend seiner möglichen Spineinstellungen in zwei verschiedenen Grundzuständen auf - im Singulett-Zustand als Para-Positronium und im Triplett-Zustand als Ortho-Positronium (o-Ps). Es kann an chemischen Reaktionen teilnehmen, dabei wiederum mit dem umgebenden Material in Wechselwirkung treten und unter Emission von zwei bzw. drei  $\gamma$ -Quanten zerstrahlen. Diese Wechselwirkung verändert seine Eigenschaften (Lebensdauer, Zahl, Energie und Emissionswinkel der Zerstrahlungsquanten) und ermöglicht Rückschlüsse auf physikalische und chemische Eigenschaften der Materie, in welcher das Positronium zerstrahlt. Das Gebiet der "Positronen- und Positronium-Chemie" hat innerhalb der Positronenannihilation eine relative Eigenständigkeit erreicht <sup>62, 63, 64, 65</sup>.

In den meisten Polymeren wandern die Positronen in die Hohlräume zwischen den Polymerketten und bildet dort Positronium. Das langlebige und häufiger auftretende Ortho-



Positronium erfährt Zusammenstöße mit den Elektronen der benachbarten Moleküle. Dies kann zur Zerstrahlung des Positrons im Zustand als o-Ps durch ein „fremdes“ Elektron führen (Pick-off-Annihilation) und seine Lebensdauer drastisch verkürzen. Bei kleineren Hohlräumen erfolgt die Kollision mit deren Rändern schneller, das Positronium hat dann eine noch kürzere Lebensdauer. Hohlräume definierter Größe werden durch Mischen bestimmter mehrfach aromaten- oder heterocyclenhaltiger Substanzen erhalten („Wirtschemie“). Deshalb kann man mit Werten aus niedermolekularen Stoffen (z. B. Hexan) und Ceolithen bekannter Struktur Kalibrierfunktionen erstellen und so mit Hilfe der Positronenlebensdauerspektroskopie die Hohlräume in Polymeren vermessen. Der Volumenanteil der Hohlräume am Gesamtvolumen des Polymeren beträgt z. B. bei Polystyren und Polycarbonat 5-10 %. Neben der Bestimmung des freien Volumens, der mittleren Hohlraumgröße, deren Verteilung und dem Volumenanteil am Gesamtkörper kann man die Kontamination bzw. Füllung des freien Volumens durch Lösungsmittel und Gase untersuchen. Weitere Anwendungen sind die Detektion von Phasenübergängen, die Beobachtung von Polymerisations- und Degradationsvorgängen sowie Änderungen der Mikrostruktur bei plastischen Verformungen und Relaxationsvorgängen<sup>66</sup>.

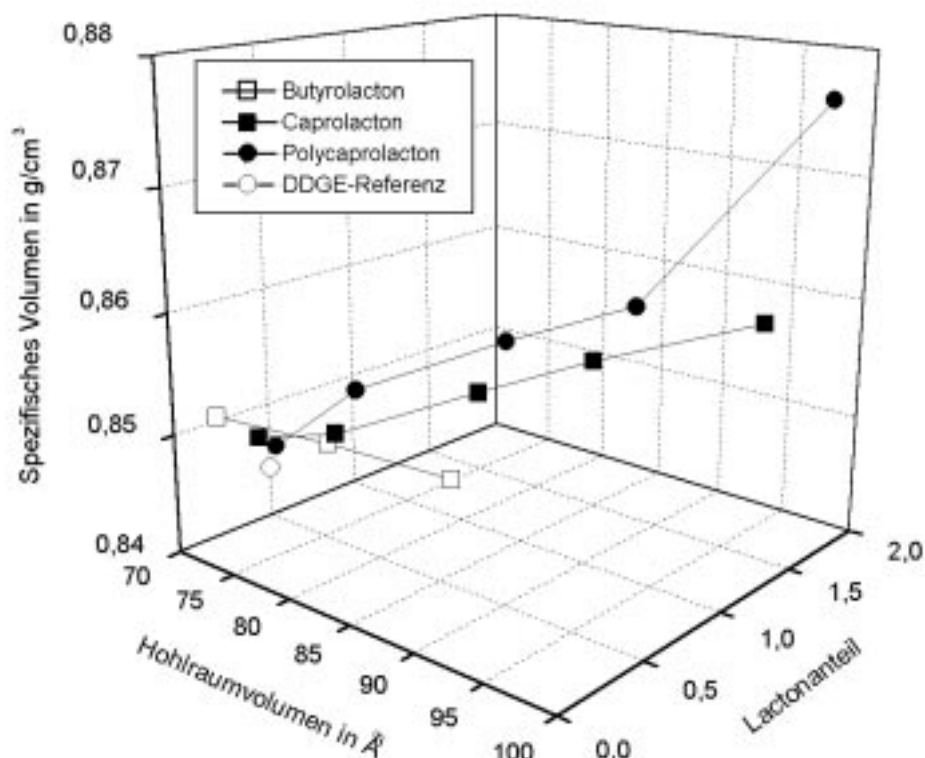


**Abbildung 33**

Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie:  
Hohlraumvolumen in Abhängigkeit vom Lactongehalt

Grundsätzlich zeigen alle Hohlraumvolumina eine ähnliche Abhängigkeit von der Modifikatorkonzentration wie die Glasübergangstemperaturen. Das heißt, mit steigendem Lacton- bzw. Polylactongehalt der Ausgangsmischung vergrößert sich das gemessene Hohlraumvolumen. Der chemische Einbau der monomeren Lactone in das Epoxidnetzwerk ergibt erwartungsgemäß größere Hohlraumvolumina. Im Fall des  $\gamma$ -Butyrolactons ist der Effekt nur gering; bei einem Anteil von 1,5 Mol%  $\gamma$ -Butyrolacton nimmt das Hohlraumvolumen gegenüber einem Anteil von 1 Mol% sogar nochmals ab (siehe Abbildung 33). Dazu im Widerspruch steht der Anstieg der Dichte mit zunehmenden Lactonanteil. Aus Raman- und FTIR-spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß Lacton- und verschiedene Esterbanden vorhanden sind. Das weist auf entstandene Produkte mit Estergruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung hin.

Eine Korrelation von mikroskopischem und makroskopischem Volumen kann nur bei konstanter Hohlraumanzahl angenommen werden. Zur Überprüfung muß die tatsächliche



**Abbildung 34** Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie Auftragung spezifisches Volumen versus Hohlraumvolumen von Proben mit verschiedenen Lactongehalten

Dichte der Polymerprobe bestimmt werden und das spezifische Volumen gegen das Hohlraumvolumen aufgetragen werden. Ergibt sich bei dieser Auftragung eine Korrelation, ist dies ein Hinweis auf die Konstanz der Zahl der Hohlräume (siehe Abbildung 34).

Die Auftragung spezifisches Volumen versus Hohlraumvolumen ergibt für die butyrolactonhaltigen Proben eine umgekehrte Proportionalität, das bedeutet, daß die Anzahl der Hohlräume nicht als konstant angesehen werden kann. Die gefundene Vergrößerung des Hohlraumvolumens ist deshalb kein eindeutiges Ergebnis. Es werden hier zwei gegenläufige Effekte diskutiert. Neben der tatsächlichen Hohlraumvergrößerung durch Lactonaddition an das Epoxid und die folgende, Esterstrukturen bildende Ringöffnungspolymerisation der Spiroorthoester, wird nicht umgesetztes  $\gamma$ -Butyrolacton in den Hohlräumen eingelagert und verringert dadurch ihre der Meßmethode zugängliche Anzahl.

Da  $\epsilon$ -Caprolacton mit 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol nicht homopolymerisiert, ist erwartungsgemäß auch keine aus einem halbinterpenetrierenden Netzwerk (Semi-IPN) resultierende Hohlraumverkleinerung die Folge. Bei einem Anteil von 0,1 bis 0,5 Mol%  $\epsilon$ -Caprolacton steigt die Dichte, die Hohlraumvolumenänderung ist nur sehr gering. Mit weiter zunehmendem Lactonanteil sinkt die Dichte und das Hohlraumvolumen erhöht sich stark. Die Auftragung spezifisches Volumen versus Hohlraumvolumen ergibt eine Proportionalität, d. h. die Anzahl der Hohlräume ist konstant. Im Ramanspektrum einer gehärteten Probe mit DDGE:CL=1:1 zeigt sich eine gegenüber dem Ausgangslacton deutlich verschobene Carbonylbande. Es konnte kein Lacton mehr nachgewiesen werden. Es muß also eine Reaktion des Caprolactons mit DDGE stattgefunden haben, die zu einer Änderung im Umfeld der Carbonylgruppe geführt hat. Daraus folgt, daß das  $\epsilon$ -Caprolacton vollständig in das Netzwerk eingebaut worden ist und dieses die Ursache für die Vergrößerung des Hohlraumvolumens ist.

Durch direkte Zugabe von Polycaprolacton sollte durch Nichteinbeziehung in die chemische Reaktion ebenfalls ein Semi-IPN entstehen, welches sich durch deutlich verkleinerte Hohlraumvolumina äußern würde. Das Gegenteil wurde beobachtet. Der direkte Einbau der Polycaprolactonketten in das Epoxidnetzwerk wird als Ursache für diesen Effekt angesehen. Mit Polycaprolacton sind die gemessenen Veränderungen des Hohlraumvolumens noch größer als mit Caprolacton. Es konnte die Konstanz der Zahl der

Hohlräume bestätigt werden. Das steigende Hohlraumvolumen bei sinkender Dichte entspricht also einer geringeren Netzwerkdicke.

Die Stärke des Anstiegs bei der äquimolaren CL- bzw. masseentsprechenden PCL-Probe kann mit der nahe der Meßtemperatur (25 °C) liegenden Glasübergangstemperatur zusammenhängen. Da oberhalb des  $T_g$  die Segmentbeweglichkeit in Polymeren wächst, werden größere Hohlräume detektiert.

Da für diese Meßmethode keine Vergleichsdaten von anderen Polymernetzwerken vorliegen, kann die Auswertung nur im Kontext mit anderen Analyseergebnissen erfolgen. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß  $\gamma$ -Butyrolacton nicht vollständig in das Netzwerk eingebaut wurde und noch nicht umgesetzte Anteile eingeschlossen sind. Dagegen ist das  $\epsilon$ -Caprolacton vollständig abreagiert und in das Netzwerk integriert. Bei den Proben mit 1 bis 2 Molanteilen CL wird die erwartete Hohlraumvolumenvergrößerung gefunden. Die mit Polycaprolacton modifizierten Proben zeigen nicht die für ein Semi-IPN erwartete Hohlraumvolumenverkleinerung. Die gefundene starke Hohlraumvolumenvergrößerung muß unter Berücksichtigung von Raman-spektroskopischen Messungen und den ermittelten Dichten auf eine direkte chemische Ankopplung der Polycaprolactonketten an Epoxidgruppen zurückgeführt werden.

Die molekularen Strukturveränderungen durch die Modifizierung sollten weitere meßbare Veränderungen in den makroskopischen Eigenschaften zur Folge haben. Deshalb wurden zunächst die schon im Umgang mit den Proben bemerkten Härteunterschiede untersucht.

#### 4.4.9 Härtemessung

Unter der Härte eines Werkstoffes versteht man den mechanischen Widerstand, den der Werkstoff dem Eindringen eines anderen härteren Körpers entgegensetzt. Eine allgemeingültige Definition der Härte, die für alle Stoffe gilt, gibt es nicht. Es gibt daher auch kein allgemein anwendbares Härteprüfverfahren. Die experimentell ermittelte Härtezahl hängt von der Prüfmethode ab. Diese muß deshalb bei Datenangaben stets mit angegeben werden.

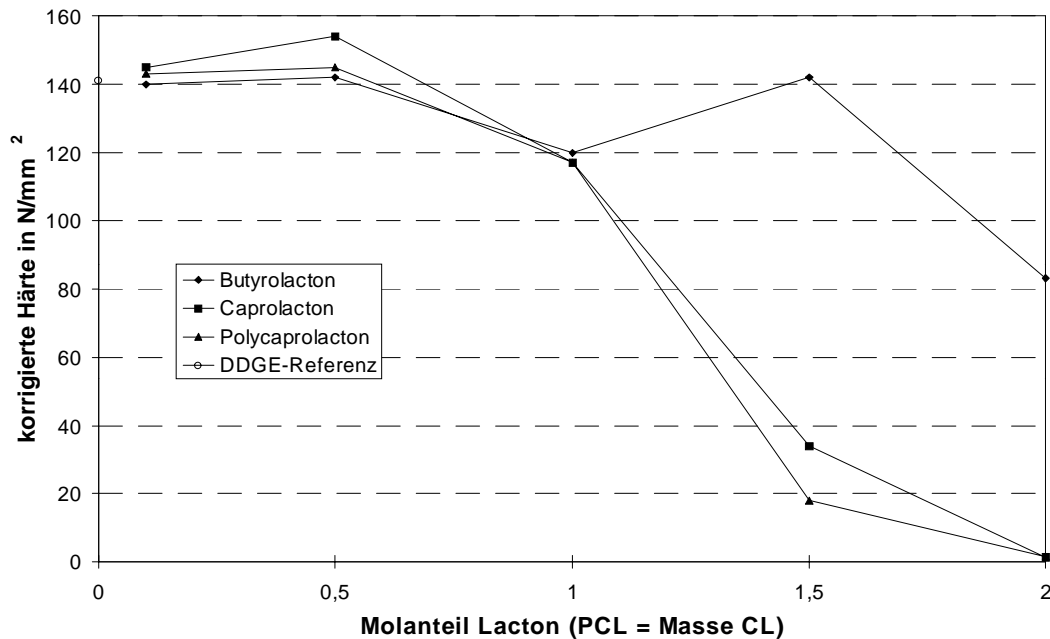
Das Prüfverfahren nach BRINELL nutzt die statische Verformung des Probematerials durch die Einwirkung einer Stahlkugel mit einem genormten Durchmesser und einer definierten Kraft auf die Probe. Der Durchmesser des Kugelabdruckes ist ein Maß für die Härte des Probekörpers. Die Grenzen der Methode liegen bei Härten oberhalb von  $400 \text{ kp/mm}^2$ , da sich in diesem Bereich die Stahlkugeln verformen, und bei stark elastischen Proben, da sich dabei die Kugelabdrücke nicht korrekt bestimmen lassen.

Eine verbreitete Methode ist das VICKERS-Prüfverfahren. Dabei wird eine quadratische Diamantpyramide mit der Kraft  $F$  senkrecht in die Probe gedrückt. Es werden Geräte mit verschiedenen Kraftstufen benutzt: normale VICKERS-Prüfgeräte arbeiten im Bereich von 5 bis 150 kp, Kleinkrafthärteprüfverfahren von 0,1 bis 3 kp und Mikrohärtprüfgeräte von 1 bis 300 p. Das verwendete Mikrohärtprüfgerät gestattet die Bestimmung der Härte sehr dünner Proben, wie z. B. Folien bis hin zu  $10 \mu\text{m}$  Dicke.

Ausgewertet wird die Länge der Diagonalen, die der Diamant als Eindruck hinterläßt. Aus den unter dem Mikroskop bis auf  $0,002 \text{ mm}$  genau bestimmbaren Längen wird der Durchschnitt  $d$  gebildet und daraus die VICKERS-Härte gemäß Formel (I) errechnet<sup>67</sup>.

$$\text{VICKERS-Härte} = \text{Kraft } F * 2 * \cos(22^\circ) / \text{Durchschnittliche Diagonalenlänge } d \quad (\text{I})$$

Da der verwendete Eindringkörper oftmals nicht die Idealform einer Pyramide besitzt (es ist vor allem die Ausprägung von Dachkanten häufig) müssen die gemessenen Werte mit Daten, die durch Messungen mit einem Silizium-Einkristall erhalten wurden, korrigiert werden<sup>68</sup>.



**Abbildung 35** Ergebnisse der Mikrohärtmessung nach VICKERS:  
Abhängigkeit der Härte vom Lactonanteil in den Proben

Aus der Abbildung 35 ist zu sehen, daß geringe Lactongehalte (0,1 bis 0,5 mol Lacton pro Mol DDGE, bzw. vergleichbare PCL-Massen) zu einer leichten Erhöhung der Härte führen. Wie aus anderen Messungen bekannt ist, ist in diesem Bereich das Verhältnis umgesetzter zu nichtumgesetzter Lactonmenge am größten, die Gesamtveränderung der Probe ist jedoch gering. Der drastische Abfall der Härte bei größerem Lactongehalt ( $\epsilon$ -Caprolacton und Polycaprolacton) ist hauptsächlich auf den Anteil nichtumgesetzten Lactons im Netzwerk zurückzuführen. Dieser wirkt als Weichmacher. Eine schlüssige Erklärung für die größere Härte bei Butyrolactonzugabe kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Da die Proben mit 1,5 bzw. 2 Molanteilen  $\gamma$ -Butyrolacton bezogen auf 1 Mol DDGE schon für andere Meßmethoden infolge von Materialinhomogenitäten (Risse, Blasen) unbrauchbar waren, werden die Werte für diese beiden Proben auch hier nicht berücksichtigt.

Durch die Mikrohärtmessung kann auch ein E-Modul mit dem Kraft - Eindringtiefe - Verfahren bestimmt werden. Die Eindringtiefekurve bei Krafterhöhung wird von plastischen und elastischen Eigenschaften des Materials bestimmt, die Eindringkurve bei Kraftwegnahme jedoch hauptsächlich durch die elastischen Eigenschaften des Materials.

Dies erlaubt den Rückschluß auf die elastischen Eigenschaften und damit den E-Modul des Materials. Die Berechnung erfolgt auf der Basis der folgenden Formel (Formel (II))<sup>69</sup>.

$$E / (1 - \nu^2) = F / (2 * r * f) \quad (\text{II})$$

E = Elastizitätsmodul,                       $\nu$  = POISSONSche Zahl,                      F = Kraft,  
r = Radius des Stempels,                      f = Integral für die Stempelform

Die für  $E / (1 - \nu^2)$ , für die plastische Deformation und die Eindringtiefe des Meßkörpers erhaltenen Werte sind im Anhang III zusammengefaßt. Je mehr Lacton bzw. Polylacton dem DDGE zugesetzt wird, um so geringer wird die plastische Deformation. Dabei nimmt die Eindringtiefe des Meßkörpers zu. Das heißt, daß die Elastizität der Proben zunimmt. Mit  $\gamma$ -Butyrolacton ist dieser Effekt relativ gering. Der ermittelte Modul steigt bis zu einem Molanteil von 1 Mol% BL und sinkt bei weiter zunehmendem BL-Gehalt. Mit dem Zusatz von  $\epsilon$ -Caprolacton und Polycaprolacton nimmt die plastische Deformation immer weiter ab und die Eindringtiefe steigt sehr stark an. Beim ermittelten Modulwert ist keine klare Relation erkennbar. Die POISSONSche Zahl ist keine Konstante, sondern kann als Maß für die Querkontraktion bei elastischer Dehnung Werte zwischen 0 und 0,5 einnehmen. Für plastisch verformbare Materialien geht der Wert  $\nu$  gegen 0,5 und für elastische gegen 0,3. Da sich die Materialeigenschaften innerhalb der Versuchsreihen stark ändern, und somit auch die POISSONSche Zahl nicht als konstant angesehen werden kann, ist eine vergleichende Diskussion dieser Modul-Meßwerte also nicht sinnvoll. Elastizitäts-modulwerte, die unabhängig von der POISSONSchen Zahl betrachtet werden können, werden aus mechanischen Messungen zum Festigkeits- und Deformationsverhalten, wie z. B. aus dem Zugversuch erhalten. Auf diese Ergebnisse wird im Abschnitt 4.4.11 eingegangen.

Die Feststellung, daß durch den Zusatz von  $\epsilon$ -Caprolacton und Polycaprolacton weiche, elastische Epoxidharznetzwerke entstehen, steht im Einklang mit den Ergebnissen der Positronenlebensdauerspektroskopie. Bei einer geringeren Netzwerkdicke, das heißt weniger Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit, ist von einer größeren Beweglichkeit der Kettensegmente auszugehen. Dies führt zu einem zunehmend elastischen Verhalten der

Proben. Es ist anzunehmen, daß innerhalb des Epoxidharznetzwerkes durch die Modifizierung unterschiedlich harte Bereiche entstehen. Für diese mikrodimensionalen Betrachtungen ist die beschriebene Mikrohärtmessung jedoch zu grob. Deshalb wurde nach geeigneten mikroskopischen Methoden zur Untersuchung der Probenmorphologie gesucht.

#### **4.4.10 Raster-Kraft-Mikroskopie**

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der chemischen Veränderungen auf die morphologische Struktur der Polymernetzwerke auf Epoxidharzbasis. Übliche Untersuchungstechniken sind dabei die verschiedenen Arten der Elektronenmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie. Für die Ansicht im Rasterelektronenmikroskop (REM) konnte die nötige Auflösung zur Darstellung der Morphologie nicht erreicht werden. Der Eigenkontrast von Epoxidharzproben ist sehr gering und aufgrund fehlender C-C-Doppelbindungen ist keine künstliche Kontrastierung durch die Anlagerung schwerer Elemente, z. B. unter Nutzung von  $\text{OsO}_4$  möglich. Deshalb konnten auch mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) keine strukturellen Details von eventuell auftretenden Phasengrenzschichten sichtbar gemacht werden.

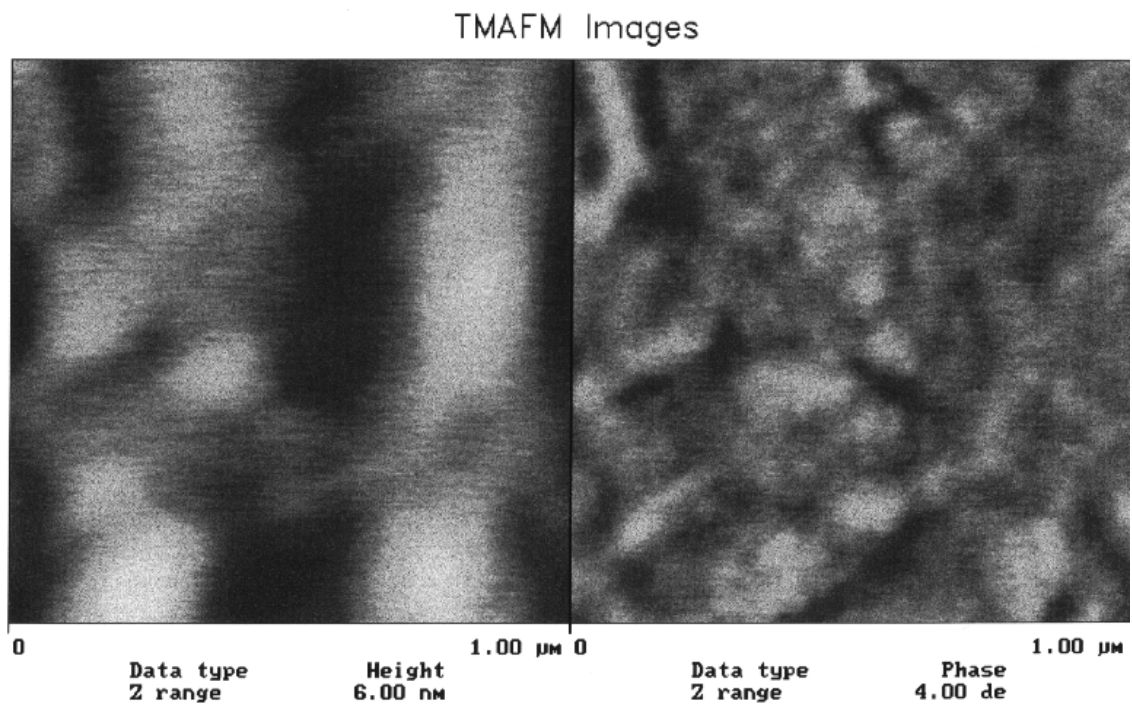
Eine für die Untersuchung an den Epoxidharz-Oberflächen besser geeignete Methode ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Sie bietet die Möglichkeit, die Proben ohne spezielle Vorbehandlungen wie (Kryo-) Ultramikrotomie und Kontrastierung an Luft zu untersuchen, wobei auch die bei der Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie eventuell auftretenden Artefakte vermieden werden können.

Die Atomic Force Microscopy (AFM) beruht auf der Kraft-Wechselwirkung zwischen den Atomen der Probenoberfläche und den Atomen an der Spitze des über die Probe gefahrenen Cantilevers, dem "Werkzeug" des AFM-Gerätes. Von den möglichen Meßvarianten TappingMode, Lateral Force Mode und Force Modulation Mode erwies sich der TappingMode als geeignet. Dabei schwingt der Cantilever mit hoher Frequenz (ca. 300 kHz) während der gleichzeitigen horizontalen Bewegung in der vertikalen Ebene



auf und nieder (ein treffender Vergleich ist eine Nähmaschine) und berührt die Probe dabei nur im unteren Umkehrpunkt.

Die aufgenommenen Bilder setzen sich aus zwei Teilbildern zusammen. Das linke zeigt jeweils die Topographie der Probe. Dabei stehen die hellen Bereiche für Erhebungen an der Oberfläche. Der Z Range ist der in Nanometern angegebene Bereich vom hellsten bis zum dunkelsten – also vom höchsten bis zum tiefsten - Punkt. Im rechten Bild ist der gleiche Ausschnitt von der Probenoberfläche zu sehen. Hier wird jedoch die durch die Kraft-



**Abbildung 36** AFM-Aufnahme der Probe DDGE:2,4,6-DMP=1:0,05

Wechselwirkungen erzeugte Phasenverschiebung zwischen der anregenden und der tatsächlichen Schwingungsfrequenz des Cantilevers dargestellt. Durch die berührende Wechselwirkung im TappingMode lassen sich besonders auf polymeren Oberflächen Oberflächeneigenschaften, wie die Adhäsion oder die Elastizität, abbilden. Dieses „Phasenmaging“ ermöglicht bei den vorliegenden Proben, elastischere (dunkle) und weniger elastische (helle) Bereiche zu unterscheiden, wodurch indirekt Hinweise auf die Epoxid-Netzwerkdichte erzielt werden können.

Die Raster-Kraft-Mikroskopie hat in der Höhe eine Auflösung im Nanometer-Bereich und eine horizontale Auflösung im Mikrometer-Bereich. Damit liegt sie zwischen der Mikrohärtmessung, die eine um den Faktor 1000 niedrigere Auflösung hat und der Positronenlebensdauerspektroskopie mit der 100fach höheren Auflösung. Damit wird deutlich, in welche Dimensionen sich die gemessenen Details, die bei allen drei Meßmethoden nur indirekte Hinweise auf die Netzwerkdicke geben, einordnen lassen.

Die Interpretation der mit der AFM aufgenommenen Bilder erweist sich jedoch insgesamt als schwierig, da die untersuchten Epoxid-Netzwerke mit keiner elektronenmikroskopischen Methode untersucht werden konnten und auch in der Literatur keine Hinweise für Untersuchungen an derartigen Proben gefunden wurden.

Die Probenherstellung erfolgte ähnlich wie für die Dichtemessung und die bruchmechanischen Messungen. Die Mischungen wurden bei 50 °C im flüssigen Zustand homogenisiert und nach dem direkten Auftragen eines dicken Tropfens auf den Aluminium-Objekträger im Trockenschrank gehärtet.

Wie in der Abbildung 36 und in den im Anhang dargestellten Abbildungen 41 bis 46 zu sehen ist, kann aber muß keine Übereinstimmung zwischen der Topographie und den verschiedenen Elastizitätsbereichen bestehen. Besondere Artefakte (z. B. "Krümel" an der Oberfläche) sind wie auf der Abbildung 43 in beiden Bereichen der AFM-Bilder zu sehen. Die Streifen in Abbildung 44 deuten darauf hin, daß der Cantilever auf die Probe aufgetippt ist und Material an seiner Spitze mitgeschleppt hat. Leider war eine Wiederholung der Messung nicht möglich.

Beim Vergleich der Abbildungen 41, 43 und 45, die von geringfügig modifizierten Proben stammen, mit der Abbildung 36, der nichtmodifizierten DDGE-Referenzprobe, ist zu sehen, daß die Zugabe von Lactonen die Ausbildung verschiedener Elastizitätsbereiche zur Folge hat. Dabei ist die Auswirkung der Polycaprolacton-Zugabe (Abbildung 45) gegenüber der Butyrolacton- bzw. Caprolacton-Zugabe besonders herauszuheben. Je größer die Menge des enthaltenen Modifikators, umso höher ist die Homogenität innerhalb der Probe, das heißt die mehr oder weniger elastischen Bereiche durchdringen einander sehr gut (Abbildungen 41 und 42, 45 und 46). Diese Homogenität kann nicht ohne weiteres als Maß für die Phasenseparation angesehen werden, aber es ist anzunehmen, daß die mit Polycaprolacton modifizierten Epoxidharze eine einheitlichere Struktur besitzen als die anderen Proben (Abbildung 46). Aus den Ergebnissen der

Positronenlebensdauerspektroskopie und der Raman-Spektroskopie wurde auf die chemische Einbeziehung des Polycaprolactons in das Netzwerk geschlossen. Eine reine Durchdringung des Netzwerkes mit den Ketten des Polycaprolactons bewirkt, daß diese beiden Komponenten infolge von Verhakungen und Verschlaufungen physikalisch kaum trennbar sind. Dieses semi-interpenetrierende Netzwerk ermöglicht die Eigenschaftskombination zweier Polymere, selbst wenn sie thermodynamisch unverträglich sind. Die Abnahme der Dichte bei gleichzeitiger Hohlraumvolumenvergrößerung spricht jedoch gegen ein Semi-IPN. Die mit der Raster-Kraft-Mikroskopie festgestellte Homogenität der Probe muß aber auf die gleichmäßige Verteilung des Polycaprolactons im Epoxidharznetzwerk schließen lassen.

Die mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gefundene chemische Reaktion des Polycaprolactons hat an den Carbonylgruppen der Polymerkette stattgefunden. Daraus wird folgender Reaktionsverlauf abgeleitet. Die Estergruppen des Polycaprolactons reagieren mit den Epoxidgruppen des DDGE zu Spiroorthoestern. Ein Abbruch der Reaktion auf dieser Produktstufe hätte zur Folge, daß keine Carbonylgruppen mehr in FTIR- bzw. Raman-Spektrum nachweisbar wären. Da das nicht der Fall ist, wird auf die folgende Ringöffnungsreaktion der Spiroorthoester zu Ether-Esterstrukturen geschlossen. Es muß also an der Polycaprolactonkette eine polymeranaloge Reaktion stattgefunden haben. Da ein offenkettiger Ester nicht so reaktiv wie ein Lacton ist, lassen sich nun auch die gegenüber den mit  $\epsilon$ -Caprolacton modifizierten Proben deutlich verlängerten Gelzeiten erklären. Durch die Bisfunktionalität des DDGE kann aus statistischen Gründen bereits eine Verknüpfung der Polymerkette durch DDGE-Brücken erfolgen. Die anschließende Ringöffnungspolymerisation baut zusätzliche Kettenstrukturen auf. Bereits aus der Mikrohärtemessung ist bekannt, daß die Polycaprolactonzugabe das Material elastischer macht und die Härte verringert. Die von den mit CL modifizierten Proben abweichende Morphologie läßt ein verändertes Werkstoffverhalten erwarten. Deshalb wurde nun das Festigkeits- und Deformationsverhalten der Polymernetzwerke untersucht.

#### 4.4.11 Festigkeits- und Deformationsverhalten

Da neben dem Zähigkeitsverhalten besonders die Steifigkeit und Festigkeit für den technologischen Einsatz von Bedeutung sind, wurde zu einer ersten Einordnung der Materialien der Zugversuch durchgeführt. Als mechanischer Grundversuch erlaubt dieser neben Aussagen zum Festigkeitsverhalten auch qualitative Angaben zum Deformationsverhalten bei quasistatischer Beanspruchung. Er stellt mit seiner uniaxialen Zugbelastung und der daraus resultierenden homogenen Spannungsverteilung über den Probenquerschnitt bei gleichzeitigem Ausschluß von geometrischen Imperfektionen jedoch den einfachsten Belastungsfall dar. Im praktischen Einsatz treten meist sehr komplexe Beanspruchungen (z. B. im Bereich von Kerben) auf.

Die während des Zugversuches wirkende Kraft wird in Abhängigkeit von der Längenänderung des Prüfkörpers als Kraft-Verlängerungs-Diagramm registriert. Dabei ergibt die Kraft  $F$ , bezogen auf den Ausgangsquerschnitt  $A_0$  die Spannung  $\sigma$  (Formel (III)).

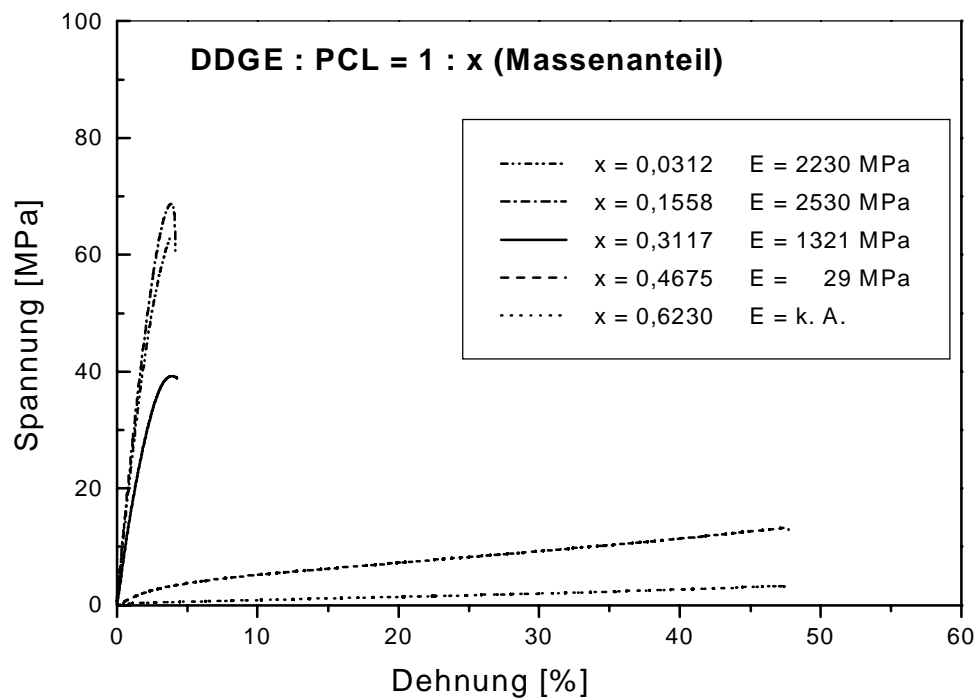
$$\sigma = F / A_0 \quad (\text{III})$$

Die aus der wirkenden Kraft resultierende Längenänderung  $\Delta l$ , bezogen auf die Ausgangsmeßlänge  $l_0$  ergibt die Dehnung  $\varepsilon$  (Formel (IV)).

$$\varepsilon = \Delta l * 100 \% / l_0 \quad (\text{IV})$$

Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm ergibt sich durch die Umrechnung des Kraft-Verlängerungs-Diagramms. Aus ihm können verschiedene Kenngrößen ermittelt werden. Dabei ist die Streckspannung die Spannung, bei der die Steigung der Tangente an die Spannungs-Dehnungs-Kurve erstmals gleich Null wird. Die dazugehörige Dehnung wird Streckdehnung genannt. Bei zähen Werkstoffen kann nach dem Erreichen der Streckspannung die weitere Dehnung mit Fließprozessen verbunden sein. Dabei sinkt die Spannung etwas ab, im Diagramm zeichnet sich das durch ein Plateau aus. Der Schulterstab wird verstreckt und bildet einen „langen Hals“ aus. Dieser Verstreckungsvorgang läuft so lange ab, bis die Kettenmoleküle weitgehend parallel orientiert sind. Diese

Orientierung bewirkt wiederum einen erneuten Spannungsanstieg mit weiterer Dehnung bis zum Erreichen der Zugfestigkeit. Die Zugfestigkeit ist die erreichte Maximalspannung, sie kann mit der Bruchspannung identisch sein. Diese Zugspannung beim Bruch wird auch als Reißfestigkeit bezeichnet. Die zugehörige Dehnung wird Bruch- oder Reißdehnung genannt und in Prozent angegeben <sup>70</sup>.



**Abbildung 37** Ergebnisse des Zugversuches;  
Spannungs-Dehnungs-Diagramme der mit PCL modifizierten  
DDGE-Netzwerke

Netzwerke mit 0,1 bis 1 Molanteil  $\gamma$ -Butyrolacton bzw.  $\epsilon$ -Caprolacton zeigen ein sprödes Werkstoffverhalten, wie es für vernetzte Epoxidharze charakteristisch ist. Die Spannung steigt bei geringen Dehnungswerten rasch an, und es kommt zum Bruch. Gleiches gilt für die Proben mit 0,03 und 0,16 Massenanteilen Polycaprolacton. Der Modifizierungsgrad ist zu gering, um starke Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Proben haben zu können. Die Messungen an den Proben mit 1,5 und 2 Molanteilen Caprolacton zeigen dagegen ebenso wie die Probe mit 0,32 Massenanteilen Polycaprolacton ein zähes Werkstoffverhalten mit Streckgrenzenausbildung. Die an diesen

Proben gemessenen Hohlraumvolumenvergrößerungen sind mit einer Verringerung der Netzwerkdicke durch die Ringöffnungsreaktion der Spiroorthoester verbunden. Bei einem Vergleich mit der Ringöffnungsreaktion des Epoxides wird deutlich, daß mit diesen unterschiedlichen Voraussetzungen für ein Netzwerk Differenzen in der Flexibilität, der Festigkeit und dem damit verbundenen Deformationsverhalten zu erwarten sind. Die plastische Deformation an der Streckgrenze ist auf ein gewisses Orientierungspotential durch die Verschiebbarkeit der Kettensegmente gegeneinander - im Rahmen der Vernetzungsdichte - zurückzuführen. Die beiden Testkörperserien mit 0,46 und 0,62 Massenanteilen Polycaprolacton zeigen ebenfalls ein zähes Werkstoffverhalten. Die zunehmende Dehnung der Proben ist dabei immer mit einem geringen Anstieg der Spannung verbunden. Es kann keine Streckgrenze mehr bestimmt werden. Dies könnte damit erklärt werden, daß die durch die polymeranaloge Reaktion an den Polycaprolactonketten entstandenen Netzwerke bereits hochorientiert sind und deshalb keine Fließprozesse mehr zulassen.

**Tabelle 6:** Ergebnisse des Zugversuches an Schulterstäben

Probe	Mol- verhältnis	Epoxid [g]/ Lacton [g]	E-Modul [MPa]	Standard- ab- weichung	Streck- grenze [MPa]	Zug- festigkeit [MPa]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
DDGE:2,4,6-DMP	1:0,05		2122	522		62,17	54,37	3,96
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:1:0,05		2701	63		53,93	48,30	3,55
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05		2438	41		45,90	41,90	3,04
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05		2592	143		56,20	31,87	3,54
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:2:0,05	1:0,6230	35	67	6,60	6,08	2,47	37,57
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1,5:0,05	1:0,4675	470	42	16,60	17,10	8,35	17,67
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1:0,05	1:0,3117	2056	365		58,00	47,98	4,50
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05	1:0,1558	2546	11		70,55	41,25	4,44
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05	1:0,0312	2201	114		59,70	48,20	3,41
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:e:0,05	1:0,6230	k.A.			3,15	1,20	44,81
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:f:0,05	1:0,4675	29	6		13,05	8,20	47,29
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:g:0,05	1:0,3117	1321	190	38,70	38,76	29,30	8,17
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:h:0,05	1:0,1558	2530	15		68,30	32,60	4,21
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:i:0,05	1:0,0312	2230	263		61,95	21,95	4,00

Der Elastizitätsmodul wird durch die Auswertung des Anfangsbereichs des Kraft-Verlängerungsdiagramms ermittelt. Dabei sind die Kräfte ( $F_1$  und  $F_2$ ) zu bestimmen, die einer relativen Dehnung von 0,05 % bzw. 0,25 % entsprechen. Dies entspricht einer Dehnungszunahme von 0,2 %. Der E-Modul aus dem Zugversuch ( $E_z$ ) berechnet sich damit folgendermaßen:

$$E_z = (F_2 - F_1) / 0,002 A_0 \quad [\text{MPa}] \quad (\text{V})$$

wobei  $A_0$  der Anfangsquerschnitt der Probe ist.

Die Moduli der spröden Netzwerke unterscheiden sich nicht stark voneinander. Bei den zähen Proben nimmt der E-Modul mit steigendem Caprolacton- bzw. Polycaprolactonanteil stark ab und kann mit dieser Methode im Fall der mit 0,623 Massenanteilen PLC modifizierten Probe gar nicht ermittelt werden, so niedrig ist er. Damit besitzen diese Netzwerke nur eine geringe Steifigkeit.

#### 4.5 **Schlußfolgerungen**

Die an den löslichen Systemen erzielten Ergebnisse bezüglich der Reaktivität und Selektivität der verwendeten Katalysatoren lassen sich auf die vernetzenden Systeme übertragen. Der Bortrifluorid-Ethylamin-Komplex wurde wegen seiner schlechten Beschleunigungswirkung nicht zur Probekörperherstellung verwendet. Auch Bortrifluorid-Diethylether ist dafür nicht geeignet. Es führt zu stark exothermen Reaktionen mit sofortiger Vergelung an der Eintropfstelle, weshalb keine homogenen Probekörper hergestellt werden können. Mit Hilfe des Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplexes läßt sich unter inerter Atmosphäre aus Diandiglycidether und  $\gamma$ -Butyrolacton ein Spiroorthoester synthetisieren. Die zwingende Handhabung dieses Katalysators unter Schutzgas schließt ihn jedoch von der weiteren Anwendung für die Vernetzung aus.

Die guten Ergebnisse des 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenols zur Copolymerisation von Lacton und monofunktionellem Epoxid lassen sich auf difunktionelle Epoxide übertragen. Außerdem hat 2,4,6-DMP den praktischen Vorteil, daß bei der Probekörperherstellung nicht unter Schutzgas gearbeitet werden muß. Durch die Kombination von Meßverfahren zur Bestimmung chemischer, physikalischer, morphologischer und mechanischer Eigenschaften können Rückschlüsse auf die Auswirkungen der Modifizierung der Epoxidnetzwerke mit Lactonen gezogen werden.

Das  $\gamma$ -Butyrolacton reagiert trotz zur Verfügung stehender reaktionsfähiger Epoxidgruppen niemals vollständig ab. Die nicht umgesetzten Butyrolactonmoleküle wirken wie eingeschlossenes Lösungsmittel und verschlechtern zahlreiche Eigenschaften

der Proben. Dagegen läßt sich das  $\epsilon$ -Caprolacton auch bei stöchiometrischem Ansatz vollständig durch Copolymerisation mit dem Epoxid umsetzen. Die dabei gebildeten Etheresterstrukturen verursachen eine Verringerung der Glasübergangstemperatur und die spröden Netzwerke werden flexibler und zäher.

Von Polycaprolacton wurde erwartet, daß es mit dem Epoxid ein semi-interpenetrierendes Netzwerk bildet. Es gibt jedoch Beweise dafür, daß nicht nur eine physikalische, gut verträgliche Mischung erreicht wird, sondern daß die Carbonylgruppen des PCL an der Reaktion des Epoxides beteiligt sind und damit eine polymeranaloge Umsetzung stattfindet. Die in situ gebildeten Spiroorthoesterstrukturen führen über Ringöffnungsreaktionen zu vernetzten Ether-Estern.



## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Auswirkungen von molekularen Strukturveränderungen auf die makroskopischen Eigenschaften von Epoxidharznetzwerken. Zunächst wurden an einfachen, aber repräsentativen Modellen Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Reaktionsbeschleuniger durchgeführt. Zielprodukte waren von den Epoxiden abgeleitete Spiroverbindungen, die sich wiederum durch Ringöffnungsreaktionen polymerisieren lassen. Als Beschleuniger wurden verschiedene Bortrifluorid-Komplexe und ein tertiäres Amin verwendet. Dabei erwies sich der Bortrifluorid-Ethylamin-Komplex sowohl für die Modellversuche als auch für die Vernetzung als wenig reaktiver Katalysator. Bortrifluorid-Etherat ist dagegen sehr reaktionsfreudig. Es beschleunigt aber neben der gewünschten Reaktion von  $\gamma$ -Butyrolacton bzw.  $\epsilon$ -Caprolacton mit Phenylglycidether bzw. Diandiglycidether zu Spiroorthoestern auch stark die Homopolymerisation der Epoxide. Diese stark exothermen Reaktionen lassen sich nur unter Verwendung von Lösungsmitteln kontrollieren, was diesen Komplex von der Herstellung von Probekörpern ausschließt.

Mit Bortrifluorid-Methoxyanilin wurde ein Katalysator-Komplex gefunden, der selektiv die Bildung von Spiroorthoestern fördert. Neben den oben genannten Kombinationen von Lacton und Epoxid konnte dies auch mit ortho-Kresylglycidether und Butyrolacton bestätigt werden. Es gelang, das 2-Methyl-phenoxy-methyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan zu synthetisieren. Für die Herstellung von Probekörpern für die mechanischen und physikalischen Meßmethoden erwies sich der Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex jedoch aufgrund seiner Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit als ungeeignet.

Das in der Technik oft für Epoxidpolymerisationen verwendete 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol wirkt zwar nicht so selektiv beschleunigend auf die Spiroorthoesterbildung wie das Bortrifluorid-Methoxyanilin, es läßt sich dagegen aber unter Lufteinwirkung problemlos zur Herstellung von Probekörpern für charakterisierende Meßmethoden verwenden. Die Copolymerisation von  $\gamma$ -Butyrolacton bzw.  $\epsilon$ -Caprolacton mit Phenylglycidether bzw. die Vernetzung mit Diandiglycidether wird von 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol gut beschleunigt. Die Homopolymerisation der Epoxide spielt in diesen Reaktionsmischungen eine untergeordnete Rolle.

Alle Reaktionen an den Modellsystemen wurden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie und der HPLC verfolgt. Da bei den Produkten die GPC bzw. HPLC allein nicht zwischen Copolymeren und Homopolymeren unterscheiden kann, wurden beide Methoden kombiniert eingesetzt. Außerdem wurden dabei verschiedene Detektoren zur multiplen Erfassung der Produktpeaks eingesetzt.

Die Ergebnisse der Modelluntersuchungen zur Wahl geeigneter Beschleuniger wurden auf die Reaktionen mit dem vernetzungsfähigen Diandiglycidether übertragen. Deshalb wurden alle Reaktionen zur Synthese der modifizierten DDGE-Netzwerke mit 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol (2,4,6-DMP) als Beschleuniger ohne Verwendung von Härtern oder Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurde  $\gamma$ -Butyrolacton bzw.  $\epsilon$ -Caprolacton im Unterschuß bis zum stöchiometrischen Verhältnis zum DDGE eingesetzt. Ergänzt wurden diese beiden Reihen durch eine Reihe, bei der statt  $\epsilon$ -Caprolacton in vergleichbaren Massenverhältnissen technisches Polycaprolacton zugegeben wurde. Die Konzentration des 2,4,6-DMP betrug in allen Fällen 0,05 Mol% bezogen auf Mol DDGE.

Da Netzwerke nicht zerstörungsfrei löslich sind, können sie nicht mit chromatographischen Methoden analysiert werden. Auch mit spektroskopischen Methoden sind nur sehr begrenzt Aussagen zu ihrer chemischen Struktur zu treffen. Es treten deshalb physikalische, thermomechanische und werkstoffwissenschaftliche Prüfmethode in den Vordergrund. Durch die Kombination dieser verschiedenen Methoden lassen sich Rückschlüsse auf die Morphologie der Netzwerke ziehen. In der Tabelle 7 sind die wichtigsten Ergebnisse zur Charakterisierung der Netzwerke zusammengefaßt.

Dabei werden alle erhaltenen Ergebnisse mit einer nichtmodifizierten DDGE-Netzwerkprobe verglichen. Die verwendeten Lactone reagieren mit den Epoxidgruppen intermediär zu Spiroorthoestern und weiter unter Ringöffnung zu vernetzten Polyetherestern. Das  $\gamma$ -Butyrolacton wird jedoch im Gegensatz zum  $\epsilon$ -Caprolacton nicht vollständig umgesetzt und verbleibt als flüssige Komponente im Netzwerk. Dieses Ergebnis der FTIR- und RAMAN-Spektroskopie wird durch weitere Analysen bestätigt.

Bei den mit  $\gamma$ -Butyrolacton modifizierten Proben ist in der DMA das Auftreten von zwei Maxima zu beobachten. Das eingeschlossene Lacton hat den gleichen Effekt wie ein Lösungsmittelzusatz. Es bewirkt eine Erhöhung der Dichte und eine Verringerung der Härte der Proben. Die Positronenlebensdauerspektroskopie gibt Hinweise darauf, daß diese

Lactonmoleküle die Zahl der freien Netzhohlräume verringern.

**Tabelle 7** Änderung verschiedener Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der vernetzten Proben (Herstellung siehe Abschnitt 4.4); Betrachtung bei steigendem Lactonanteil

Eigenschaft	Referenz	<del><math>\gamma</math>-Caprolacton</del>		Polycaprolacton
Gelzeit	46 min	etwas kürzer (39-34 min), nur 1:2-Mischung etwas länger (51 min)	linearer Anstieg bis 112 min	Anstieg bis 77 min
FTIR / Raman		Ester und Lacton	Ester (verschiedene Wellenzahlen)	Ester (gegenüber reinem PCL verschoben)
Glastemperatur (DMA - Dreipunktbiegung)	112 °C	Auftreten von jeweils 2 Maxima, $T_g$ 103-106 °C, 2. Peak bei ca. 75 °C	Absinken bis auf 35 °C	Absinken bis auf 30 °C, Effekt stärker als mit CL
Dichte (Auftriebsmethode)	1,1761 gcm <sup>-3</sup>	steigt bis 1,1858 g/cm <sup>3</sup> bei 1:1-Mischung	sinkt bis 1:2-Mischung auf 1,1679 g/cm <sup>3</sup>	sinkt (letzter Punkt besonders stark) auf 1,1419 g/cm <sup>3</sup>
Hohlraumvolumen (Positronenlebensdauerspektroskopie)		steigt schwach, aber Auftragung spez. Vol. / Hohlraumvol. ergibt umgekehrte Proportionalität, d.h. die Zahl der Hohlräume ist nicht konstant	steigt stark, konstante Hohlraumzahl, d.h. CL wird eingebaut	steigt sehr stark, konstante Hohlraumzahl, d.h. PCL-Einbau
E-Modul	2122 ± 522 MPa	liegen alle etwas höher	sinkt auf < 100 MPa ab	sinken noch stärker ab
Zugfestigkeit	62 MPa	zwischen 45 und 56 MPa	sinkt bis auf 6 MPa	sinkt bis auf 3 MPa
Bruchdehnung	4 %	3-3,5 %	steigt bis auf 37,6 %	steigt bis auf 44,8 %
Härte	141 Nmm <sup>-2</sup>	sinkt bis auf 84 Nmm <sup>-2</sup>	sinkt bis auf 1,3 Nmm <sup>-2</sup>	sinkt bis auf 1,5 Nmm <sup>-2</sup>

(Anmerkung: Als Referenz wird eine nicht mit Lactonen / Härtern modifizierte, mit 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol gehärtete DDGE-Probe verwendet.)

Durch die Zugabe von  $\epsilon$ -Caprolacton ergeben sich neben einer starken Verringerung der Glasübergangstemperatur vor allem Änderungen der Werkstoffeigenschaften der hergestellten Probekörper. Der Elastizitätsmodul sinkt unter ein Zwanzigstel des Wertes der Referenzprobe und auch die Zugfestigkeit beträgt mit 6 MPa nur noch ein Zehntel des Ausgangswertes. Dagegen nimmt die Bruchdehnung des stöchiometrischen DDGE-CL-Netzwerkes fast um das Zehnfache auf 38 % zu. Der vollständige Umsatz des  $\epsilon$ -Caprolactons führt im Vergleich mit den butyrolactonmodifizierten Systemen nach der Ringöffnung der in situ gebildeten Spiroorthoester zu Strukturen, die durch einen um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen größeren Lactonring eine geringere Netzwerkdichte aufweisen.

Dieser Trend in den Werkstoffeigenschaften ist auch bei den Proben mit dem Zusatz von Polycaprolacton zu beobachten. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die normalerweise spröden Epoxide mit zunehmendem Caprolacton- bzw. Polycaprolactongehalt ein zähes Werkstoffverhalten, teilweise sogar unter Ausbildung von Streckgrenzen, aufweisen. Von Polycaprolacton wurde erwartet, daß es mit dem Epoxid ein semi-interpenetrierendes Netzwerk bildet. Die Zusammenstellung der Analyseergebnisse zeigt jedoch, daß nicht nur eine physikalische, gut verträgliche Mischung erreicht wird, sondern daß die Carbonylgruppen des Polycaprolactons direkt mit den Epoxidgruppen des DDGE reagieren. Die gefundene polymeranaloge Reaktion führt über Spiroorthoestersstrukturen und deren anschließende Ringöffnungspolymerisation zu vernetzten Polyetherestern. Die mit der Reaktion verbundene Verschiebung der Carbonylbande läßt sich in der RAMAN-Spektroskopie nachweisen.

Eine praktische Anwendung der hier erzielten Ergebnisse ist denkbar. Herkömmliche Epoxidharznetzwerke werden oft durch Härtung mit Anhydriden und unter Zugabe von Füllstoffen hergestellt. Sie sind spröde und zeichnen sich durch hohe Glasübergangstemperaturen aus. Durch die Zugabe von geringen Mengen  $\epsilon$ -Caprolacton oder auch Polycaprolacton ist es möglich sie zu flexibilisieren, ohne die Glastemperatur entscheidend zu beeinträchtigen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Herstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

#### 6.1.1 Allgemeines

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit einiger verwendeter Verbindung wurden die meisten Reaktionen (außer der Probekörperherstellung) unter einer Argonatmosphäre durchgeführt (SCHLENK-Technik). Das verwendete Argon wurde mittels KOH und Molsieb (4 Å) getrocknet. Zur Entfernung des Restsauerstoffs wurde es außerdem über eine Säule mit LEUNA-Kontakt (Nr. 6524) und eine weitere mit Mangan(II)oxid auf Molsieb (4 Å) geleitet.

#### 6.1.2 Reinigung des Diandiglycidethers

DDGE wurde durch Umkristallisation aus dem technischen Produkt Epilox A17-01 der Leuna-Werke AG gewonnen. Dazu werden 440 g des festen Harzes geschmolzen und in 60 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 200-250 ml Methanol wird die Lösung unter Rühren auf -3 °C abgekühlt. Dabei kristallisiert der Glycidether aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit ca. 100 ml eiskaltem Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 80 %  
Fp: 42 °C  
Reinheit: 98 % (HPLC)

#### 6.1.3 Herstellung des 4-Phenoxymethyl-1,3-dioxolan-2-on<sup>71</sup>

In eine Mischung von 75 g (0,5 mol) Phenylglycidether, 0,7 g Triphenylphosphin und 0,3 g Kaliumiodid, die auf 100 °C erhitzt wird, werden ca. 12 Stunden über eine Fritte ein starker CO<sub>2</sub>-Strom eingeleitet. Das erstarrte Produkt wird in 500 ml heißem Ethanol gelöst, aus dem nach langsamem Abkühlen PDM auskristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus Ethanol umkristallisiert und mehrfach mit Ether gewaschen.

Rohausbeute:	93 %		
Reinausbeute:	51 %		
Fp (Literatur):	97,5 °C		
Fp (gefunden):	97-98 °C		
Reinheit:	93 % (HPLC)		
Elementaranalyse C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (194,18 g/mol):	C	H	O
(berechnet):	61,85	5,19	32,96
(gefunden):	62,08	5,40	32,52
FTIR:	Charakteristische Carbonylbande bei 1800 cm <sup>-1</sup>		

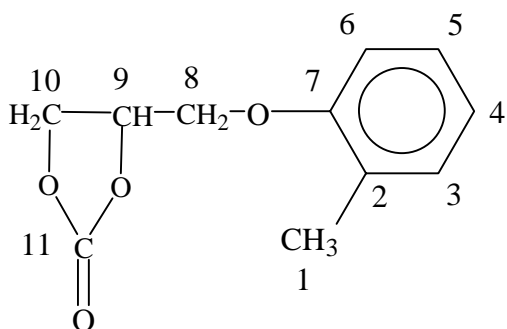
#### 6.1.4 Herstellung des 4-*o*-Tolyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (TMD)

In eine Mischung von 82,098 g (0,5 mol) *o*-Kresylglycidether, 0,7 g Triphenylphosphin und 0,3 g Kaliumiodid, die auf 100 °C erhitzt wird, werden ca. 36 Stunden über eine Fritte ein starker CO<sub>2</sub>-Strom eingeleitet. Das erstarrte Produkt wird zerkleinert und in einer Soxhlet-Apparatur mit ca. 300 ml heißem n-Hexan gewaschen. Das Endprodukt kristallisiert in Form glänzender farbloser Kristalle, die sich gut in Chloroform und Acetonitril lösen, jedoch schlecht in n-Hexan und Petrolether löslich sind.

Reinausbeute:	85,7 % (der Theorie)		
Fp (gefunden):	92 - 93 °C		
Reinheit:	98 % (HPLC)		
Elementaranalyse C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (194,18 g/mol):	C	H	O
(berechnet):	63,45	5,81	30,74
(gefunden):	63,56	5,835	30,605
FTIR:	Charakteristische Carbonylbande bei 1800 cm <sup>-1</sup>		

<sup>1</sup>H-NMR: Das Multipllett der >C-H-Protonen des Glycidylrestes bei 3,3 ppm ist nicht mehr vorhanden.

**Tabelle 8:**  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) von 4-*o*-Tolyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (TMD)



C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)
1	15,88
2	131,07
3	121,69
4	126,58
5	126,95
6	131,18
7	155,79
8	67,13
9	74,21
10	66,19
11	154,68

### 6.1.5 Herstellung des Bisphenol A-bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methyl]ether<sup>20, 34</sup>

In eine Mischung von 50 g (0,15 mol) Diandiglycidether, 0,7 g Triphenylphosphin und 0,3 g Kaliumiodid, die auf 120 - 130 °C erhitzt wird, werden ca. 22 - 25 Stunden unter starkem Rühren  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Je nach Carbonatgehalt werden schwach gelbe, viskose Flüssigkeiten erhalten. Der vollständige Umsatz wird durch einsetzende Kristallisation angezeigt.

Es erweist sich als günstig, das erforderliche zweimalige Umkristallisieren aus Essigsäureethylester als Extraktion mit einer Soxhlet-Apparatur durchzuführen, da sich durch Verwendung einer kleinen Lösungsmittelmenge die Ausbeute beträchtlich erhöht.

Ausbeute (Literatur): 60 %

Ausbeute (erhalten): 75 %

Fp (Literatur): 172 - 174 °C

Fp (gefunden): 168 - 172 °C

Reinheit: 98 % (HPLC)

Elementaranalyse C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> (194,18 g/mol):	C	H	O
(berechnet):	64,476	5,647	29,877
(gefunden):	64,54	5,887	29,573

FTIR: Charakteristische Carbonylbande bei 1800 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: Das Multiplett der >C-H-Protonen des Glycidylrestes bei 3,3 ppm ist nicht mehr vorhanden.

#### 6.1.6 Herstellung des 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan <sup>15</sup>

Eine Mischung von 258 g (3 mol)  $\gamma$ -Butyrolacton und 2 ml BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O wird unter Rühren und Kühlen mit Wasser bei 24-32 °C innerhalb von ca. 20 min tropfenweise mit 75 g (0,5 mol) Phenylglycidether versetzt. Die Reaktion ist bei Raumtemperatur nach etwa 50 min beendet. Zu der gelben Lösung werden zur Zerstörung des sauren Katalysators 5 ml 40 % iger Natronlauge gegeben. Nach dem Abtrennen des weißen Niederschlages wird in einer Vakuumdestillation das überschüssige Lacton (Kp<sub>2Torr</sub>=49 °C) abgetrennt.

Das Produkt, das bei 1 Torr und etwa 150 °C übergeht, erstarrt alsbald. Es werden 82 g des rohen Spiroorthoesters erhalten, der geschmolzen und mit 100 g 10 % iger Natronlauge kräftig geschüttelt wird. Anschließend wird der SOE mit Ether aufgenommen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einer fast farblosen Kristallmasse.

Ausbeute: 77 g (65 % der Theorie) entspricht Literaturwert

Fp (Literatur): 54-66 °C



Fp (prakt.): Kristalle schmelzen uneinheitlich: 42-45 °C (Inseln), alles bis 59 °C  
 Reinheit: 47 % (HPLC)

In der Literatur wurde angegeben, daß das Rohprodukt nacheinander jeweils zweimal aus folgenden Lösungsmitteln umkristallisiert wurde:

Butanol: - Fp: 61-74 °C  
 - das IR-Spektrum zeigt keine C=O-Bande  
 - Elementaranalyse C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (236,3 g/mol)  
 berechnet: C: 66,08 H: 6,82 O: 27,09  
 Literatur: C: 65,94 (66,05) H: 6,74 (7,04) O: 27,34 (27,36)

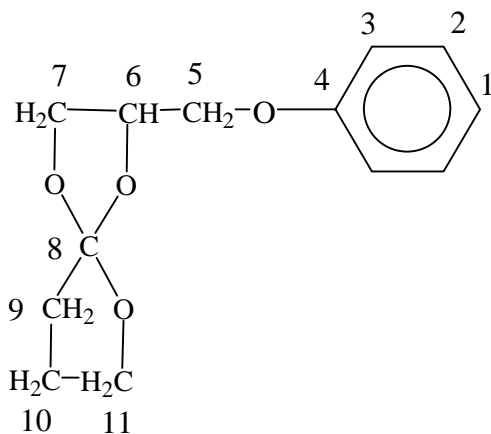
Aceton

Methanol: - Fp: 80-81 °C  
 - keine Veränderung im IR-Spektrum  
 - EA (Lit.) C: 66,12 (66,30) H: 6,77 (7,05)

Da der SOE auch bei Verwendung geringer Mengen Butanol nur sehr schlecht wieder auskristallisiert, sinkt die Ausbeute bereits nach einmaligem Umkristallisieren auf nur 20 %. Nach sorgfältiger Reinheitsüberprüfung wurde schon diese Stufe für weitere Versuche eingesetzt. Die relativ großen, farblosen rhombischen Kristalle besitzen folgende Stoffdaten:

Fp: 68-72 °C  
 Elementaranalyse: C: 65,97 H: 6,52 O: 27,51  
 Reinheit: 98 % (HPLC)  
<sup>1</sup>H-NMR: Das Multipllett der >C-H-Protonen des Glycidylrestes bei 3,3 ppm ist nicht mehr vorhanden.

**Tabelle 9:**  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) von 2-Phenoxyethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan



C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)
1	129,3
2	114,5
3	121,1
4	129,6
5	68,02 (69,22)
6	73,64 (74,35)
7	67,1
8	158,42
9	32,8
10	24,1
11	66,3

### 6.1.7 Herstellung des 2-Methyl-phenoxyethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan

Zunächst wurde versucht, auch diesen Spiroorthoester in Anlehnung an die unter 7.1.3 beschriebene Methode aus 230,4 ml (3 mol)  $\gamma$ -Butyrolacton, 2 cm<sup>3</sup> BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O und 82,098 g o-Kresylglycidether zu synthetisieren. Es mußte jedoch festgestellt werden, daß bei der anschließenden wäßrigen Aufarbeitung starke Veränderungen an dem Produktgemisch stattfinden. Der neben diesen Hydrolyseprodukten in der analytischen HPLC nachweisbare Spiroorthoester konnte auch durch Vakuumdestillation nicht in reiner Form gewonnen werden. Deshalb wurde ein kleinerer Ansatz mit im Verhältnis zum Epoxid äquimolarer Lactonmenge und dem BF<sub>3</sub>-Methoxyanilin-Komplex gemacht.

Unter leichtem Argonstrom werden 133,4 mg ( $6,89 \cdot 10^{-4}$  mol) BF<sub>3</sub>·MA-Komplex in 2,684 ml ( $3,492 \cdot 10^{-2}$  mol)  $\gamma$ -Butyrolacton suspendiert. Danach werden zügig 4,986 ml ( $3,492 \cdot 10^{-2}$  mol) o-Kresylglycidether unter Rühren zugegeben. Bei 80 °C wurde mehrere Stunden gerührt, die Reaktion wurde mit HPLC und FTIR verfolgt und nach 17,5 h beendet. Aus dem Produktgemisch wurde mittels präparativer HPLC der Spiroorthoester abgetrennt und mit der Elementaranalyse, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR untersucht.

Reinheit: 47 % (HPLC)

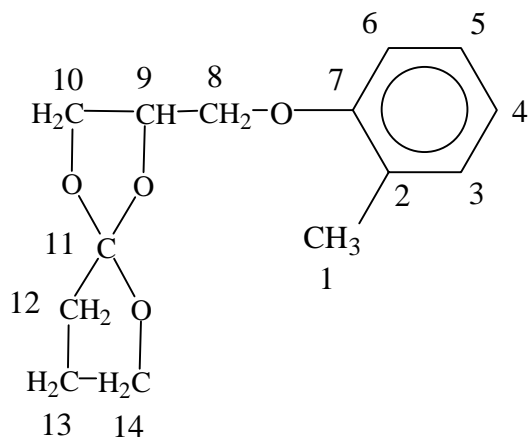
Elementaranalyse C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (250,3 g/mol)

berechnet:	C: 67,18	H: 7,25	O: 25,57
gefunden:	C: 67,10	H: 8,011	O: 24,889

<sup>1</sup>H-NMR: Das Multiplett der >C-H-Protonen des Glycidylrestes bei 3,3 ppm ist nicht mehr vorhanden.

FTIR: das IR-Spektrum zeigt eine kleine C=O-Bande (geringer Esteranteil)

**Tabelle 10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) von 2-Methyl-phenoxyethyl-1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan



C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)
1	15,88
2	129,58
3	120,77
4	126,62
5	126,82
6	130,62
7	156,50
8 (8a)	69,24 (70,40)
9 (9a)	73,75 (74,40)
10	67,06
11	156,50
12	132,57
13	24,07
14	66,31

### 6.1.8 Herstellung des 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonan-2-methoxy-phenyl)-propan

#### Variante A<sup>51</sup>:

In einem 750 ml Sulfierkolben mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 17,2 g (0,2 mol)  $\gamma$ -Butyrolacton und 0,3 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 100 ml Tetrachlormethan vorgelegt. Dazu wird unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 90 min eine Lösung von 34 g (0,1 mol) DDGE mit 34,4 g (0,4 mol)  $\gamma$ -Butyrolacton in 200 ml Tetrachlormethan getropft. Bis zum Ende der Reaktion wird noch reichlich 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird durch Zutropfen von 0,75 ml 40 %iger Natronlauge der saure Katalysator zerstört, wobei sich das rötliche Reaktionsgemisch entfärbt. Nach dem Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wird das  $\text{CCl}_4$  im Vakuum entfernt und das überschüssige Lacton abdestilliert ( $K_p_{2\text{Torr}} = 49\text{ }^\circ\text{C}$ ).

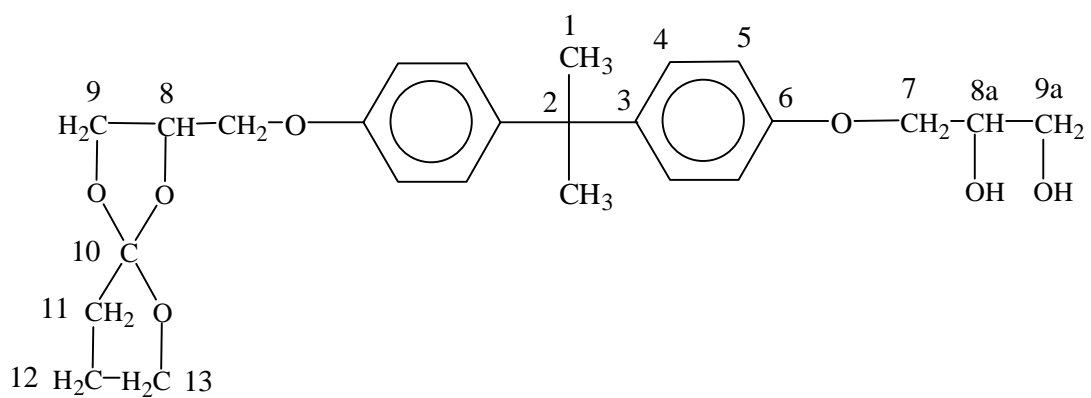
Es werden etwa 46 g eines leicht gelben, transparenten Rohproduktes von zähflüssiger Konsistenz erhalten, welches in 750 ml siedendem Ether aufgenommen wird. Diese Lösung wird bei 40 °C mit 50 ml 10 %iger wäßriger NaOH intensiv gerührt. Die abgetrennte etherische Phase wird mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und filtriert. Eventuell noch enthaltenes Wasser wird in einem weiteren Trocknungsschritt mit  $\text{CaH}_2$  entfernt. Die so getrocknete Etherphase wird auf ca. 100 ml Gesamtvolumen eingeeengt und mit wenig n-Hexan versetzt, bis eine Trübung gerade bestehen bleibt.

Die Lösung wird verschlossen aufbewahrt, bis unlösliche Bestandteile ölig ausgefallen sind. Die überstehende klare Phase wird dekantiert. Anschließend wird durch die portionsweise Zugabe von weiterem n-Hexan der Spiroorthoester ausgefällt und abgetrennt. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wird der SOE 8 Stunden bei 70 °C und 0,2 mbar am Rotationsverdampfer getrocknet.

Es werden 24 g (47 % der Theorie, auf eingesetztes DDGE bezogen) eines glasklaren, farblosen, hochviskosen Produktes erhalten, das langsam auskristallisiert. Zur Isolierung der Kristalle werden diese in absolutem Ether aufgenommen und nach dem Abfiltrieren bei Raumtemperatur getrocknet.

Fp (Literatur): 112-116 °C  
Ausbeute (gefunden): 14,4 g (nicht kristallin)

Die HPLC-Analyse ergab, daß sich das Produkt aus zwei Hauptbestandteilen zusammensetzt. Die in n-Hexan unlösliche Substanz ist der Monospiroorthoester, der statt einer Epoxidgruppe zwei Hydroxylgruppen enthält. Die OH-Gruppen sind im FTIR-Spektrum als breite Bande von 3200 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Im  $^1\text{H-NMR}$  weisen zwei breite Peaks bei 2,8 bis 3,0 ppm ebenfalls auf die OH-Gruppen hin.

**Tabelle 11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) des Monospiroorthoesters

C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)
1	40,9
2	30,9
3	143,5
4	127,6
5	113,9
6	156,2
7	68,0
8 (8a)	73,6 (70,5)
9 (9a)	67,2 (63,6)
10	156,2
11	32,7
12	24,1
13	66,4

Variante B:

In einem Kolben mit Rührer und Tropftrichter werden unter Feuchtigkeitsausschluß 0,4 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 50 ml  $\gamma$ -Butyrolacton vorgelegt. In weiteren 102,4 ml Lacton (insgesamt 2 mol) werden 34 g (0,1 mol) DDGE gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser innerhalb 40 min zugetropft. Zum Beenden der Reaktion wird noch ca. 3 Stunden ohne weitere Kühlung gerührt bis sich Raumtemperatur eingestellt hat. Zur Zerstörung des sauren Katalysators wird 1 ml 40%ige Natronlauge zugegeben und der weiße Niederschlag abfiltriert. Nachdem das überschüssige Lacton im Vakuum abdestilliert wurde, bleibt eine weiße, zähe Masse zurück. Dieser Rückstand wird unter Rückfluß mit 40 ml 10%iger Natronlauge und 100 ml Ether etwa 3 Stunden gerührt. Nach mehrmaliger Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wird die etherische Phase über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, filtriert und der Ether abgetrennt. Es verbleiben etwa 30 g eines leicht gelben, klaren Produktes von zäher Konsistenz im Kolben. Der gewünschte Dispiroorthoester löst sich gut in warmem, trockenem n-Hexan und kann damit durch mehrmalige Extraktion abgetrennt werden. Nach der Entfernung des Hexans im Vakuum erhält man ein fast farbloses, klares, hochviskoses Produkt, welches erst nach ca. einem halben Jahr auskristallisiert.

Ausbeute: 40 % der Theorie (bezogen auf eingesetztes DDGE)

Reinheit: 88 % (HPLC)

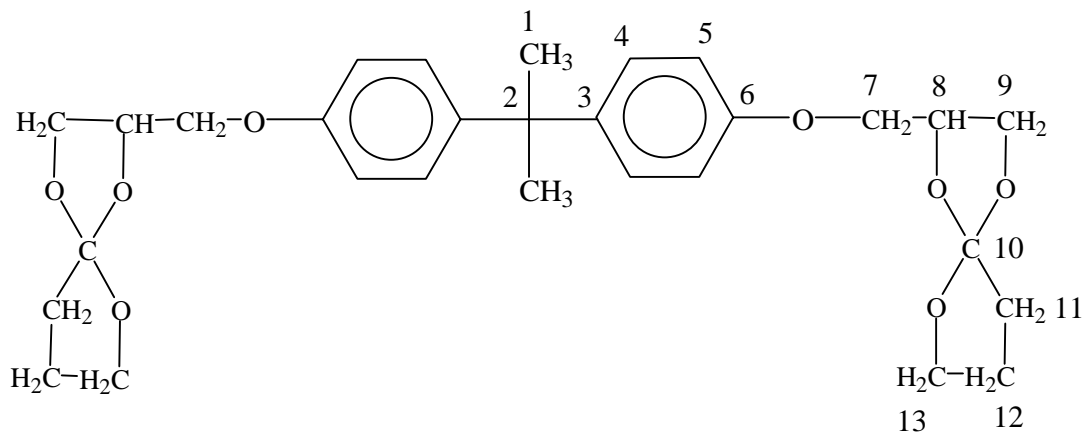
Elementaranalyse $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (512,6 g/mol):	C	H	O
- berechnet:	67,95	7,08	
- Literatur:	67,91	7,02	
- gefunden:	68,18	7,189	24,631

FTIR: Der einzige Unterschied zum in n-Hexan unlöslichen Produkt ist das Fehlen der OH-Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : Das Multiplett der  $>\text{C-H}$ -Protonen des Glycidylrestes bei 3,3 ppm ist nicht mehr vorhanden.



**Tabelle 12:**  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) von 2,2-Bis(1,4,6-trioxaspiro[4,4]-nonan-2-methoxy-phenyl)-propan



C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)
1	30,85
2	41,53
3	129,48 (129,91)
4	113,79
5	127,55
6	143,34 (143,45)
7	68,95 (69,17)
8	73,54 (74,26)
9	67,00 (67,10)
10	156,16
11	32,53 (32,61)
12	23,95 (24,04)
13	66,30

### 6.1.9 Herstellung des Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplexes

Der Bortrifluorid-Methoxyanilin-Komplex wurde aus p-Methoxyanilin und Bortrifluorid-Etherat hergestellt<sup>72, 73</sup>. Dazu wurde das p-Methoxyanilin durch Umkristallisation aus n-Hexan gereinigt. Nach dem Auflösen in heißem n-Hexan bilden sich zwei Phasen. Die untere Phase, eine schwarze ölige Flüssigkeit, wurde verworfen. Die obere Phase, eine klare, farblose Flüssigkeit, wurde heiß dekantiert und anschließend filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert p-Methoxyanilin in Form langer Nadeln aus.

Davon werden 0,985 g (8 mmol) in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Unter leichtem Argonstrom werden 1 ml (8 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zugespritzt und gerührt. Hierbei fällt der Komplex als feinverteilter weißer Niederschlag aus, der sich unter Lufteinfluß sofort rosa bis violett verfärbt.

Ausbeute: 79 % (der Theorie)

Fp: 96-102 °C

### 6.1.10 Weitere Ausgangsstoffe

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie im folgenden aufgeführt vorbereitet.

**Tabelle 13:** Verwendete Lösungsmittel und ihre Vorbereitung

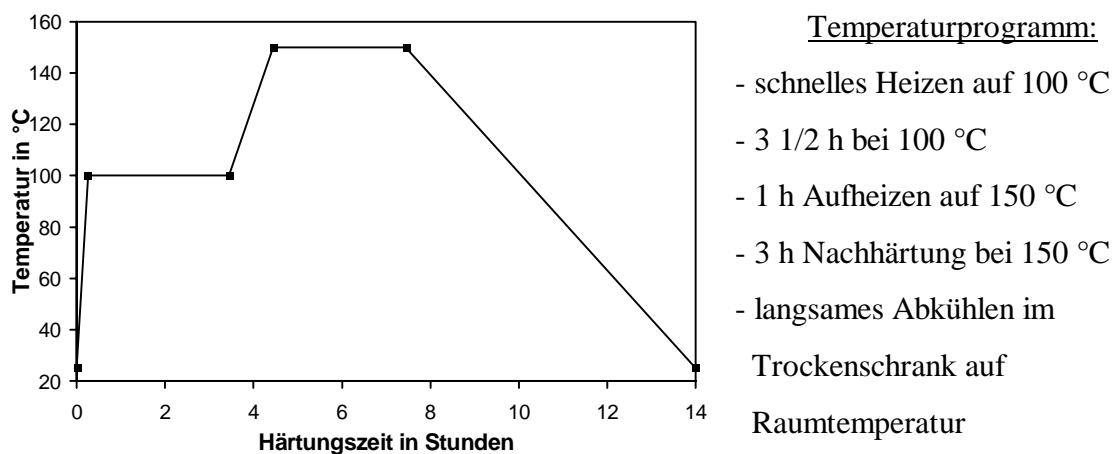
Lösungsmittel	Trocknung / Reinigung
Tetrahydrofuran, Acetonitril	Molsieb (4 Å), fraktionierte Destillation
Methanol, Ethanol	Molsieb (4 Å), Destillation über Kolonne
Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff	$\text{CaCl}_2$ , Destillation, Aufbewahrung über Molsieb (4 Å)
n-Butanol	$\text{K}_2\text{CO}_3$ , Destillation
n-Hexan, Essigsäureethylester, Aceton	Molsieb (4 Å)
Diethylether	KOH
flüssige Epoxide und Lactone	Molsieb (4 Å)

Weitere Ausgangsstoffe waren handelsübliche Chemikalien.

Phenylglycidether: Fa. MERCK-SCHUCHARDT  
 o-Kresylglycidether: Fa. CIBA-GEIGY  
 Diandiglycidether: LEUNA-WERKE AG, Epilox A17-01  
 Bortrifluorid-Etherat: Fa. MERCK  
 $\gamma$ -Butyrolacton: Fa. FLUKA  
 $\epsilon$ -Caprolacton: Fa. FLUKA  
 Polycaprolacton: Fa. UNION CARBIDE,  
 PCL 700; Granulat mit Fp 58-64 °C,  
 FTIR: Carbonylbande 1724,9 (1731,7)  $\text{cm}^{-1}$   
 GPC: RI: Mn=13.000 g/mol Mw=28.000 g/mol  
 ELSD Mn=17.000 g/mol Mw=24.000 g/mol

### 6.1.11 Herstellung der Probekörper

Alle im folgenden beschriebenen Proben wurden mit jeweils 0,05 mol% 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol bezogen auf 1 mol Diandiglycidether hergestellt. Dabei wurden alle Mischungen bei ca. 50 °C vor und nach Zugabe des Beschleunigers zügig homogenisiert und möglichst blasenfrei in die Formen eingebracht.



**Abbildung 38** Temperaturprogramm für Härting

## 6.2 Analysenmethoden

### 6.2.1 Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurde mit verschiedenen Anlagen realisiert.

<u>1. Anlage</u>	: Fa. KNAUER (benutzt für Übersichtschromatogramme)
Säule	: Ultrasep ES 100, RP18, 6 µm
Eluent	: Acetonitril/ Wasser = (A: 100 % AcN; B: 40 % AcN/ 60 % Wasser) Herstellung der Gemische: v/v
Gradient	: 0-20 min (linear 100 B zu 100 A); 20-30 min (gleichbleibend 100 A); 30-35 min (linear 100 A zu 100 B); 35-42 min (100 B)
Fluß	: 0,7 ml/min
Detektion	: UV 254 nm
Probe	: 5-20 µl einer 5-10 %igen Lösung in Acetonitril

Die Datenerfassung und -verarbeitung erfolgte am PC mit einer Software der Fa. KONTRON. Reinheitsangaben wurden auf die Flächenanteile der Peaks bezogen. Als Näherung wurde dazu vorausgesetzt, daß die erfaßten Substanzen ähnliche Extinktionskoeffizienten besitzen. Für genaue Aussagen müßten diese konzentrationsproportionalen Größen berücksichtigt werden.

<u>2. Anlage</u>	:
Säule	: LiChrosorp RP18, 5 µm (Umkehrphase)
Eluent	: Acetonitril/ Wasser = (A: 100 % AcN; B: 40 % AcN/ 60 % Wasser) Herstellung der Gemische: v/v
Gradient	: 0-5 min (100 B); 5-65 min (linear 100 B zu 100 A); 65-80 min (gleichbleibend 100 A); 80-85 min (linear 100 A zu 100 B)
Fluß	: 0,7 ml/min
Detektion	: UV (Spektralphotometer mit variabler Wellenlänge der Fa. KNAUER bei 270 nm) ELSD (ELSD MKIII der Fa. ALLTECH bei 105 °C, 2,7 SLPM)
Probe	: Lösung in Acetonitril

Die Thermostatierung der HPLC-Säulen erfolgte mittels eines "Water Jackets" (Fa. ALLTECH). Die Gradientenpumpe Rheos 4000 wurde mit dem PC über Janeiro-Software (Fa. FLUX INSTRUMENTS) angesteuert.

### 6.2.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde an folgender Anlage ausgeführt.

Säule : PS4PS20 (Tennbereich: 100-20.000 g/mol)  
 Eluent : THF  
 Fluß : 0,65 ml/min  
 Detektion : UV (Spektralphotometer mit variabler Wellenlänge der Fa. KNAUER bei 270 nm)  
 RI (Differentialrefraktometer der Fa. KNAUER)  
 ELSD (ELSD MKIII der Fa. ALLTECH bei 105 °C, 2,7 SLPM)  
 Probe : Lösung in THF

### 6.2.3 HPLC/GPC-Kopplung (offline)

1. Dimension (HPLC): THF/ Wasser/ MeOH  
 Gradient: 0-5 min 80 THF/ Wasser, 20 THF/ MeOH;  
 5-305 min 80→5 THF/ Wasser  
 Flußrate: 0,67 ml/min  
 Detektor: UV 270 nm

2. Dimension (GPC): THF  
 Flußrate: 0,67 ml/min  
 Detektoren: UV 270 nm, RI, ELSD 100 °C,  
 2,5 SLPM Stickstoff  
 Probenmenge: 75 µl (des wiederaufgelösten HPLC-Eluates)

#### 6.2.4 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer NICOLET 205 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Proben wurden dazu unterschiedlich präpariert: hoch- und niedrigviskose Flüssigkeiten als Film, kristalline Produkte als KBr-Preßling. Am Scherscheibenviskosimeter vergelte/ gehärtete Proben sowie ausgehärtete Probekörper wurden als Abrieb auf Ni-Diamant-Plättchen mit der DRIFT-Technik (Diffuse Reflectance In Fourier Transformation) vermessen.

#### 6.2.5 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektren wurden an einem Gerät der Fa. BRUKER aufgenommen. In Aluminium-Pfännchen wurden sowohl flüssige Proben als auch pulverisierte Probekörper bzw. Mischungen in Pulverform vermessen.

#### 6.2.6 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

<sup>1</sup>H-NMR: Gemini 300 BB (300,075 MHz), Fa. VARIAN  
Jeol JNM 200 FX (199,5 MHz), Fa. Perkin Elmer

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in [ppm] relativ zu den Restsignalen des undeuterten Anteil der verwendeten Lösungsmittel, umgerechnet auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$ , angegeben.

<sup>13</sup>C-NMR: Gemini 300 BB (75,462 MHz), Fa. VARIAN  
Jeol JNM 200 FX (50,1 MHz), Fa. Perkin Elmer

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in [ppm] relativ zu den Signalen der verwendeten Lösungsmittel, umgerechnet auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$ , angegeben.

### **6.2.7 Massenspektrometrie**

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem AMD 402 Massenspektrometer der Fa. AMD INTECTRA GmbH (EIMS, 70 eV, Sektorenfeldgerät). Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die häufigsten natürlich vorkommenden Isotope.

## **6.3 Bestimmung physikalischer und Werkstoffeigenschaften**

### **6.3.1 Gelpunktbestimmung**

Für die Gelpunktbestimmung wurde das Scherscheibenviskosimeter "Cycloviscograph" der Fa. BRABENDER eingesetzt. Die Proben wurden unter folgenden Bedingungen untersucht:

Platten : konkav-konvex

Spaltbreite : ca. 0,2 mm

Temperatur : 90 - 190 °C

Frequenz : 0,1 Hz

Scherwinkel : 1,1 °

Die Meßwerterfassung des Drehmoments erfolgte durch einen PC. Der Schnittpunkt des extrapolierten Drehmomentanstieges mit der Zeitachse wurde als Gelpunkt gewertet.

### **6.3.2 Dichtebestimmung**

Die Dichtebestimmung erfolgte mit der Auftriebsmethode in entgastem destillierten Wasser an einer METTLER-Waage mit dem entsprechenden Zusatzgerät.

### **6.3.3 Positronenlebensdauerspektroskopie**

Die Positronenlebensdauermessungen wurden an der Universität Bristol (U.K.) an einem Fast-Fast Coincidence-Gerät mit einer Zeitauflösung von 257 ps, einer Kanalbreite von 54,9 ps und einer  $10^6$  Bq  $^{22}\text{Na}$  Positronen-Quelle durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Programme LIFSPECFIT und MELT.

### **6.3.4 Raster-Kraftmikroskopie**

Die Kraftmikroskopiemessungen (Atomic Force Microscopy, AFM) wurden an einem NanoScope IIIa MultiMode der Fa. DIGITAL INSTRUMENTS (Santa Barbara, USA) im TappingMode durchgeführt.

### **6.3.5 Differentialkalorimetrie**

Die DSC-Messungen wurden an einem Gerät der Fa. PERKIN-ELMER durchgeführt. Das Gerät wurde mit Indium kalibriert (Schmelzpunkt: 156,61 °C). Zur Verfolgung der Härtung wurden kleine Mengen homogener Reaktionsmischungen (1-10 mg) in Aluminiumpfännchen gegen einen leeren Referenzbehälter erwärmt. Die Härtung erfolgte isotherm bei 100 bzw. 150 °C. Die Enthalpien wurden aus dem Integral des Reaktionspeaks ermittelt und auf die Einwaage bezogen.

### **6.3.6 Dynamisch mechanische Analyse**

Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an die Norm ASTM D-5023-89 bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz. Die Untersuchungen wurden am DMA-Gerät Rheometrics DMTA Mark III bei einer Biegebeanspruchung im Temperaturbereich von -50 bis 250 °C bei einer kontinuierlichen Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min durchgeführt und ausgewertet. Es wurde jeweils ein Prüfkörper pro Serie untersucht. Die Einspannlänge der verwendeten Schulterstäbe betrug 20 mm. Aus dem Biegeschwingversuch wurde direkt der dynamische Elastizitätsmodul (Speichermodul) und die Glasübergangstemperatur ermittelt.

### **6.3.7 Thermogravimetrie**

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit Hilfe einer Thermowaage unter Stickstoff vorgenommen, um Oxidationsprozesse ausschließen zu können. Die Heizrate betrug dabei 20 K/min. Die Probeneinwaage betrug zwischen 5,5 und 6,5 g.



### **6.3.8 Zugversuch**

Der Zugversuch wurde bei Raumtemperatur (23 °C) in Anlehnung an ISO 527-1 bzw. DIN 53455 an Schulterstäben (L = 75 mm, B = 5 mm, D = 1,5 mm) durchgeführt. Diese von der Norm abweichende Prüfkörperform wurde erforderlich, weil das Herstellen normgerechter Prüfkörper aufgrund des hohen Materialaufwandes nicht in der notwendigen Menge möglich war. Für die Untersuchungen wurde eine Universalprüfmaschine des Typs Zwick Z020 (20 kN) mit Parallelspannklemmen 8497 genutzt. In Anlehnung an den Standard wurde für die Ermittlung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung eine Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min mit inkrementaler Traversenwegmessung bei einer Einspannlänge von 40 mm und einer Vorkraft von 2 N realisiert.

Die Messungen des Elastizitätsmoduls erfolgten mit einer Dehngeschwindigkeit von 0,4 mm/min unter Verwendung eines Ansatzdehnaufnehmers vom Typ Zwick 7891 bei einer Meßlänge von 20 mm. Es wurden jeweils fünf Prüfkörper pro Serie untersucht. Die Datenerfassung erfolgte unter Nutzung des Programmsystems Test-Expert 1.13.

### **6.3.9 Mikrohärtemessung**

Die Härtemessung erfolgte nach der VICKERS-Methode an einem Gerät der Firma FISCHER. Als Eindringkörper wurde ein VICKERS-Diamant benutzt. Die maximale Kraft betrug 1000 mN. Der Vertrauensbereich der Meßwerte liegt bei 95 %. Die Härtewerte wurden mit Daten aus der Messung mit einem Si-Einkristall korrigiert.

**Literaturverzeichnis**

1. Informationsblatt Kunststoffe im Überblick - Das Wichtigste über Epoxidharze, APME, Brussels (1995)
2. B. S. Bernstein in R. K. Sadhir und R. M. Luck; Expanding Monomers - Synthesis, Characterization and Applications, erschienen bei CRC Press, Inc., (1992)
3. N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, A. Kaneda; Adv. Polym. Sci., **88**, 1 (1989)
4. D. S. Soar; Solid State Technology, 165 (May 1989)
5. M. Shimbo, M. Ochi, Y. Shigeta; J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2265-2277 (1981)
6. S. J. Shaw; Chemistry and Technology of Epoxy Resins, edited by B. Ellis, Blackie Academic & Professional, 122 (1993)
7. M. Shimbo, M. Ochi, Y. Shigeta; J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2265-2277 (1981)
8. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Iko, M. Okugo, T. Matsumoto; J. Appl. Polym. Sci., **33**, 885-897 (1987)
9. Y. Nakamura, M. Yamaguchi, A. Kitayama, K. Iko, M. Okugo, T. Matsumoto; J. Appl. Polym. Sci., **39**, 1045-1060 (1990)
10. H. Block, M. Pyrlík; Werkstofftechnik- Kunststoffe, **78**, 12, 1192-1196 (1988)
11. M. Ochi, K. Onishi, S. Ueda; Polymer, Volume **33**, Number 21, 4550-4555 (1992)
12. T. Bersin, G. Willfang; Ber. Dtsch. Chem. Ges., **70**, 2167 (1937)
13. M. Fedtke, W. Tänzer, D. Posprech, J. Wintzer; Z. Chem., **25**, 107-108 (1985)
14. H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kuhnert, K. W. Müller, H. J. Sasse, H. Schrod, J. Spille; Angew. Chem., **67**, 375 (1955)
15. K. Bodenbrenner; Ann., **625**, 183 (1959)
16. R. Huisgen; Angew. Chem., **69**, 341 (1957)
17. I. S. Klaus, W. S. Knowles; J. Appl. Polym. Sci., **10**, 887 (1966)

18. W. J. Bailey, R. L. Sun;  
Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **13** (1), 281 (1972)
19. W. J. Bailey, K. Saigo;  
Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **21** (1), 4 (1980)
20. G. Brindöpke, M. Marten;  
DE 35 29 263 (1987)
21. W. Kuran, T. Listos; Makromol. Chem. 193, 945-956 (1992)
22. K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **14**, 161 (1976)
23. K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **15**, 219 (1977)
24. L. Vogdanis, W. Heitz; Makromol. Chem., Rapid Commun. **7**, 543 (1986)
25. L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Henzel, W. Heitz; Makromol. Chem. **191**, 465 (1990)
26. T. Ariga, T. Takata and T. Endo; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.: Vol. 32 (1994)
27. T. Endo, W. J. Bailey; Die Makromolekulare Chemie 176, 2897-2903 (1975)
28. T. Endo, H. Katsuki, W. J. Bailey; Makromol. Chem. 177, 3231-3235 (1976)
29. T. Takata, T. Endo; Macromolecules, 21, 900-904 (1988)
30. T. Endo, H. Sato, T. Takata; Macromolecules, 20, 1416-1419 (1987)
31. T. Endo, M. Okawara; Communications, 837 (October 1984)
32. T. Bürgel, M. Fedtke; Polym. Bull., **27**, 171 (1991)
33. T. Bürgel, M. Fedtke; Polym. Bull., **30**, 61-68 (1993)
34. T. Bürgel, M. Fedtke, M. Franzke; Polym. Bull., **30**, 155-162 (1993)
35. P. Ludwig; J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5894 (1951)
36. Baizer et al.; J. Org. Chem. **22**, 1595, 1598 (1957)
37. E. Kahlert; Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle/Saale (1994)
38. M. Fedtke, W. Sorokin, W. Tänzer; Vysokomol. Soedin. **A29**, 1275 (1987)
39. K. Fryauf; Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle/Saale

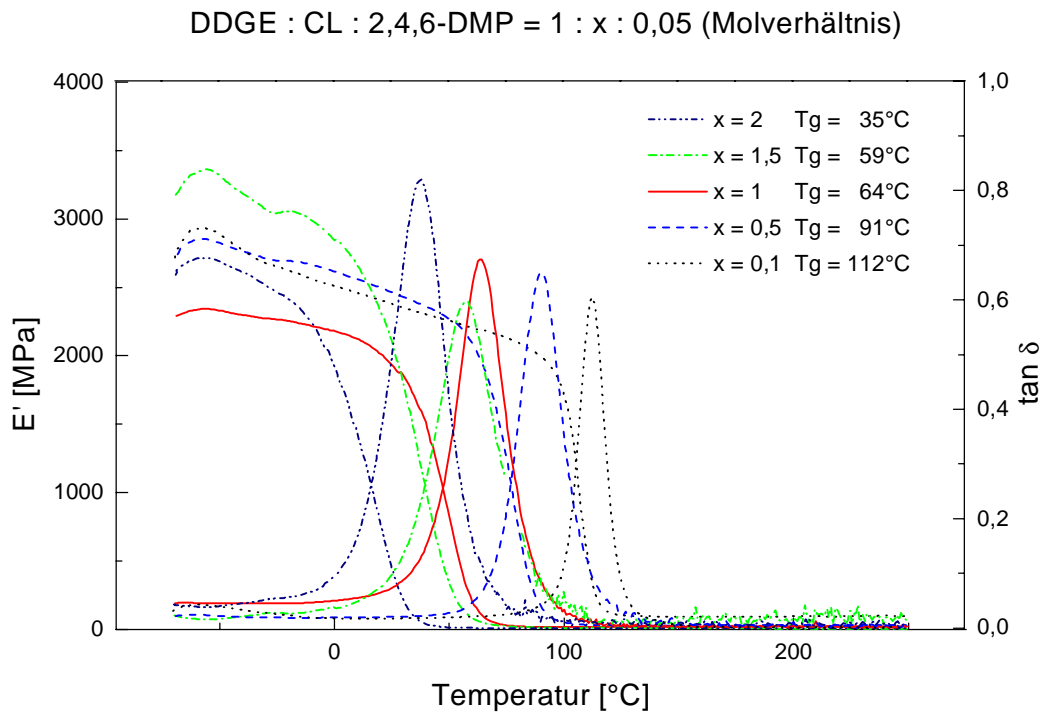
40. F. Korte, W. Glet; *J. Polym. Sci. Part B*, 4:625 (1966)
41. H. K. Hall, Jr.; *Macromolecules*, 2:488 (1969)
42. Persönliche Mitteilung von Dipl. Chem. Julia Haufe,  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
43. R. J. Runyon et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2359 (1969)
44. F. S. C. Chang et al.; *J. Chromatogr.*, 55, 67 (1971)
45. J. M. Goldwasser, A. Rudin; *J. Liq. Chromatogr.*, 6, 2433 (1983)
46. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit; *Macromol. Chem.*, 130, 223 (1969)
47. P. Kilz; *GIT Fachz. Lab.*, 5, 657 (1990)
48. Persönliche Mitteilung von Dipl. Chem. Julia Haufe,  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
49. R. E. Majors; *J. Chromatogr.* **18**, 571 (1980)
50. B. Trathnigg, B. Maier, M. Kollroser; *GIT Fachz. Lab.* **1**, 9 (1995)
51. Z. Jedlinski, *Handbook of Polymer Synthesis" Part A*; ed. by Hans R. Kricheldorf,  
Mancel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong
52. P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, B. Bonnetot; *Journal of Applied Polymer  
Science*, Vol 49,685-699 (1993)
53. L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault; *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym.  
Chem.*, Vol. 32, 1447-1458 (1994)
54. M. Shimbo, R. Okada; *Nihon Setchaku kyokai shi* **19** (1), 12-19 (1983)
55. A. M. Sikes and R. F. Brady, JR.; *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*,  
Vol. 28, 2533-2546 (1990)
56. E. Klemm, L. Haase, D. Gorski, H.H. Hoerhold; *Acta Polym.*, 33(7), 429-32 (1982)
57. M. Pilny, J. Mleziva; *Kunststoffe* 67 (12), 183-790 (1977)
58. J. Kempe, E. Jäger; *Z. Chem.* **25**, 416 (1985)
59. M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn; *Polymeranalytik II - Makromolekulare Strukturen,  
physikalische Methoden, Anwendungskriterien*; Georg Thieme Verlag Stuttgart (1977)
60. Brockhaus Chemie, ed. by H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit; VEB F. A. Brockhaus Verlag,  
Leipzig (1987)

61. Persönliche Mitteilung von Prof. G. Dlubek, ITA Institut für innovative Technologien GmbH Köthen, Außenstelle 06214 Halle, Edvard-Grieg-Weg 8
62. P. Hautojarvi, Positrons in Solids, in Topics in Current Physics **12**, Springer-Verlag, Heidelberg (1979)
63. Positron and Positronium Chemistry, ed. by D. M. Schrader, Y. C. Jean, Elsevier Pub. Amsterdam (1988)
64. Proc. Of the Third Intern. Workshop on Positron and Positronium Chemistry, ed. by Y. C. Jean, World Sci. Pub. Singapore (1990)
65. O. E. Mogensen, Positron Annihilation in Chemistry, Springer-Verlag, Berlin/ Heidelberg (1995)
66. Y. C. Jean, in: Positron Annihilation, Mat. Sci. Forum **105 - 110**, 105 (1992)
67. M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier; Makromolekulare Chemie **366-368**, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
68. K. Taube; Jahrbuch für Optik und Feinmechanik, Fachverlag Schiele und Schön GmbH, Berlin (1991)
69. Arbeitsmaterial zum Meßgerät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Werkstoffwissenschaften
70. Seidler, Manuskript „Werkstoffprüfung - Teil I“, 58 ff.
71. Dissertation T. Bürgel, Technische Hochschule Leuna-Merseburg (1992)
72. P. Novak, M. Saure; Kunststoffe, **54**(9), 557 (1964)
73. J. J. Harris, S. C. Temin, J. Appl. Polym. Sci., **10**, 523 (1966)

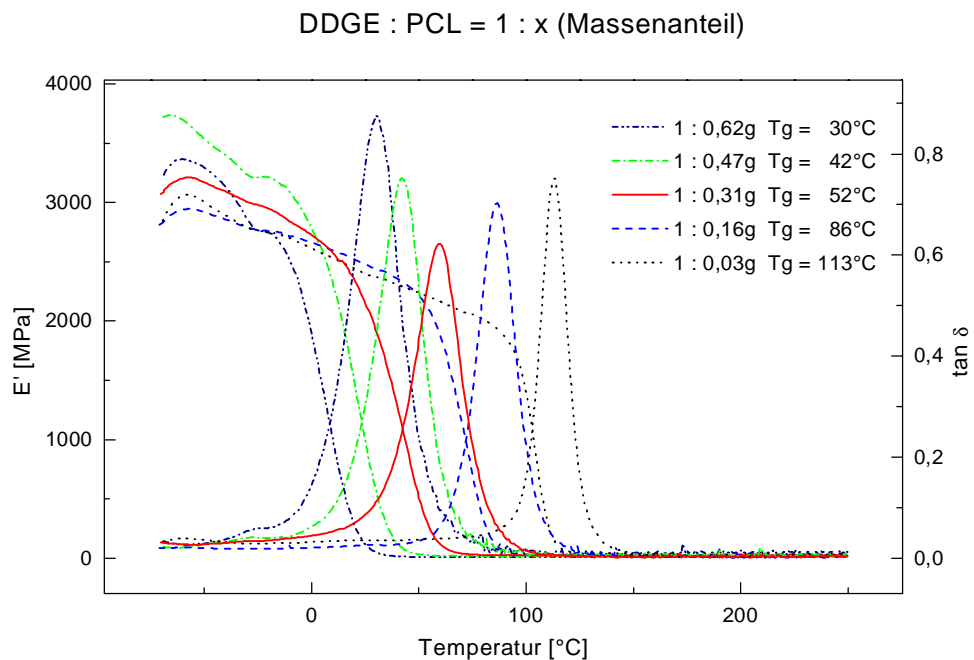
## Anhang

**Tabelle 14:** Ergebnisse der Elementaranalyse nach Sol-Gel-Trennung in THF

Bezeichnung	C in %	O in %	H in %	N in %	S in %	C : O
DDGE	74,092	18,801	7,107			3,94
Butyrolacton	55,803	37,172	7,025			1,50
Caprolacton	63,133	28,036	8,831			2,25
Poly-CL	63,133	28,036	8,831			2,25
BL-SOE	67,949	24,972	7,079			2,72
CL-SOE	69,693	22,508	7,799			3,10
DDGE-BL-Sol	64,130	28,966	6,649	0,210	0,045	2,21
DDGE-BL-Gel	69,950	22,898	6,578	0,552	0,022	3,05
DDGE-CL-Sol	64,150	28,100	7,533	0,198	0,019	2,28
DDGE-CL-Gel	67,975	24,546	6,994	0,424	0,061	2,77
DDGE-PCL-Sol	67,120	24,886	7,383	0,407	0,204	2,70
DDGE-PCL-Gel	67,660	24,765	7,053	0,506	0,016	2,73



**Abbildung 39** Ergebnisse der DMA-Dreipunktbiegung (1Hz):  
Proben mit verschiedenen Mengen Caprolacton modifiziert



**Abbildung 40** Ergebnisse der DMA-Dreipunktbiegung (1 Hz):  
Proben mit verschiedenen Mengen Polycaprolacton modifiziert

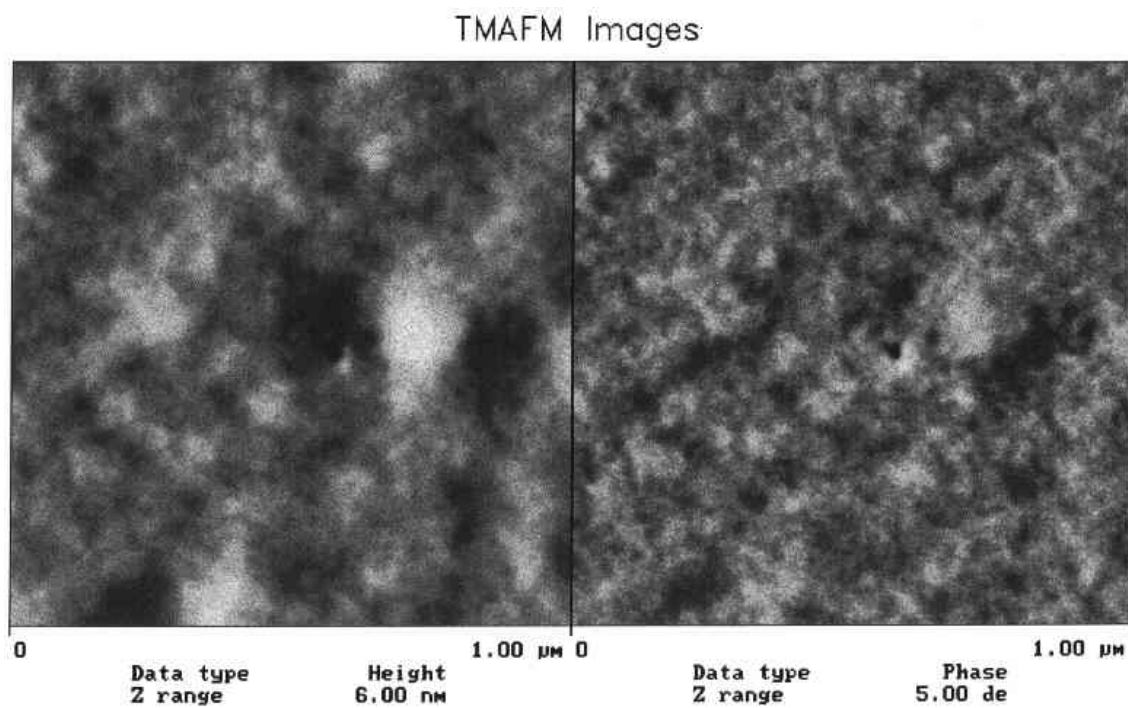
**Tabelle 15:** Ergebnisse der Mikrohärtemessung - Härte

Probe	Mol- verhältnis	Epoxid [g]/ Lacton [g]	Härte Hu [N/mm <sup>2</sup> ]	Toleranz [N/mm <sup>2</sup> ]	Härte korr. [N/mm <sup>2</sup> ]	Toleranz [N/mm <sup>2</sup> ]
DDGE:2,4,6-DMP	1:0,05		143	8	141	8
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:2:0,05		84	19	83	19
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:1:0,05		121	6	120	5
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:1,5:0,05		143	6	142	6
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05		144	6	142	6
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05		142	5	140	5
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:2:0,05	1:0,6230	1,3	0,07	1,3	0,07
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1:0,05	1:0,3117	118	6	117	6
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1,5:0,05	1:0,4675	35	2	34	2
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05	1:0,1558	156	7	154	7
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05	1:0,0312	147	5	145	5
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:e:0,05	1:0,6230	1,5	0,04	1,5	0,04
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:f:0,05	1:0,4675	18	1	18	1
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:g:0,05	1:0,3117	118	5	117	5
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:h:0,05	1:0,1558	146	11	145	10
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:i:0,05	1:0,0312	145	5	143	5

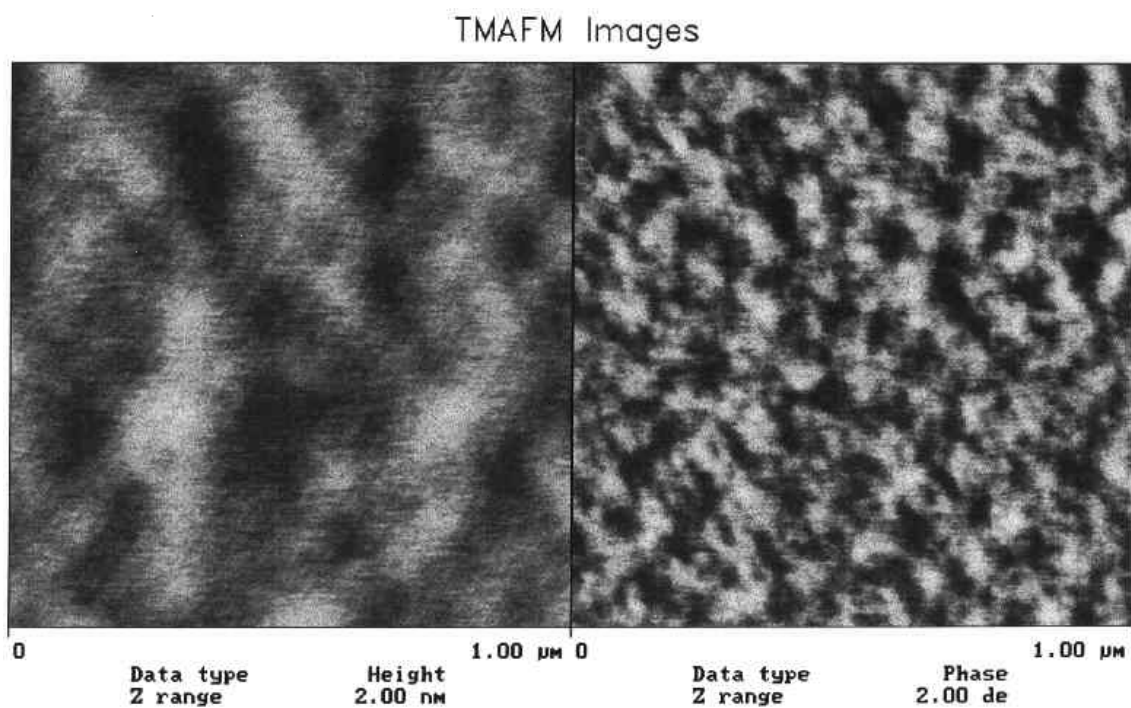
**Tabelle 16:** Ergebnisse der Mikrohärtemessung - Modul, plastische Deformation und korrigierte Eindringtiefe

Probe	Mol- verhältnis	Epoxid [g]/ Lacton [g]	E/ (1- v <sup>2</sup> ) [GPa]	Toleranz [GPa]	H plast. [N/mm <sup>2</sup> ]	Toleranz [N/mm <sup>2</sup> ]	h r' [µm]	Toleranz [µm]
DDGE:2,4,6-DMP	1:0,05		3,03	0,28	272	18	11,794	0,381
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:2:0,05		2,88	0,63	108	8	18,747	0,67
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:1:0,05		3,23	0,48	182	12	14,437	0,484
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:1,5:0,05		3,69	0,54	222	16	13,046	0,464
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05		3,67	0,54	225	16	12,977	0,471
DDGE:BL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05		3,32	0,33	239	14	12,59	0,361
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:2:0,05	1:0,6230	0,14	0,22	1,33	0,16	168,371	10,325
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1:0,05	1:0,3117	3,19	0,36	178	9	14,592	0,368
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:1,5:0,05	1:0,4675	1,93	0,95	38,3	3,1	31,444	1,263
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,5:0,05	1:0,1558	3,61	0,35	267	15	11,9	0,34
DDGE:CL:2,4,6-DMP	1:0,1:0,05	1:0,0312	3,37	0,42	255	19	12,179	0,453
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:e:0,05	1:0,6230	0,069	0,039	1,69	0,19	149,437	8,461
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:f:0,05	1:0,4675	1,29	0,95	19	1,7	44,664	1,991
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:g:0,05	1:0,3117	3,15	0,46	176	12	14,659	0,487
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:h:0,05	1:0,1558	3,62	0,38	235	13	12,689	0,351
DDGE:PCL:2,4,6-DMP	1:i:0,05	1:0,0312	3,37	0,31	247	14	12,367	0,008



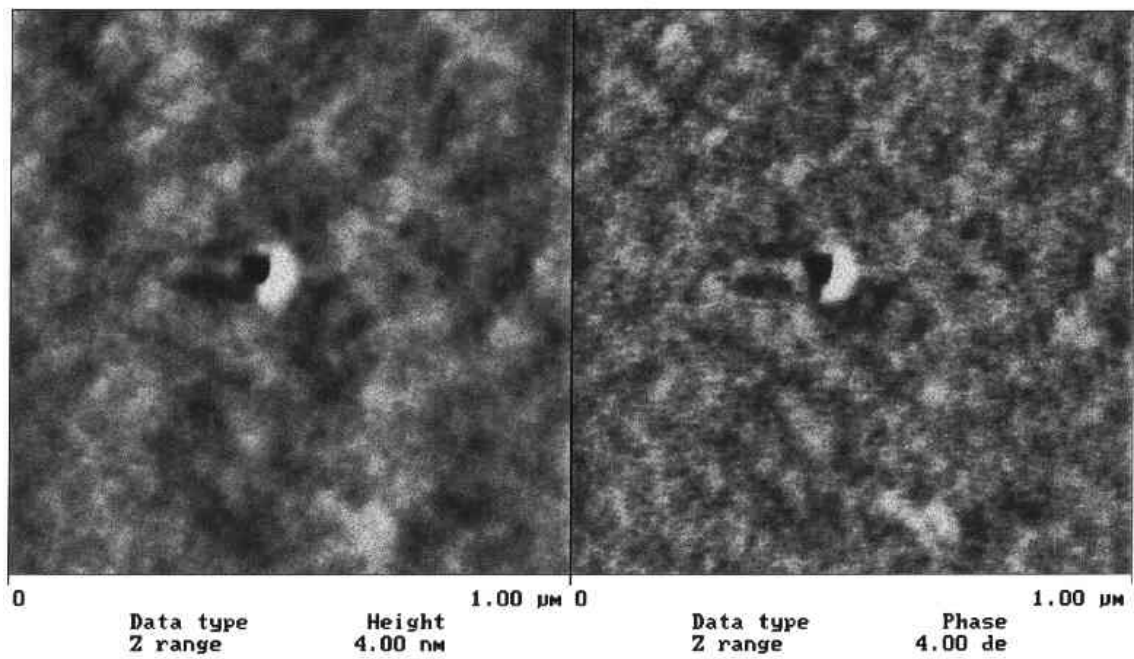


**Abbildung 41** AFM-Aufnahme der Probe DDGE:BL:2,4,6-DMP=1:0,5:0,05



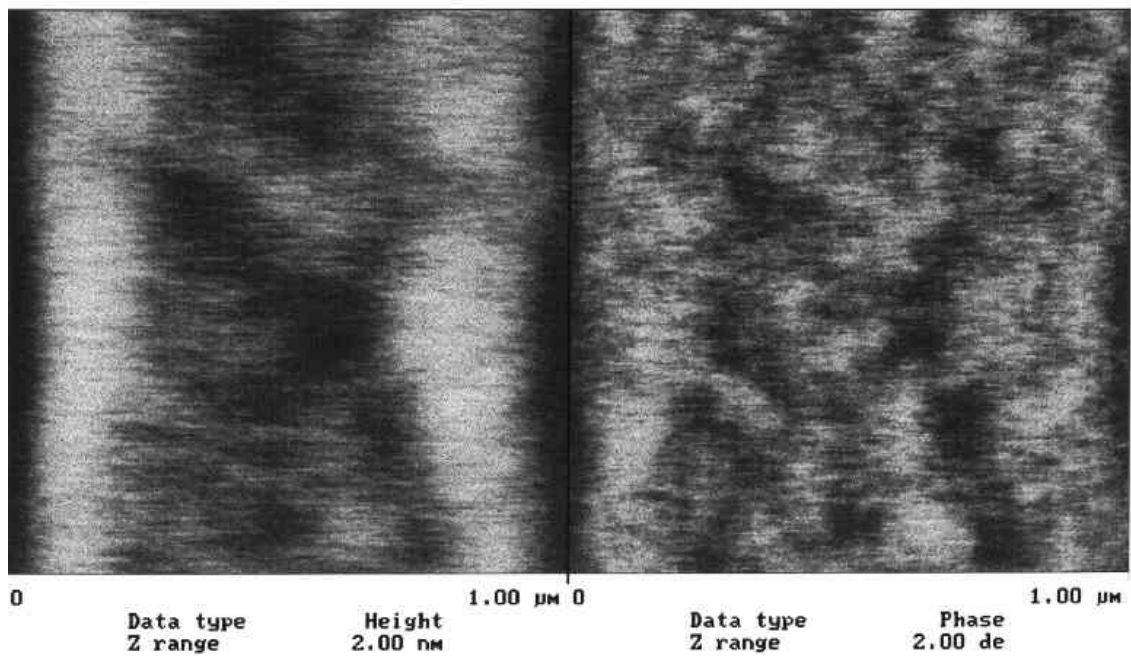
**Abbildung 42** AFM-Aufnahme der Probe DDGE:BL:2,4,6-DMP=1:2:0,05

## TMAFM Images

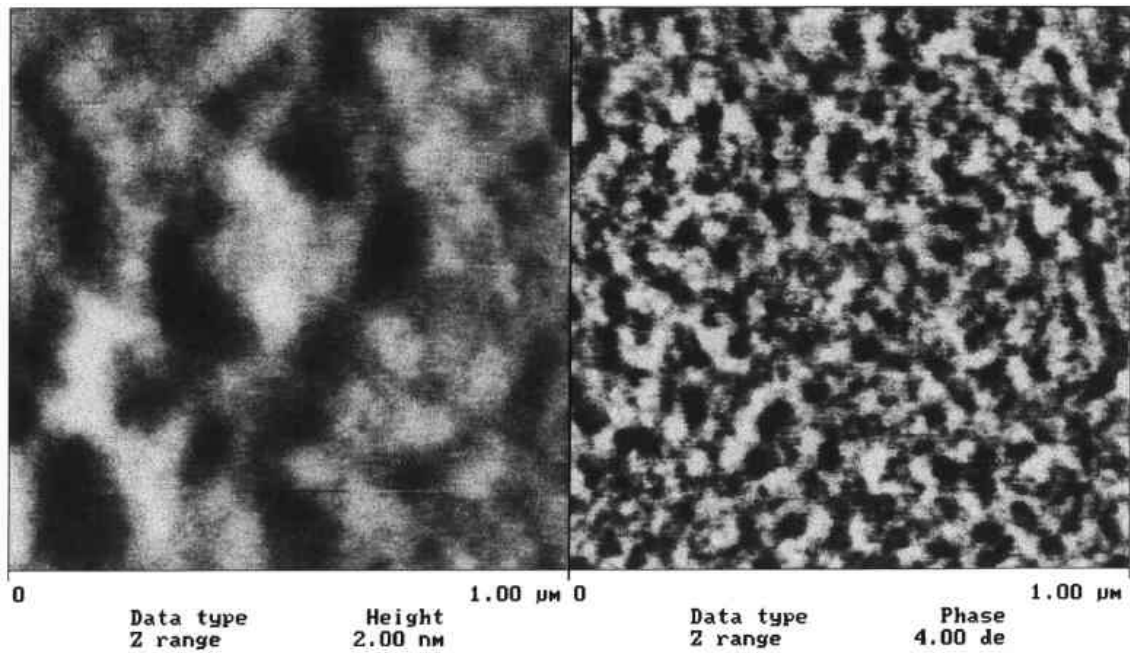


**Abbildung 43** AFM Aufnahme der Probe DDGE:CL:2,4,6-DMP=1:0,5:0,05

## TMAFM Images

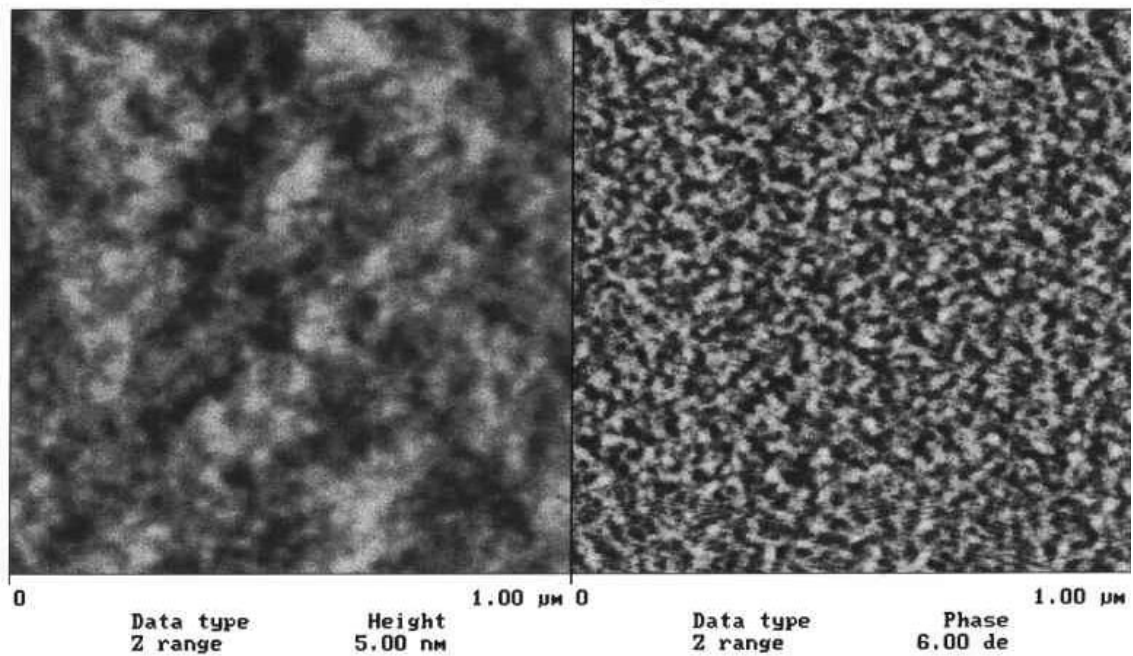


**Abbildung 44** AFM-Aufnahme der Probe DDGE:CL:2,4,6-DMP=1:2:0,05



**Abbildung 45** AFM-Aufnahme der Probe DDGE:PCL:2,4,6-DMP=1:(0,5\*):0,05  
\*entspricht der vergleichbaren Masse CL

#### TMAFM Images



**Abbildung 46** AFM-Aufnahme der Probe DDGE:PCL:2,4,6-DMP=1:(2\*):0,05  
\*entspricht der vergleichbaren Masse CL

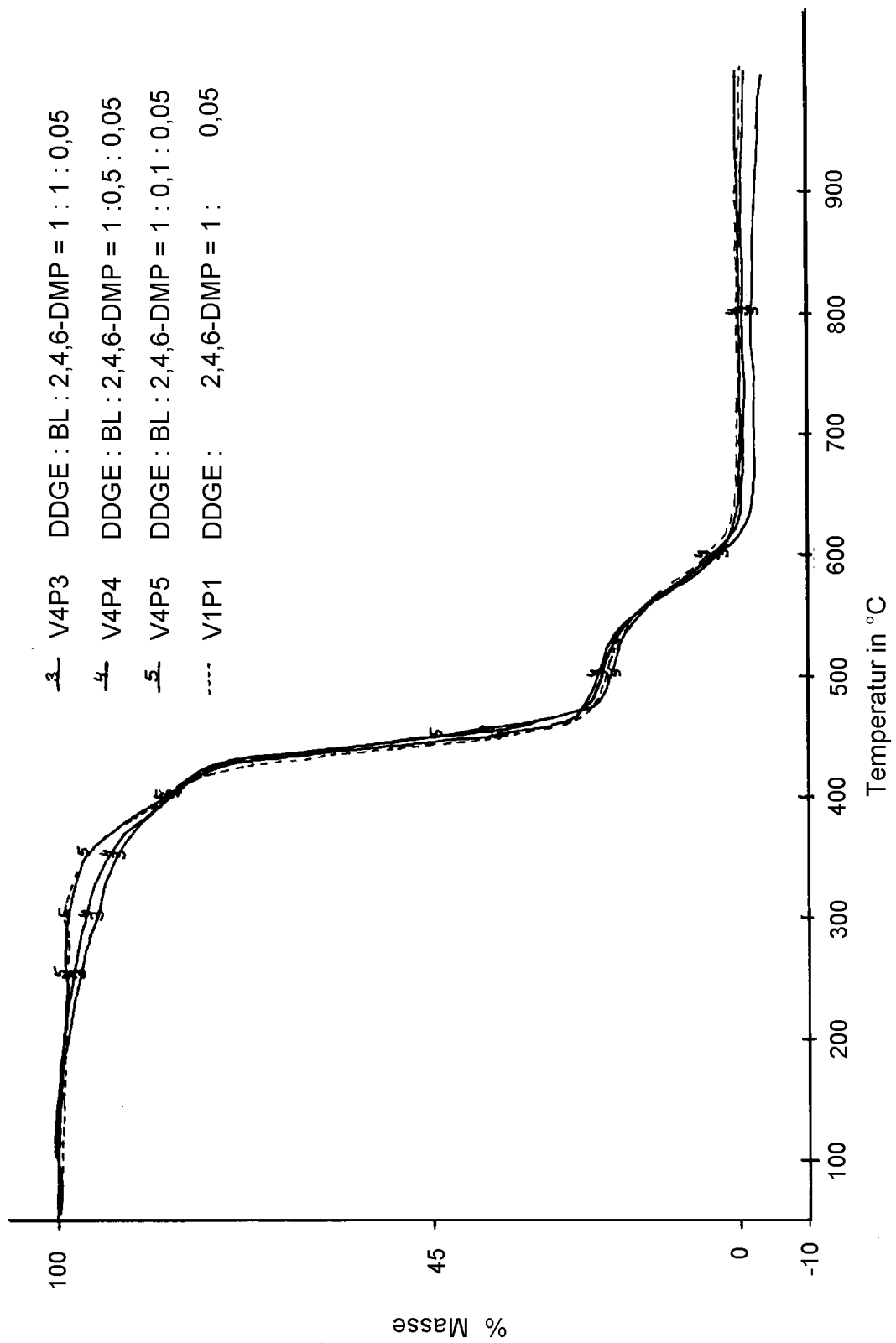


Abbildung 47

Ergebnisse der TGA

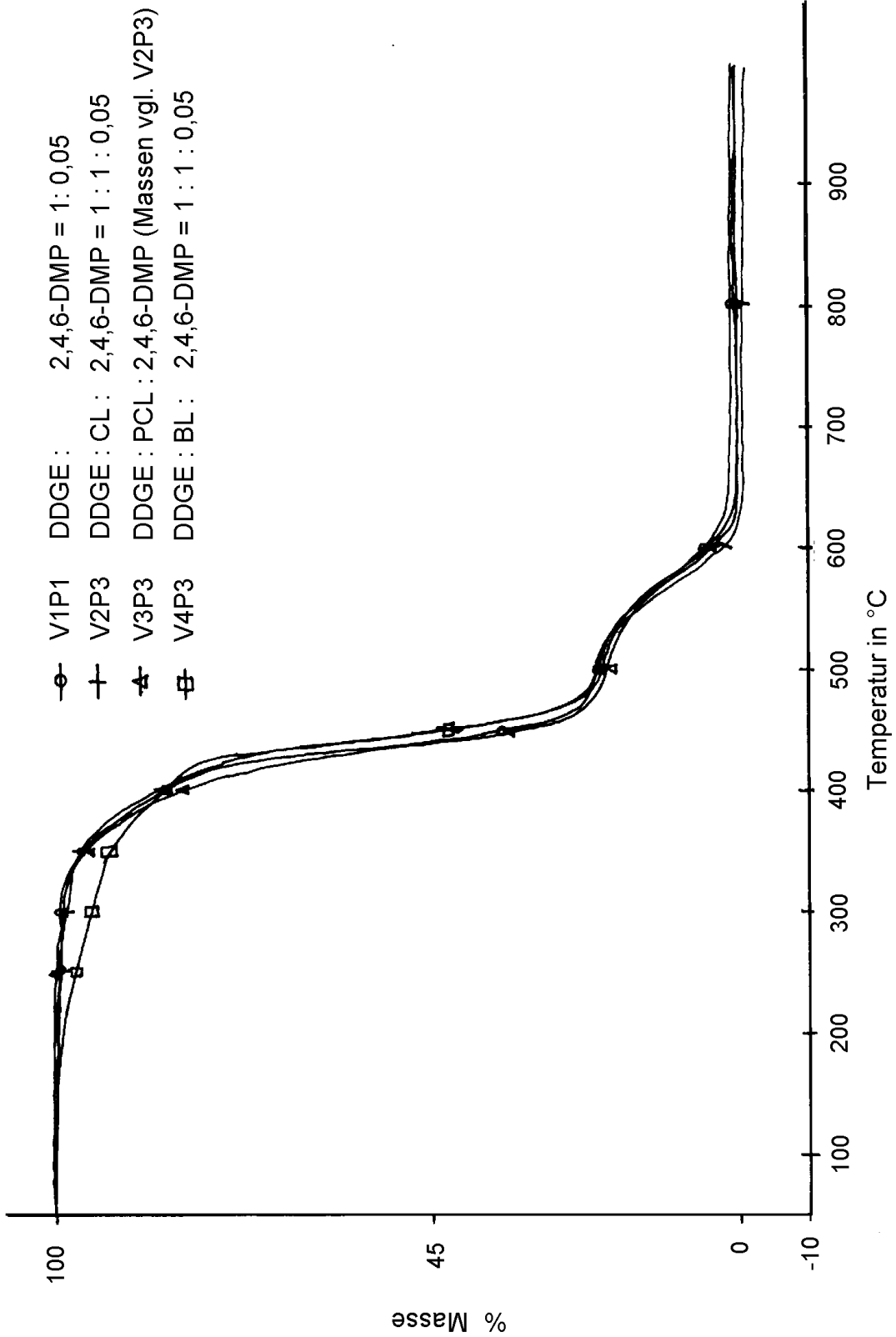


Abbildung 48

Ergebnisse der TGA

Die vorliegende Dissertationsschrift beruht auf Ergebnissen,  
die von Oktober 1994 - September 1997  
am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
in Merseburg erarbeitet wurden.  
Sie wurde bis August 1999  
unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Fedtke angefertigt.

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich wahrheitsgemäß, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig unter Benutzung der angegebenen Hilfsmittel und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe.

Elvira Kahlert

Köln, August 1999

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, **Herrn Prof. Dr. M. Fedtke**, für die Übertragung des interessanten Themas und die, auch aus der Ferne, stets gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Dem Innovationskolleg „Neue Polymermaterialien“ danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und die Anregung der interdisziplinären Zusammenarbeit.

Frau DC J. Haufe

(AG Prof. G. Müller, Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

danke ich für ihr Engagement bei der Durchführung der HPLC- und GPC-Messungen sowie die fruchtbaren Ergebnis-Diskussionen.

Herrn Prof. Wartewig

(Fachbereich Biochemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

danke ich für die Aufnahme und Diskussion der RAMAN-Spektren.

Herrn Prof. G. Dlubek

(ITA Institut für innovative Technologien GmbH Köthen)

gilt mein Dank für die Messungen und Diskussion der Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie.

Herrn DP L. Weißer

(AG Prof. Michler, Fachbereich Werkstoffwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

danke ich für die Messungen und Diskussion der Ergebnisse der Raster-Kraft-Mikroskopie.

Herrn DI H. Walter

(AG Prof. Grellmann, Fachbereich Werkstoffwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

gilt mein Dank für sein Engagement bei der Durchführung der DMA-Messungen und Zugversuche und für die gemeinsame Diskussion der Ergebnisse.



Weiterhin danke ich

Frau Altmann (Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

für die Durchführung der DSC-Messungen,

Frau Mittag (Fachbereich Werkstoffwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

für die Durchführung der Thermogravimetrischen Analysen,

Fr. Sachse (Fachbereich Werkstoffwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

für die Durchführung der Mikrohärtmessungen.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes für Technische und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für das gute Arbeitsklima und anregende Diskussionen danken.

Meinem Mann Steffen gilt mein Dank für seine Geduld und die Entlastung von Hausarbeiten zugunsten meiner Dissertationsschrift.

## Lebenslauf

**Name** Elvira Kahlert, geb. Koch  
**Geburtsdatum** 06. November 1970 in Querfurt  
**Staatsangehörigkeit** BRD  
**Familienstand** verheiratet

### **Ausbildung**

Sept. 1977 - Aug. 1987 Polytechnische Oberschule in Querfurt;  
Abschluß: mittlere Reife  
Sept. 1987 - Aug. 1989 Spezialklassen der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg;  
Abschluß: Abitur  
Sept. 1989 - Sept. 1994 Technische Hochschule Leuna-Merseburg  
(seit 1.4.1993 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)  
Fachrichtung Chemie, Schwerpunkt- und Wahlpflichtfach  
Makromolekulare Chemie  
Dez. 1993 - Aug. 1994 Diplomarbeit, Thema: "Synthese und Reaktionsverhalten von  
modifizierten Epoxidharzen und Epoxidharzhärtern"  
Betreuer: Herr Prof. Dr. M. Fedtke  
Abschluß: Diplomchemiker

### **Berufliche Tätigkeit**

Okt. 1994 - Sept. 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
Okt. 1998 - Sept. 1999 Berater, SerCon GmbH, Düsseldorf  
ab Okt. 1999 Technische Leitende Mitarbeiterin; Bayer AG, Leverkusen

### **Weiterbildung**

Okt. 1997 - Aug. 1998 Weiterbildung zum SAP R/3 Organisator/ Berater/ Anwender -  
Logistik; elop leipzig GmbH  
Nov. 1998 - Dez. 1998 Schulung zum SAP R/3 Berater mit anschließender  
Zertifizierung im Modul SD; IBM Belgien, La Hulpe und SAP  
Belgien, Brüssel

Köln, 20. August 1999

Elvira Kahlert