

Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien

Habilitationsschrift



zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium habilitatus (Dr. rer.nat. habil.)

vorgelegt der

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

von Frau Dr. rer. nat. Veronika Strehmel

geb. am 28.1.1959 in Lutherstadt-Wittenberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. M. Fedtke
2. Prof. Dr. J. Springer
3. Prof. Dr. W. Weißflog

Halle (Saale), 14. 3. 2000

Die Urheberrechte für die vorliegende Schrift sind dem Autor dieser Schrift vorbehalten. Die Übersetzung, der Nachdruck, die Entnahme von Abbildungen, die Funksendung, die Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bedürfen, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, der Zustimmung des Autors.

Kurzreferat

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Betrachtung der Epoxidnetzwerkbildung in ihrer Einheit von chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen, der gebildeten Epoxidnetzwerkstruktur und deren Einfluß auf ausgewählte thermische Eigenschaften. Im Mittelpunkt stehen hierbei Variationen der Struktur, der Funktionalität und des Molverhältnisses der zur Netzwerksynthese eingesetzten Komponenten. Zum besseren Verständnis der chemischen Reaktionsmechanismen, zur kinetischen Beschreibung von ablaufenden Teilreaktionen und zur Analyse von gebildeten Strukturen in den Netzwerken wurden chemische Modellverbindungen eingesetzt, die nicht zur Vernetzung neigen. Mit Hilfe verschiedener Methoden, zu denen die Raman-Spektroskopie, Drehmomentmessungen, die Sol-Gel-Analyse, Ultraschallmessungen, Schwindungsmessungen, die DSC und die Fluoreszenzsondentechnik zählen, war es möglich, den Epoxidnetzwerkbildungsprozeß in seiner Einheit von sich wechselseitig beeinflussenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen zu beschreiben. Der Einsatz verschiedener Methoden zur Analyse der gebildeten Epoxidnetzwerke, wozu die Sol-Gel-Analyse, die FT-IR-Spektroskopie im mittleren und nahen Bereich, die uniaxiale Kompression, Torsionspendelmessungen, die Dynamisch Mechanische Analyse, die Fluoreszenzsondentechnik, die DSC, die Thermomechanische Analyse und die Polarisationsmikroskopie gehören, ermöglichte einen detaillierten Einblick in die komplizierte Struktur dieser Netzwerke und deren Widerspiegelung in ausgewählten thermischen Eigenschaften wie der Glasübergangstemperatur und den Ausdehnungskoeffizienten. Die zur Bildung amorpher Netzwerke eingesetzten Epoxidkomponenten (Bisphenol-A-Diglycidylether, Diglycidylanilin, Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan und Novolak-epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken) und Comonomere (4,4'-Diaminodiphenylmethan in Abwesenheit eines Beschleunigers oder in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger, Bisphenol-A, 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und Bisphenol-A-Novolake) zeigen Unterschiede im Netzwerkbildungsprozeß, in der Netzwerkstruktur und in den untersuchten thermischen Eigenschaften. Durch photoinduzierte kationische Vernetzung des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats in der anisotropen Phase sind Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur zugänglich, während in der isotropen Phase amorphe Netzwerke gebildet werden, die sich in der Glasübergangstemperatur voneinander unterscheiden. Die durch Netzwerkbildung eingefrorene Ordnungsstruktur zeigt eine sehr hohe Temperaturstabilität. Die Variation der Monomerstruktur und die Kombination verschiedener Methoden zur Untersuchung der Netzwerkbildung und der Struktur der Netzwerke ermöglichen Aussagen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der synthetisierten Epoxidnetzwerke, die für die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern und Werkstoffwissenschaftlern und für die Eigenschaftsoptimierung von Epoxidharzen für spezielle Anwendungen interessant sind.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Temperaturstabile polymere Netzwerke	4
2.1. Netzbildung	6
2.1.1. Chemische Reaktionen und physikalische Prozesse während der Netzbildung ...	7
2.1.2. Methoden zur Verfolgung von Netzbildungsprozessen	14
2.1.3. Modelle zur theoretischen Beschreibung von Netzbildungsprozessen	23
2.2. Netzwerkstruktur.....	30
2.2.1. Chemische Struktur	31
2.2.2. Methoden zur Charakterisierung der Netzwerkstruktur	33
2.2.3. Modelle zur theoretischen Beschreibung	41
2.3. Struktur-Eigenschafts-Korrelation	43
2.4. Möglichkeiten zur Eigenschaftsvariation von Epoxidnetzwerken durch Modifizierung ihrer Struktur	50
2.4.1. Variation der chemischen Struktur der vernetzenden Komponenten	51
2.4.2. Variation der Funktionalität der Ausgangsmaterialien	55
3. Epoxidnetzwerke	58
3.1. Modellreaktionen zur Analyse von Epoxidnetzbildungsreaktionen	58
3.1.1. Epoxid-OH-Reaktionen	58
3.1.2. Epoxid-Amin-Reaktionen	75
3.2. Untersuchungen zur Bildung von Epoxidnetzwerken	92
3.2.1. Analyse des Epoxidnetzbildungsprozesses	92
3.2.2. Beeinflussung der Netzbildung durch strukturelle Faktoren	102
3.2.3. Einfluß der Funktionalität auf den Netzbildungsprozeß	112
3.3. Struktur vernetzter Epoxide	122
3.3.1. Ausgewählte Methoden zur Strukturuntersuchung	122
3.3.2. Variation der chemischen Struktur von Epoxid-Amin-Netzwerken durch Beeinflussung der Polymerbildungsreaktionen	126
3.3.3. Epoxidnetzwerke mit Etherstrukturen	136
3.4. Auswirkungen der Strukturvariation auf ausgewählte thermische Eigenschaften.....	141
3.4.1. Beeinflussung der Glasübergangstemperatur	141
3.4.2. Einfluß auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten	151
4. Zusammenfassung	154
5. Experimenteller Teil	163
5.1. Synthese und Reinigung von Ausgangsmaterialien.....	163
5.2. Synthese von Modellsubstanzen und polymeren Netzwerken.....	164

5.3.	Modellreaktionen.....	167
5.4.	Verfolgung der Netzwerkbildungsprozesse.....	168
5.5.	Netzwerkstrukturuntersuchungen.....	169
5.6.	Untersuchung ausgewählter thermischer Eigenschaften der Netzwerke.....	170
6.	Literaturverzeichnis	171

1. Einleitung

Polymere Netzwerke auf der Basis natürlicher Materialien sind seit Jahrtausenden bekannt und werden seither - häufig auch empirisch modifiziert - für viele Anwendungen genutzt. Zu den bekanntesten natürlichen polymeren Netzwerken zählen Wolle, das Lignin des Holzes und das Kollagen der Haut. Diese natürlichen polymeren Netzwerke sind aus verschiedenen Polypeptidketten mit unterschiedlichen Aminosäuresequenzen aufgebaut, die komplizierte Helixstrukturen bilden. Die Ausbildung der Netzwerkstruktur kann durch physikalische Wechselwirkungen oder durch chemische Bindungen zwischen den Polymerketten verursacht werden, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen und intermolekulare Disulfidbrücken im Fall der Wolle. Charakteristisch für natürliche polymere Netzwerke ist die thermische Labilität der Vernetzungsstellen, die beispielsweise beim Kämmen von Wolle bzw. bei der Fertigung von Textilien aus Wollfasern technologische Anwendung findet [1-3]. Im Gegensatz dazu zeigen die Vernetzungsstellen der überwiegenden Zahl der synthetisch hergestellten polymeren Netzwerke eine bedeutend höhere Thermostabilität. Diese höhere Thermostabilität ist in der Ausbildung stabiler chemischer Bindungen zwischen den Polymerketten begründet. Ein Beispiel hierfür ist die Vulkanisation von Naturkautschuk, wodurch die Stabilität dieses Naturproduktes erheblich verbessert werden konnte. Hierzu wurde bereits 1839 von Goodyear ein Patent angemeldet, das die Vernetzung der Polyisoprenketten des Naturkautschuks mittels Schwefelbrücken beinhaltet. Dieses Verfahren stellte eine erste synthetische Modifizierung eines Naturstoffes unter Ausbildung einer dreidimensionalen kovalenten Netzwerkstruktur dar. Das erste völlig synthetisch hergestellte kovalente polymere Netzwerk, ein vernetztes Phenol-Formaldehyd-Harz, wurde zwischen 1905 und 1909 von Bakeland entwickelt. Dieses Phenol-Formaldehyd-Harz, das auch unter dem Namen Bakelite bekannt wurde, gilt gleichzeitig als das erste vollständig synthetisch hergestellte polymere Material. Die Chemie und Technologie der polymeren Netzwerke hat sich somit lange vor der Kenntnis der molekularen Struktur dieser Materialien und des wissenschaftlichen Verständnisses ihrer Eigenschaften etabliert. Heute steht eine breite Vielfalt an synthetischen polymeren Netzwerken zur Verfügung, die für einige Anwendungen auch mit natürlichen Materialien modifiziert werden [2, 3].

Die derzeitig technologisch bedeutsamen kovalenten polymeren Netzwerke werden sowohl durch Verknüpfen von Polymerketten als auch aus niedermolekularen oder oligomeren Ausgangsstoffen unter Nutzung verschiedener Bildungsmechanismen hergestellt. Die so erhaltenen Netzwerke können schwach oder stark vernetzt sein. Sie können aus flexiblen oder aus steifen Ketten oder aus einer Kombination flexibler und steifer Kettensegmente aufgebaut

sein. Die Mehrzahl der synthetischen polymeren Netzwerke ist amorph. In jüngster Zeit haben darüber hinaus synthetische polymere Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur verstärktes Interesse gefunden. Dabei unterscheiden sich die hochvernetzten Polymere mit einer Ordnungsstruktur [4-9] von den flüssigkristallinen Elastomeren [10-12] nicht nur in den Bildungsmechanismen, sondern auch im Hinblick auf die Stabilität der anisotropen Struktur [13]. Die Ordnungsstruktur kann bei den hochvernetzten Polymeren nicht einfach durch Temperaturerhöhung beseitigt werden ohne das Material zu zerstören. Während die Natur in der Lage ist, unter milden Bedingungen und scheinbar mühelos vernetzte Polymere mit Ordnungsstrukturen aufzubauen, bedarf es erheblicher Anstrengungen, um auf synthetischem Weg polymere Netzwerke mit einer geordneten Struktur herzustellen [14]. Aus der Vielfalt der Netzwerkbildungsmechanismen und der Vielzahl struktureller Kombinationsmöglichkeiten ergeben sich ein breites Spektrum der Eigenschaften und mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten für kovalent vernetzte Materialien [15-21]. Der Einsatztemperaturbereich wird durch die Temperaturstabilität des vernetzten Materials im engeren Sinne und durch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse bestimmt. Die Temperaturstabilität steht dabei in unmittelbarem Zusammenhang mit der Bindungsdissoziationsenergie der einzelnen Bindungen. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse in den Netzwerken ist von der Struktur der einzelnen Kettensegmente, der Struktur der Vernetzungsstellen sowie von deren Anzahl abhängig [22-24]. Ein hoher Gehalt an resonanzstabilisierten Strukturen und sekundären Valenzkräften wie Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol Wechselwirkungen in den Netzwerken hat maßgeblichen Einfluß auf deren Temperaturstabilität.

Die chemische Struktur der Netzwerke wird durch die Struktur der Ausgangsmomere und durch die während der Netzwerkbildung sich neu formierenden chemischen Strukturen bestimmt. Daher werden in der vorliegenden Arbeit die Netzwerkbildung und die Struktur der gebildeten polymeren Netzwerke im Zusammenhang betrachtet. Die Bildung neuer Strukturen infolge der während der Netzwerkbildung ablaufenden chemischen Reaktionen wird auch durch physikalische Prozesse, welche die Vergelung und die Verglasung einschließen, maßgeblich beeinflusst. Aus diesem Grund wird der Netzwerkbildungsprozeß in der vorliegenden Arbeit aus der Sicht der wechselseitigen Beeinflussung der chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse diskutiert. Ein Anliegen der vorliegenden Schrift ist es weiterhin, die Auswirkungen der Bildung unterschiedlicher Netzwerkstrukturen auf ausgewählte thermische Eigenschaften zu analysieren. Im Mittelpunkt steht dabei das Problem, inwieweit eine Strukturvariation innerhalb relativ eng gewählter Grenzen Auswirkungen auf die

genannten Eigenschaften hat. In diesem Zusammenhang wird auch der Unterschied zwischen amorphen und geordneten Netzwerken diskutiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Netzwerke basieren auf niedermolekularen oder oligomeren Ausgangsmaterialien mit einer unterschiedlichen Funktionalität, die in einem einstufigen Prozeß über oligomere Zwischenprodukte eine dreidimensionale Netzwerkstruktur ausbilden können. Ein so hergestelltes vernetztes Material enthält neben dem Netzwerk auch noch lösliche oligomere Zwischenprodukte, die eine ähnliche chemische Struktur wie das Netzwerk besitzen. Als Ausgangsmaterialien werden Glycidylverbindungen unterschiedlicher Struktur und Funktionalität eingesetzt, die durch Umsetzung mit einem Comonomeren oder in Gegenwart eines nach einem kationischen Mechanismus arbeitenden Photoinitiatorsystems in ein dreidimensionales Netzwerk überführt werden. Dabei kann auf in der Literatur diskutierte Reaktionsmechanismen ^[25] zur Erklärung der ablaufenden chemischen Reaktionen aufgebaut werden. Darüber hinaus sind vertiefende Untersuchungen notwendig, um den Einfluß einer zusätzlich zu dem Comonomeren eingesetzten katalytisch wirkenden Verbindung auf den Netzwerkbildungsprozeß und auf die Struktur der vernetzten Materialien zu quantifizieren. Im Mittelpunkt der Diskussion zum Netzwerkbildungsprozeß und zur Netzwerkstruktur stehen neben strukturellen Faktoren und der Funktionalität der Monomere auch die infolge der chemischen Reaktionen neu gebildeten chemischen Strukturen. Aufbauend auf den neuen Erkenntnissen zur chemischen Struktur der untersuchten Epoxidnetzwerke werden die Auswirkungen der betrachteten Strukturvariation auf ausgewählte thermische Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten diskutiert, da diese den Einsatztemperaturbereich der untersuchten Materialien ebenfalls mitbestimmen.

2. Temperaturstabile polymere Netzwerke

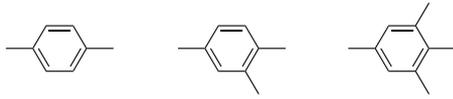
Polymere Netzwerke sind neben den verzweigten, gepfropften, kammförmigen, sternförmigen und cyclischen Makromolekülen in die Gruppe der nicht-linearen Makromoleküle einzuordnen. Dabei wird unter einem Netzwerk ein hochverzweigtes Makromolekül verstanden, bei dem alle Kettensegmente in hohem Maße miteinander und mit der makroskopischen Phasengrenze über viele durch das Makromolekül führende permanente Pfade verknüpft sind. Je nach der Art dieser permanenten Pfade wird zwischen kovalenten, physikalischen und Mikronetzwerken unterschieden. Während beim kovalenten Netzwerk die permanenten Pfade kovalente Bindungen darstellen, werden bei einem physikalischen Netzwerk einige dieser Bindungen durch physikalische Wechselwirkungen hervorgerufen. Mikronetzwerke enthalten dagegen cyclische Strukturen in kolloidaler Dimension [26].

Die zu den kovalenten Netzwerken gehörenden Elastomere sind bisher sehr intensiv untersucht worden [27-30]. Dem stehen wesentlich weniger systematische Arbeiten zu Netzwerken mit hoher Thermostabilität gegenüber [31]. Die Thermostabilität der polymeren Netzwerke wird allgemein durch die Bindungsdissoziationsenergie der einzelnen Bindungen bestimmt [22]. In diesem Zusammenhang kommt der Steifigkeit und der Länge der einzelnen Kettensegmente sowie der Starrheit und der Funktionalität der Netzwerkknoten eine besondere Bedeutung zu. Einen entscheidenden Beitrag zur thermischen Stabilität eines polymeren Materials leisten somit resonanzstabilisierte Strukturen (z.B. aromatische und heteroaromatische Gruppen) sowie sekundäre Valenzkräfte (z.B. inter- oder intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und starke Dipol-Dipol Wechselwirkungen). Die Beweglichkeit der Kettensegmente wird maßgeblich durch die Zahl der Netzwerkknoten beeinflusst. Generell wird zwischen Netzwerkknoten unterschieden, deren Starrheit bzw. chemische Struktur identisch oder ähnlich der starren Kettensegmente ist, und solchen, die völlig anders sind als die Kettensegmente, die sie verknüpfen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten polymeren Netzwerke enthalten grundsätzlich sowohl aromatische als auch flexible aliphatische Strukturen, welche die einzelnen starren Strukturelemente voneinander trennen. Einen Überblick über Strukturelemente, die am Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten polymeren Netzwerke beteiligt sind, gibt Schema 1. Als starre Strukturelemente in den untersuchten Netzwerken wirken sowohl 1,4-disubstituierte als auch 1,2,4-tri- und 1,2,3,5-tetrasubstituierte Benzenstrukturen, die durch halbstarre oder drehbare Brückenstrukturelemente einerseits sowie durch flexible Strukturen andererseits miteinander verbunden sind. Verschiedene inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie eine hohe Netzwerkdichte gehören neben den

aromatischen Strukturelementen zu den Ursachen für eine allgemein hohe Steifigkeit der hier diskutierten Netzwerke.

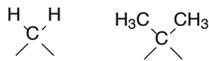
starre Strukturelemente



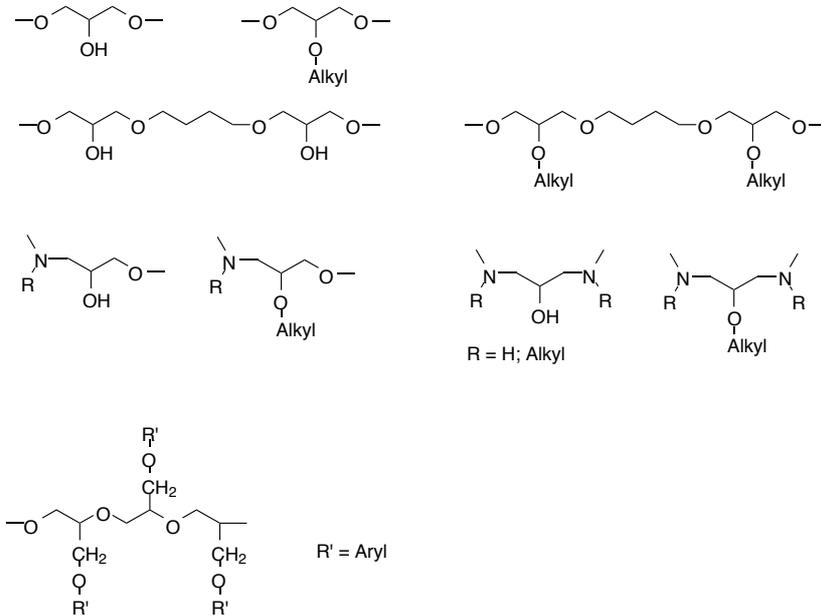
halbstarre Brückenstrukturen zwischen starren Strukturelementen



drehbare Brückenstrukturen zwischen starren Strukturelementen



flexible Strukturen, die starre Strukturelemente verbinden



Schema 1: Strukturelemente der im Rahmen dieser Arbeit näher untersuchten polymeren Netzwerke

Die Netzwerke wurden aus niedermolekularen oder oligomeren Ausgangsmaterialien unterschiedlicher Funktionalität in einem einstufigen Prozeß über oligomere Zwischenprodukte

hergestellt. Daraus ergibt sich, daß hinsichtlich der chemischen Struktur der Netzwerkknoten und der sie verknüpfenden Kettensegmente aus chemischer Sicht keine Unterschiede bestehen. Der gebildete dreidimensional vernetzte Körper oder Film enthält neben dem steifen Netzwerk auch lösliche oligomere Zwischenprodukte, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur nicht wesentlich von der des Netzwerkes unterscheiden. Die Eigenschaften des vernetzten Körpers oder Films hängen von dessen Zusammensetzung und dessen Struktur ab. Von der Vielzahl der Eigenschaften, zu denen beispielsweise thermische, mechanische, elektrische und optische Eigenschaften gehören, kommt den thermischen Eigenschaften im Hinblick auf die Einsetzbarkeit des vernetzten Materials in einem bestimmten Temperaturbereich eine besondere Bedeutung zu. Neben der Temperaturstabilität im engeren Sinne, die sowohl die thermooxidative Stabilität als auch die Entflammbarkeit beinhaltet, ist besonders bei amorphen Materialien die Glasübergangstemperatur von entscheidender Bedeutung für den Einsatztemperaturbereich der Netzwerkpolymere^[23]. Unter dem Glasübergang eines polymeren Materials kann der Temperaturbereich verstanden werden, bei dem weitreichende Relaxationsvorgänge einsetzen, in die etwa 10 bis 50 Kettenatome einbezogen sind. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind dagegen nur etwa 1 bis 4 Kettenatome in die Relaxationsvorgänge involviert^[24]. Zu den molekularen Parametern, die den Glasübergang eines Netzwerkes beeinflussen, gehören die Kettensteifigkeit, intermolekulare Kräfte, der Gehalt an oligomeren Reaktionsprodukten, die Natur des Vernetzers und die Zahl und Verteilung der Netzwerkknoten^[23]. Die Temperaturstabilität steht in direktem Zusammenhang mit der Bindungsdissoziationsenergie der einzelnen Bindungen in dem vernetzten Produkt. Ein Teil dieser Bindungen entsteht in einem komplizierten Netzwerkbildungsprozeß. Daher sollten bei der Diskussion der Temperaturstabilität des vernetzten Materials sowohl die Netzwerkstruktur als auch die Gesamtheit der Prozesse, die zur Bildung der Netzwerke führen, näher betrachtet werden.

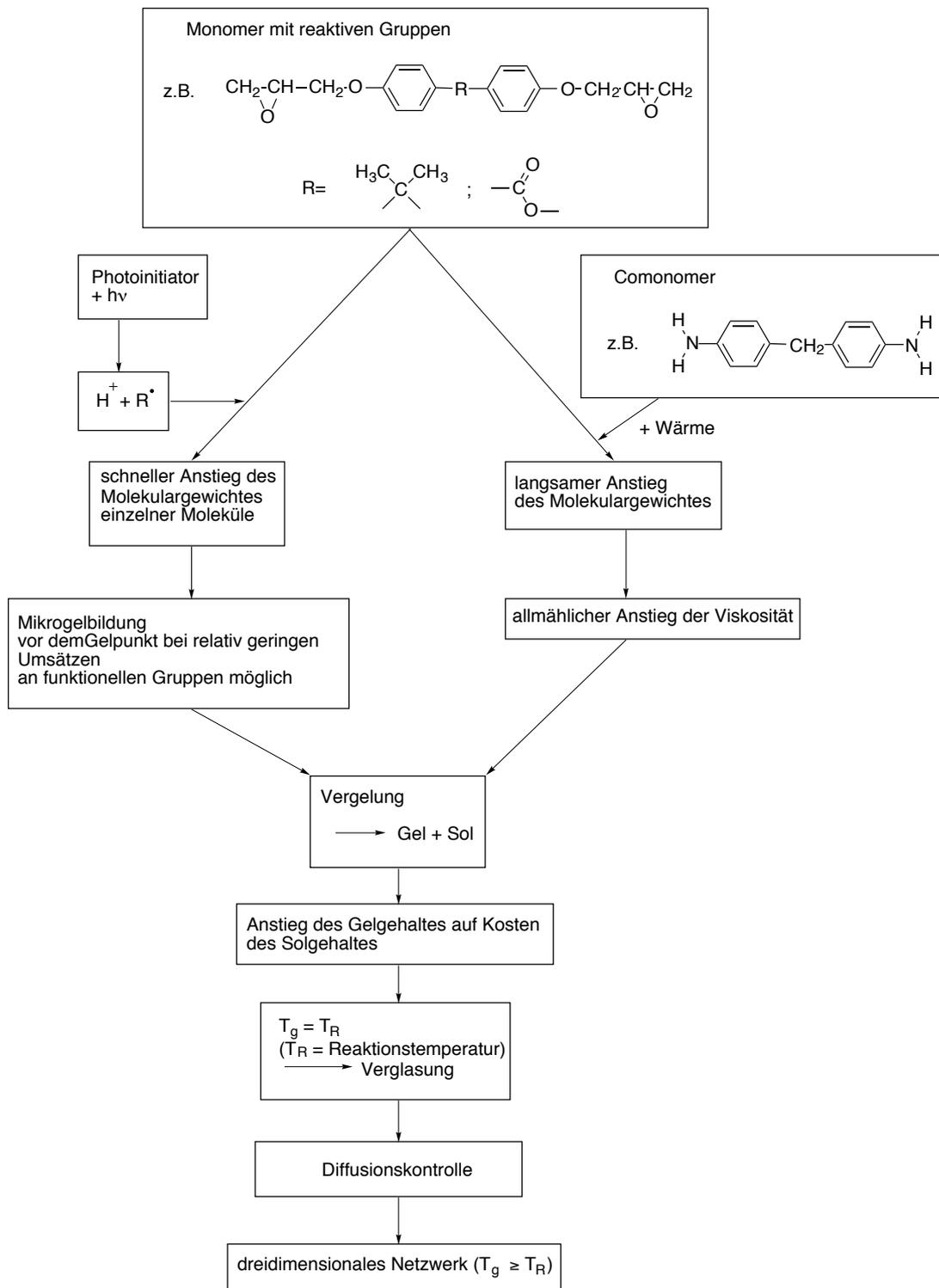
2.1. Netzworkebildung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten polymeren Netzwerke wurden aus niedermolekularen oder oligomeren Glycidylverbindungen durch Reaktion mit aminischen oder phenolischen Comonomeren unter Zufuhr von Wärme oder durch photoinduzierte kationische Vernetzung synthetisiert. Das Comonomer wird häufig auch als Vernetzer bezeichnet. Für den Fall, daß die Reaktionsbarriere durch Wärmezufuhr überschritten wird, ist auch der Begriff thermische Vernetzung gebräuchlich. Aufgrund der Entstehung fester Materialien infolge der

Vernetzungsreaktionen wird dieser Prozeß besonders in der angewandten Forschung und in der Technik als Härtung beschrieben. Der Netzwerkbildungsprozeß ist in jedem Fall als eine Einheit von sich wechselseitig beeinflussenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen anzusehen.

2.1.1. Chemische Reaktionen und physikalische Prozesse während der Netzwerkbildung

Die Betrachtung von Netzwerkbildungsprozessen schließt stets chemische Reaktionen, die zum Aufbau einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur führen, und die dabei ablaufenden physikalischen Prozesse ein, die sowohl durch die ablaufenden chemischen Reaktionen beeinflusst werden als auch auf diese beeinflussend zurückwirken können (Schema 2). Die chemischen Reaktionen während der thermischen Vernetzung eines Monomeren nach einem Stufenmechanismus unterscheiden sich grundsätzlich von der nach einem Kettenmechanismus ablaufenden photoinduzierten kationischen Vernetzung. Bei der thermischen Vernetzung bilden sich infolge einer Stufenwachstumsreaktion zwischen Monomeren und Comonomeren zunächst Oligomere, deren Molekulargewicht langsam wächst. Infolge dieses Anstiegs des Molekulargewichtes erhöht sich auch die Viskosität des Reaktionsgemisches. Im Gegensatz dazu werden bei der nach einem Kettenmechanismus ablaufenden photoinduzierten kationischen Vernetzung durch Anlagerung von Monomeren an aktive Spezies, die durch eine photochemische Reaktion gebildet werden, einzelne Makromoleküle gebildet. Hier kann es aufgrund der Größe dieser Makromoleküle bereits bei relativ niedrigen Umsätzen an Monomeren zu einer spezifischen Diffusionskontrolle und zur Mikrogelbildung kommen. Damit gibt es auch Unterschiede in Bezug auf die während der Netzwerkbildung ablaufenden physikalischen Prozesse. Prinzipiell bildet sich jedoch aus dem Monomeren, das häufig relativ niedrig viskos ist, durch chemische Reaktionen, die eine Erhöhung des Molekulargewichtes und einen Viskositätsanstieg des reagierenden Materials bewirken, eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus. Dabei werden in vielen Fällen zwei physikalische Phänomene, die Vergelung und die Verglasung, durchschritten [32, 33].



Schema 2: Schematischer Verlauf der Bildung eines Netzwerkes aus einem Diglycidylether durch thermische Vernetzung nach einem Stufenmechanismus oder durch photoinduzierte kationische Vernetzung nach einem Kettenmechanismus

Die Vergelung erfolgt stets vor der Verglasung und beinhaltet die Bildung eines außerordentlich großen Makromoleküls, welches das gesamte Reaktionsmedium durchzieht. Während das Reaktionssystem vor der Vergelung vollständig löslich und flüssig oder schmelzbar ist, wird durch die Vergelung unlösliches, nicht schmelzbares Material gebildet, das auch als Gel bezeichnet wird, und neben den löslichen und schmelzbaren bzw. flüssigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches, die auch als Sol bezeichnet werden, koexistiert. Unmittelbar vor der Vergelung wird ein drastischer Anstieg der Viskosität der Reaktionsmischung und des mittleren Molekulargewichtes beobachtet. Nach der Vergelung steigt der Anteil an Gel während sich der Solanteil verringert. Mit der Molekulargewichtszunahme ist auch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Reaktionssystems verbunden [32].

Die Verglasung beschreibt den Übergang eines Materials vom flüssigen oder gummielastischen Zustand in ein Glas. Tritt während der Vernetzung eine Verglasung auf, verfestigt sich das Reaktionsgemisch. Dadurch können die chemischen Reaktionen zum Stillstand kommen oder deren Geschwindigkeit kann erheblich reduziert werden. Die Ursache für die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit oder gar deren Stillstand besteht in der Verringerung der molekularen oder submolekularen Beweglichkeit infolge der Verglasung. Die Glasübergangstemperatur des synthetisierten polymeren Netzwerkes kann gleich der Reaktionstemperatur sein aber auch diese beträchtlich übersteigen [32].

Bei der thermischen Vernetzung bilden sich aus dem Monomeren durch Zusatz einer zweiten reaktionsfähigen Komponente, dem Vernetzer, durch chemische Reaktionen zunächst Oligomere, deren Molekulargewicht sich auch nach der Vergelung bis zur Ausbildung eines dichten Netzwerkes weiter erhöht. Dabei wird die Netzwerkstruktur maßgeblich durch die Funktionalität der Ausgangsmoleküle bestimmt. Unter Funktionalität versteht man hierbei die Anzahl der reaktionsfähigen Zentren eines Moleküls unter den spezifischen Bedingungen der betrachteten Reaktion, zu denen der Reaktionspartner, die Reaktionsbedingungen und die Reaktivität der funktionellen Gruppen des Monomeren und der gebildeten Produkte gehören [2]. Die Voraussetzung für die Ausbildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur durch intermolekulare Reaktionen besteht darin, daß die mittlere Funktionalität größer als zwei ist, da bei einer mittleren Funktionalität von zwei lediglich lineare Ketten aufgebaut werden können. Infolge der Oligomerenbildung steigt die Viskosität der Reaktionsmischung an. Dieser Anstieg der Viskosität mit steigendem Umsatz an Monomeren und Vernetzer gehört zu den technologisch wichtigen Größen einer thermischen Vernetzung. Neben den Kettenverlängerungsreaktionen spielen Kettenverzweigungsreaktionen hierbei eine erhebliche Rolle. Im Prägelbereich, d.h. vor der Vergelung, können die ablaufenden chemischen Reaktionen sowohl hinsichtlich ihres Mechanismus als auch im Hinblick auf die chemische

Reaktionskinetik relativ gut untersucht werden, da hier das gesamte Reaktionssystem löslich ist. Infolge der Vergelung und der damit verbundenen zunehmenden Unlöslichkeit des Reaktionsgemisches war eine quantitative Beschreibung des Netzwerkbildungsprozesses bisher auf dessen Anfangsbereich beschränkt und wurde nur für relativ einfache Systeme vorgenommen [34]. Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus und der chemischen Reaktionskinetik ist jedoch eine Grundvoraussetzung für die Beschreibung von Netzwerkbildungsprozessen. Eine Möglichkeit, die während der Netzwerkbildung ablaufenden chemischen Reaktionen vom Beginn bis zu deren Ende sowohl hinsichtlich des Mechanismus als auch im Hinblick auf die chemische Reaktionskinetik zu verfolgen, besteht im Einsatz von Modellsystemen, die aufgrund ihrer niedrigeren Funktionalität keine Vernetzungsreaktionen eingehen [34-36]. Zeigen diese Modellsysteme keine Verglasung, so ist die Segmentbeweglichkeit ausreichend hoch und die Reaktion ist mit Hilfe der chemischen Reaktionskinetik beschreibbar [35, 37-40]. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann somit im Falle der diskutierten Modellsysteme aber auch während der Netzwerkbildung mit Hilfe einer Arrheniusgleichung beschrieben werden, wobei die Voraussetzung erfüllt sein muß, daß die Reaktionstemperatur (T) wesentlich höher ist als die Glasübergangstemperatur (T_g) des Reaktionssystems. Als theoretischer Wert wird hierfür eine Temperaturdifferenz zwischen der Reaktionstemperatur und der Glasübergangstemperatur von 50 K angegeben; experimentell bestimmt wurden dagegen 25 bis 35 K [35, 41].

Mit der Zunahme der Viskosität bei Netzwerkbildungsreaktionen muß zusätzlich das Problem der Diffusionskontrolle berücksichtigt werden. Die spezifische Diffusionskontrolle, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion der reagierenden Spezies bestimmt wird, wie sie bei sehr schnellen Reaktionen wie z.B. bei der Rekombination von Makroradikalen in der radikalischen Polymerisation diskutiert wird, sollte bei der Netzwerkbildung nach einem Stufenmechanismus nicht von Bedeutung sein. Dagegen muß die allgemeine Diffusionskontrolle berücksichtigt werden, die auf die Abnahme der Segmentbeweglichkeit infolge der Verglasung zurückzuführen ist [34]. Infolge der verringerten Segmentbeweglichkeit reagieren im Glas bevorzugt die funktionellen Gruppen miteinander, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden. Dabei ist die Konzentration der nicht umgesetzten funktionellen Gruppen, die sich insgesamt im Reaktionsmedium befinden, von untergeordneter Bedeutung [42]. Wird jedoch die Reaktionstemperatur des vernetzenden Systems erhöht und dessen Glasübergangstemperatur überschritten, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, solange reaktionsfähige funktionelle Gruppen in genügend hoher Konzentration vorhanden sind. Neben der allgemeinen Diffusionskontrolle ist zusätzlich die topologische Grenze der

Reaktion einzubeziehen, die im Netzwerk verbleibende nicht umgesetzte funktionelle Gruppen berücksichtigt, welche aufgrund der Starrheit der gebildeten Netzwerkstrukturen keinen Reaktionspartner während der Netzwerkbildung finden konnten [35, 43, 44]. Die topologische Behinderung der Reaktion kann jedoch nicht wie beispielsweise die infolge der Verglasung reduzierte Segmentbeweglichkeit durch eine einfache Erhöhung der Reaktionstemperatur beseitigt werden. Besonders ausgeprägt ist die topologische Behinderung der Reaktion bei einem stöchiometrischen Verhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen, während bei einem Überschuß eines Reaktanden dieser Effekt nicht beobachtet wird [35].

Eine Zusammenfassung der physikalischen Übergangstemperaturen für thermisch vernetzende Systeme ist in den jeweiligen isothermen Zeit-Temperatur-Übergangs-Härtungsdiagrammen gegeben, die in der Literatur auch kurz als TTT-Diagramme (**T**ime **T**emperature **T**ransition) bezeichnet werden [32, 45-47]. Der Begriff der Härtung ist zur Beschreibung einer thermischen Vernetzungsreaktion eines Monomeren mittels eines Vernetzers, der in der Technik auch als Härter bezeichnet wird, ebenfalls gebräuchlich, da bei diesen Reaktionen das oft niedrigviskose Ausgangsreaktionsgemisch durch Temperatureinwirkung in ein festes Endprodukt, das polymere Netzwerk, überführt wird. In einem TTT-Diagramm ist für verschiedene isotherme Härtungen die Härtungstemperatur gegen den Logarithmus der Zeit bis zur Vergelung und bis zur Verglasung aufgetragen [32, 45-47]. Das TTT-Diagramm enthält außerdem drei kritische Temperaturen:

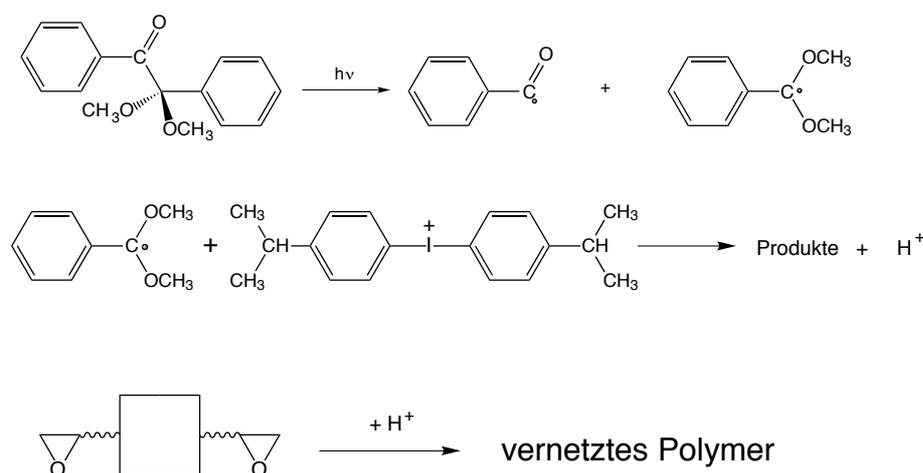
- die Glasübergangstemperatur des nicht reagierten Reaktionsgemisches (T_{g0}): Unterhalb der Temperatur T_{g0} findet praktisch keine Reaktion statt, da Diffusionsprozesse aufgrund des Glaszustandes stark eingeschränkt sind.
- die kritische Temperatur, bei der Vergelung und Verglasung zusammenfallen ($_{gel}T_g$): Unterhalb der mit $_{gel}T_g$ bezeichneten Temperatur verglast das Reaktionssystem bevor eine Vergelung eintreten kann, wenn diese Temperatur höher als T_{g0} ist.
- die maximal erreichbare Glasübergangstemperatur des vernetzten Reaktionssystems ($T_{g\infty}$)

Wird der Netzwerkbildungsprozeß bei einer Temperatur zwischen $_{gel}T_g$ und $T_{g\infty}$ durchgeführt, besitzt das Reaktionsgemisch zu Beginn ein niedriges Molekulargewicht und ist flüssig oder viskos und vollständig löslich. Während der Reaktion tritt eine Vergelung ein, wodurch ein gummielastischer Sol/Gel Bereich erreicht wird. Dabei ist das binäre Gemisch bestehend aus dem relativ niedermolekularen Sol und dem Gel, welches ein außerordentlich hohes Molekulargewicht besitzt, bei nicht modifizierten Reaktionssystemen im allgemeinen gut

mischbar. Nach der Vergelung kann die Glasübergangstemperatur der Reaktionsmischung weiter ansteigen, bis diese schließlich die Reaktionstemperatur erreicht und damit eine Verglasung eintritt. Durch ein Fortschreiten der chemischen Reaktionen im verglasten Zustand, wobei deren Geschwindigkeiten unter diesen Bedingungen einer allgemeinen Diffusionskontrolle unterliegen, kann die Glasübergangstemperatur des Reaktionsgemisches weiter ansteigen^[47]. Wird dagegen die isotherme Vernetzungsreaktion oberhalb der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur durchgeführt, tritt nur eine Vergelung aber keine Verglasung des Reaktionsgemisches ein. Zur Vervollständigung sei an dieser Stelle auch der thermische Abbau bei sehr hohen Temperaturen (etwa 300-400°C^[48, 49]) erwähnt, der einerseits zur Entglasung infolge einer Elastomerbildung führt, wodurch die Glasübergangstemperatur des vernetzten Produktes sinkt, und andererseits zu einer Verglasung durch einsetzende Verkohlung, welche zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur und zu einem Anstieg der Steifigkeit führt. Diese Abbaureaktionen treten in dem in dieser Arbeit verwendeten Temperaturbereich nicht auf.

Im Unterschied zum Stufenmechanismus der thermischen Vernetzung läuft die photoinduzierte Vernetzung nach einem Kettenmechanismus ab. Der Einsatz von Licht zur Induzierung der Vernetzung bringt im Vergleich zur thermischen Vernetzung einige Vorteile. Dazu gehören beispielsweise die Stabilität der Reaktionsmischung bei Dunkelheit sowie ein unmittelbares Einsetzen der Reaktion bei Bestrahlung, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, niedrigere Betriebstemperaturen und die Möglichkeit zu einer ortsselektiven Vernetzung^[50-52]. Acrylate verschiedener Struktur gehören zu den Monomeren, deren photoinduzierte nach einem Radikalkettenmechanismus ablaufende Vernetzung bisher am intensivsten untersucht wurde^[51, 53]. Vergleichsweise wenige Arbeiten existieren in der Literatur zur photoinduzierten Vernetzung von Vinylethern und Epoxiden, die nach einem kationischen oder einem kombinierten kationischen und radikalischen Kettenmechanismus ablaufen^[50, 54, 55]. Der Vorteil der kationisch induzierten Vernetzung besteht darin, daß diese auch bei Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden kann, während der Sauerstoff bei den Netzwurkbildungsreaktionen nach einem Radikalkettenmechanismus meist inhibierend wirkt. Dagegen führen jedoch Verunreinigungen wie Wasser oder Basen zu einer Retardierung der kationischen Vernetzung. Durch eine Kombination von radikalischer und kationischer Vernetzung, die in Hybridsystemen Anwendung findet, wird hingegen ein synergistischer Effekt erwartet^[51, 56]. Bei der photoinduzierten Vernetzung erfolgt die Netzwurkbildung mit Hilfe von Photoinitiatoren, die infolge einer Anregung durch Licht mit einer bestimmten Wellenlänge in der Lage sind, Radikale oder Kationen oder auch Kationen und Radikale zu

bilden, welche eine Kettenreaktion starten. Für die photoinduzierte Vernetzung von Epoxiden werden Photoinitiatoren ausgewählt, die einen überwiegend kationischen Kettenmechanismus auslösen. Dabei können sich neben den Kationen auch Radikale bilden. Die ablaufenden photochemischen Prozesse sind hierbei oft komplexer Natur [57-64].



Schema 3: Bildung von aktiven Spezies aus dem Photoinitiatorsystem Dicumyliodoniumhexafluorophosphat und α, α' -Dimethoxydesoxybenzoin für eine Vernetzung nach einem kationischen Mechanismus

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kationen nach erfolgter Lichtanregung des Photoinitiatorsystems bestehend aus einem Oniumsalz (Dicumyliodoniumhexafluorophosphat) und einem Benzoinether (α, α' -Dimethoxydesoxybenzoin) gebildet (Schema 3). Bei der Photolyse des Benzoinderivates entstehen nucleophile α -Etherradikale, welche das Oniumsalz in einem Einelektronenschritt reduzieren [65]. Die gebildeten Kationen starten eine Kettenreaktion. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes der wachsenden Polymerkette erfolgt hierbei durch Anlagerung weiterer Monomermoleküle an das aktive Kettenende. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird maßgeblich durch die Wechselwirkungen zwischen dem ionischen Kettenende und dem jeweiligen Gegenion bestimmt [56]. Auch hier wird während des Vernetzungsprozesses ein Gelpunkt durchlaufen. Da die photoinduzierte Vernetzung auch bei einer im Vergleich zur thermischen Vernetzung niedrigeren Reaktionstemperatur mit akzeptabler Geschwindigkeit abläuft, ist das Problem der Verglasung des Reaktionssystems und der damit eintretenden Diffusionskontrolle von erheblicher Bedeutung [66].

2.1.2. Methoden zur Verfolgung von Netzwerkbildungsprozessen

Beim Aufbau eines kovalenten Netzwerkes wird im Reaktionsverlauf aus Molekülen definierter Größe und Struktur ein außerordentlich großes Makromolekül, das als Gel bezeichnet wird, gebildet. Dabei wird ein kritischer Punkt, der Sol-Gel-Phasenübergang, der auch kurz als Gelpunkt bezeichnet wird, durchschritten. Am Gelpunkt hat sich das nahezu unendlich große Makromolekül gerade gebildet. Alle Moleküle mit einem geringeren Molekulargewicht bilden dagegen das Sol.

Generell kommt dem Umsatzgrad p , der ein Maß für die zwischen den Monomeren im Reaktionssystem geknüpften Bindungen darstellt, eine Schlüsselfunktion zu. Der Umsatzgrad am Gelpunkt wird mit p_c bezeichnet. Vor dem Gelpunkt ($p < p_c$) besteht das gesamte Reaktionssystem aus Sol und nach dem Gelpunkt ($p > p_c$) koexistieren Sol und Gel, wobei in nichtmodifizierten Systemen keine Phasentrennung erfolgt. In modifizierten thermisch vernetzenden Reaktionssystemen, die im allgemeinen zwischen 2 und 50 Gewichtsprozent eines Modifizierungsmittels enthalten, tritt dagegen eine Phasentrennung während der Vernetzung auf [67]. Diese reaktionsinduzierte Phasentrennung findet bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Netzwerkbildungsprozessen nicht statt und soll daher an dieser Stelle auch nicht näher betrachtet werden. Die Analyse der funktionellen Gruppen in einem vernetzenden Reaktionssystem mit Hilfe der klassischen chemischen Analytik [68-71] ist auf den Prägelbereich beschränkt, da hierbei eine vollständige Löslichkeit der zu untersuchenden Probe notwendig ist. Demgegenüber können die funktionellen Gruppen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie [72-74], der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie [74-76] der FT-IR-Spektroskopie [74, 77-80] und der FT-Raman-Spektroskopie [81] sowohl im löslichen Prägelbereich als auch durch den Einsatz moderner spektroskopischer Aufnahmetechniken wie der hochauflösenden Festkörper $^{13}\text{C-CP MAS NMR}$ (Cross Polarization and Magic Angle Spinning) [76, 82-84], der ATR (Attenuated Total Reflection)-Technik [85], der DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform)-Technik [86] und der Kopplung der FTIR-Spektroskopie mit Faseroptik [87] auch nach der Vergelung bestimmt werden. Bei Verwendung der FT-IR-Spektroskopie ist außerdem eine Verfolgung des Netzwerkbildungsprozesses in thermostatierten NaCl-Zellen [83, 88, 89] oder zwischen KBr-Scheiben [90] möglich. Hierbei sollte allerdings beachtet werden, daß diese Salze in Gegenwart geringster Feuchtigkeitsspuren Epoxidreaktionen katalysieren [91, 92]. Eine weit verbreitete Methode zur Umsatzbestimmung bei Reaktionen, die eine Wärmetönung zeigen, ist die DSC (Differential Scanning Calorimetrie) [71, 74, 88, 90, 93-106]. Von einigen Autoren wird die mittels

DSC gemessene Wärmemenge darüberhinaus für reaktionskinetische Untersuchungen eingesetzt [88, 93, 94, 97, 100, 102-104]. Die DSC erweist sich jedoch nur dann als genau, wenn die einem vollständigen Umsatz an funktionellen Gruppen entsprechende freigesetzte Wärmemenge bekannt ist. Infolge der Verglasung vieler Reaktionssysteme und des topologischen Effektes treten Behinderungen der chemischen Reaktionen auf, die eine experimentelle Bestimmung der Wärmemenge bis zu einem vollständigen Umsatz der funktionellen Gruppen erschweren. Eine Information hinsichtlich der Produktentwicklung im Bereich der löslichen Komponenten des Reaktionsgemisches kann mit Hilfe chromatographischer Methoden wie der SEC (**S**ize **E**xclusion **C**hromatographie) [71, 107, 108], die auch als GPC (**G**el **P**ermeation **C**hromatography) bezeichnet wird, und der HPLC (**H**igh **P**ressure **L**iquid **C**hromatography) [74, 82, 83] erhalten werden. Lichtstreuexperimente gestatten die Bestimmung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes (M_w) und des Trägheitsradienquadrates ($\langle R^2 \rangle_z$) während des Netzwerkbildungsprozesses [72, 77, 109, 110].

Das infolge der Reaktion der funktionellen Gruppen sich erhöhende Molekulargewicht bewirkt einen Anstieg der Viskosität des Reaktionsgemisches bis zur Vergelung bzw. einen Anstieg der Moduli [111, 112]. Der Anstieg der Viskosität wird direkt über Viskositätsmessungen [68] oder indirekt über damit im Zusammenhang stehende Größen bestimmt. Für die Messung der Zunahme der Schermoduli werden unter anderem die DMA (**D**ynamic **M**echanical **A**nalysis) [113] und Scherscheibenviskosimeter bzw. Rheometer [88, 102, 114-116] eingesetzt. Die Gelzeit wird bei Gleichgewichtsscherexperimenten als die Zeit definiert, bei der die Scherviskosität einem außerordentlich hohen Wert zustrebt oder die Gleichgewichtsmoduli ungewöhnlich hohe Werte annehmen [117]. In dynamischen Experimenten dagegen wird die Gelzeit als die Zeit betrachtet, bei der sich die Kurven $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ schneiden [118, 119] oder bei der ein drastischer Anstieg des Realteils des komplexen Schermoduls ($G'(t)$) einsetzt, welcher den Beginn der Vergelung anzeigt [115].

Die zur Erhöhung des Molekulargewichtes führenden chemischen Reaktionen bewirken darüber hinaus einen Anstieg der Glasübergangstemperatur der Reaktionsmischung, welche beispielsweise mittels DSC [84, 95, 99, 101, 102, 104], DMA [113, 120] und Torsionspendelanalyse [98, 121, 122] bestimmbar ist.

Die Gelfraktion wird mittels Extraktion des Reaktionsgemisches und anschließender gravimetrischer Analyse der löslichen bzw. der unlöslichen Bestandteile des Reaktionsgemisches bestimmt [69, 88, 102].

Eine quantitative Beschreibung des kritischen Phänomens der Vergelung ist durch Annäherung

an den Gelpunkt im allgemeinen aus zwei Richtungen möglich:

- $p < p_c$: Hierbei wird das Verhalten des Systems vor der Vergelung untersucht, wobei das Ziel verfolgt wird, eine möglichst starke Annäherung an den Sol-Gel-Phasenübergang zu erreichen ($p \rightarrow p_c^-$). Dieses Vorgehen wird zur Untersuchung der Bildung irreversibler Gele herangezogen, zu denen auch die kovalenten Netzwerke zählen. Bei den irreversiblen oder permanenten Gelen kann die einmal gebildete Bindung nicht auf einfachem Wege wieder gespalten werden. Die Netzwerkstruktur ist daher aus der Sicht der geknüpften Bindungen relativ stabil.
- $p > p_c$: Die Untersuchung des Verhaltens des Systems nach der Vergelung ist zur Analyse von reversiblen Gelen geeignet. Reversible oder "weiche" Gele werden durch thermische Gleichgewichtsreaktionen gebildet und können auf diese Weise auch wieder zerstört werden. Auch bei dieser Methode wird eine starke Annäherung an den Sol-Gel-Phasenübergang angestrebt - hier jedoch aus der Richtung der Gelphase ($p \rightarrow p_c^+$)

Die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden Polymerbildungsprozesse führen zu kovalenten Netzwerken. Daher werden im folgenden ausschließlich Methoden zur Beschreibung von Netzbildungsprozessen betrachtet, die zur Bildung dieser stabilen Netzwerke führen. Zu den für die Beschreibung eines vernetzenden Systems experimentell zugänglichen Größen gehören der Gehalt an funktionellen Gruppen im Reaktionssystem bzw. deren Umsatz, das mittlere Molekulargewicht und dessen Verteilung vor der Vergelung, die Gelfraktion, das mittlere Molekulargewicht des Sols nach der Vergelung sowie dessen Verteilung und die Viskosität des Reaktionsgemisches.

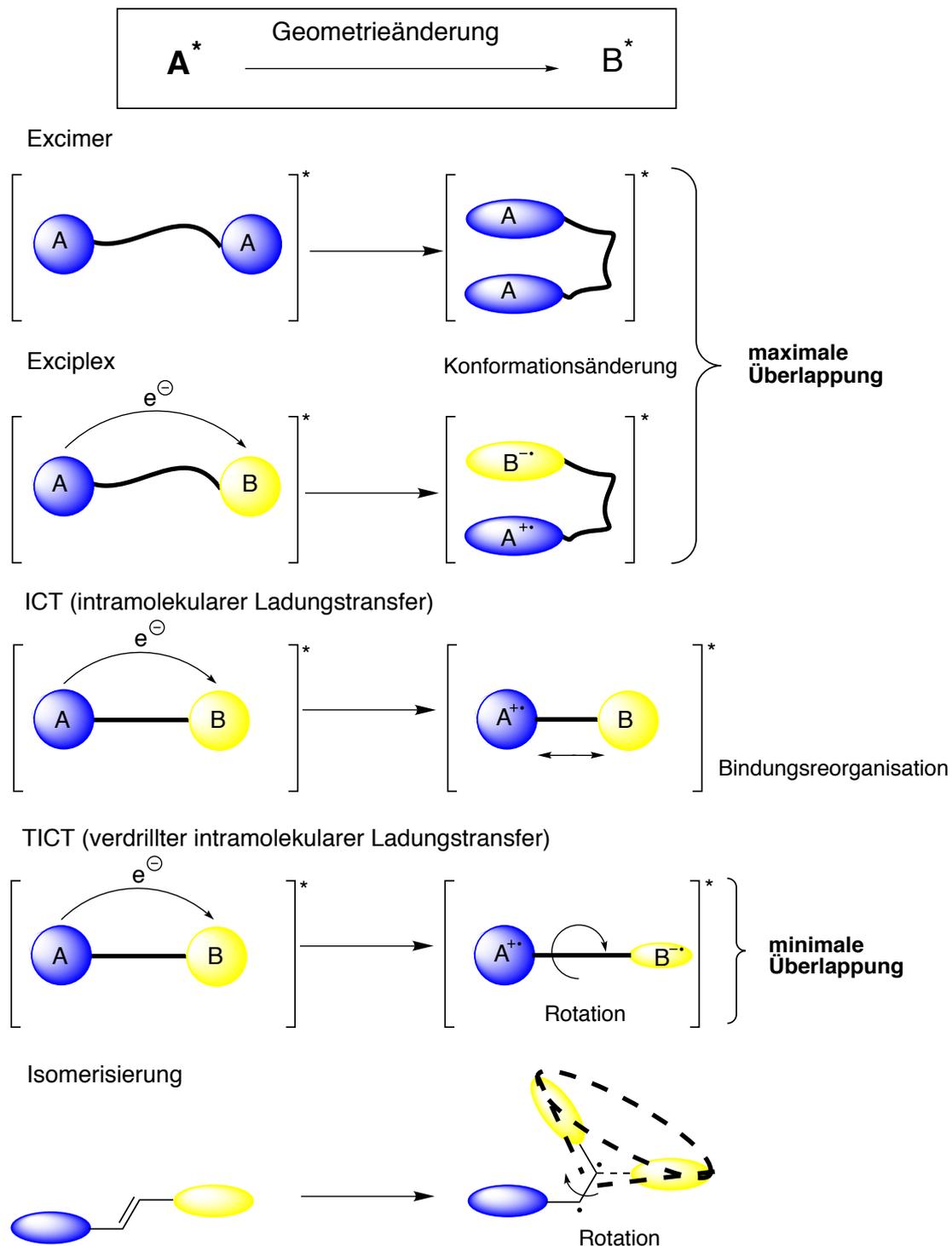
Die Analyse der gebildeten Produkte und die Zunahme des Molekulargewichtes sowie dessen Verteilung, aber auch die Bestimmung des Trägheitsradienquadrates und der Gelfraktion erfordern Veränderungen an dem realen vernetzenden System z.B. durch Zugabe eines Lösungsmittels. Dagegen sind rheologische Untersuchungen wie die Messung der Scherviskosität η [72, 77, 105, 123] und des Schermoduls E [80, 116, 123-127] sowie

Ultraschalluntersuchungen [128-132] möglich, ohne das vernetzende System chemisch zu manipulieren. Inwieweit jedoch die bei den rheologischen Untersuchungen auftretende mechanische Deformation sowie Ultraschallwellen die Gelstruktur und die chemische Reaktionskinetik beeinflussen ist für die einzelnen vernetzenden Systeme nur schwer abschätzbar. Wesentlich besser geklärt ist dagegen der Einfluß der Schergeschwindigkeit auf den experimentell bestimmten Gelpunkt, wie ein Vergleich der Ergebnisse von Viskositätsmessungen mit Messungen des Elastizitätsmoduls zeigt. Schergeschwindigkeitseffekte führen zu einem Anstieg des über Viskositätsmessungen bestimmten Gelpunktes und zu

einer Erniedrigung des aus Modulmessungen erhaltenen Gelpunktes [124].

Während rheologische Messungen Aussagen zu weitreichenden kooperativen Bewegungsvorgängen in dem vernetzenden Reaktionssystem ermöglichen, sind Bewegungsvorgänge in der näheren Umgebung eines jeweils kleinen Ausschnittes aus dem Gesamtreaktionssystem mit Hilfe der ^1H -NMR Spektroskopie bei 33 MHz unter Verwendung des Spin Echo Prinzips [79] oder mittels der Fluoreszenzsondentechnik [133, 134] zugänglich. Bei der gepulsten Gradienten Spin-Echo-Methode wird die Abnahme der Amplitude des NMR Echos als Antwort auf gleiche kalibrierte Magnetfeldimpulse mit einer bestimmten Pulsfrequenz bestimmt [79].

Bei der Fluoreszenzsondentechnik wird in vielen Fällen zu dem vernetzenden System eine Fluoreszenzsonde in sehr geringer Konzentration zugesetzt. Die infolge der Lichtanregung ablaufenden photochemischen Prozesse werden detektiert und quantifiziert [133]. Diese photochemischen Prozesse stehen teilweise im Zusammenhang mit Matrixparametern. Wird die photoaktive Substanz während der Vernetzung gebildet, so spricht man von der Eigenfluoreszenz des vernetzenden Reaktionssystems (auch als intrinsische Fluoreszenz bezeichnet), die zur Verfolgung des Netzwerkbildungsprozesses herangezogen wird [135-137]. Da jedoch im Fall der Eigenfluoreszenz zur Zeit noch nicht genügend Kenntnisse über die Struktur und die Eigenschaften des photoaktiven Spezies vorhanden sind, ist eine wissenschaftliche Verwertung der erhaltenen Meßwerte nur bedingt möglich. Die Eigenfluoreszenz kann verwendet werden, um technologische Prozesse zu steuern, die nach einem bestimmten Schema optimiert worden sind [135-137]. Zum besseren Verständnis von Netzwerkbildungsprozessen und zur Untersuchung von polymeren Materialien werden verschiedene Fluoreszenzsonden eingesetzt, die sich nach Lichtanregung in ihren photochemischen Mechanismen unterscheiden (Schema 4). Hierzu gehören die Bildung von Excimeren, Exciplexen und verdrillten intramolekularen Ladungstransferzuständen (TICT = **T**wisted **I**tramolecular **C**harge **T**ransfer), Intramolekularer Ladungstransfer (ICT = **I**tramolecular **C**harge **T**ransfer) und trans-cis Isomerisierungsreaktionen. Excimersonden absorbieren im ultravioletten Spektralbereich [138-140]. Sie besitzen eine scheibchenförmige Anordnung der Aromaten im angeregten Zustand, welche bei maximaler Überlappung die Ausbildung der Excimerstruktur ermöglicht. In einem Excimer beträgt der Abstand zwischen den beiden Chromophoren 2 - 5 Å [141, 142].



Schema 4: Photochemische Mechanismen, die aufgrund der notwendigen Geometrieänderung der Fluoreszenzsonde im angeregten Zustand durch die Viskositätszunahme während der Vernetzung beeinflusst werden; die Molekülfragmente wurden mit den Variablen A und B bezeichnet, wobei im Fall der Exciplex-, ICT- und TICT-Sonden der Molekülteil A identisch mit einer Donorgruppe ist und B für eine Akzeptorgruppe steht

Exciplexsonden absorbieren ebenfalls im ultravioletten Spektralbereich. Exciplexe enthalten einen Donor und einen Akzeptor in ihrer Struktur, die mesomer voneinander getrennt sind. Nach einer Anregung des Donors oder des Akzeptors durch Licht erfolgt die Bildung eines Komplexes, im angeregten Zustand, der auch als Exciplex bezeichnet wird^[143, 144]. Auch hier wird eine maximale Überlappung zwischen Donor und Akzeptor im angeregten Zustand beobachtet. Die nach einem TICT-Mechanismus arbeitenden Fluoreszenzsonden enthalten ebenfalls eine Donor- und eine Akzeptorgruppe in ihrem Molekül, jedoch sind hier diese unterschiedlichen Gruppen nur über eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung, die nach erfolgter Lichtanregung zur Rotation befähigt ist, miteinander verbunden^[145, 146]. Bei einem Verdrillungswinkel zwischen Donor- und Akzeptorgruppe von 90° wird ein Ladungstransfer vom Donor- auf die Akzeptorgruppe beobachtet. Im Gegensatz zu Eximeren und Exciplexen wird bei TICT-Verbindungen eine vollständige Ladungsseparation im angeregten Zustand angenommen (minimale Überlappung). Entscheidend für den Ladungstransfer und damit für die Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenz sind jedoch auch der Vorverdrillungswinkel zwischen Donor- und Akzeptorgruppe und das van der Waals Volumen des voluminösen Rotors^[147, 148]. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, daß zur Erklärung der Fluoreszenz dieses Sondentyps noch ein weiteres in der Literatur diskutiertes Modell existiert^[149-151]. Dieses Modell beinhaltet die Planarisierung des pyramidalen Stickstoffs nach erfolgtem Ladungstransfer. Hierdurch ändert sich das Dipolmoment. In der Folge dieser Dipolmomentänderung müssen sich auch die Dipole in der Matrix neu ausrichten. Diese Neuausrichtung der Dipole der Matrix wird durch die Viskosität des zu untersuchenden Materials beeinflusst. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Excimer- und Exciplexsonden, welche ausschließlich im ultravioletten Spektralbereich absorbieren, gibt es zahlreiche Beispiele für TICT/ICT-Sonden, die eine Absorption auch im sichtbaren Spektralbereich zeigen^[134, 152]. Dazu zählen u.a. dialkylaminosubstituierte Aminobenzonitrile und Aminobenzoesäureester^[153-155], Donor-Akzeptor-substituierte Stilbene^[156, 157] sowie substituierte Stilbazoliumsalze^[158-164]. Zu den photochemischen Prozessen, in deren Folge eine viskositätsabhängige Fluoreszenz beobachtet wird, die durch das in der Matrix zur Verfügung stehende Volumen beeinflussbar ist, gehören auch Isomerisierungsprozesse. Typische Beispiele für diese Art von Volumensonden sind Azobenzen- und Stilben-derivate^[165-169]. Am Beispiel der Isomerisierung von Azobenzen werden zwei unterschiedliche Bewegungsprozesse nach erfolgter Lichtanregung diskutiert: die Rotation der Doppelbindung und die Inversion der Phenylgruppe^[170]. Da beide Bewegungsprozesse nicht separat detektierbar sind, aber einen unterschiedlichen Platzbedarf haben und daher

Änderungen in der Viskosität während des Netzwurkbildungsprozesses nicht in gleiche Weise widerspiegeln, sind diese Sondenmoleküle zur Analyse von Netzwurkbildungsprozessen nur bedingt geeignet.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß aus den kinetischen Daten der in Schema 4 dargestellten Reaktionen Informationen zur molekularen Beweglichkeit zugänglich sind. In diesem Schema wird im angeregten Zustand aus einer geometrischen Konformation eine andere Konformation gebildet, welche sich ebenfalls im angeregten Zustand befindet.

Fluoreszenzlebensdauermessungen können dabei angewendet werden, um die Geschwindigkeitskonstanten der im Schema 4 dargestellten Prozesse zu quantifizieren. Aus der

Fluoreszenzlebensdauer τ_f und einer Referenzlebensdauer τ_f^0 (dieser Wert entspricht

Bedingungen, bei welchen die Photoreaktion in Schema 4 nicht mehr ablaufen kann) ist die Geschwindigkeitskonstante k_{rot} zugänglich. Dieser Wert ist vergleichbar mit der molekularen Beweglichkeit, und der Reziprokwert der Geschwindigkeitskonstanten τ_{rot} ist ein Maß für die Unbeweglichkeit in der Matrix. Die Größe τ_{rot} wird als Beweglichkeitsparameter bezeichnet.

Ein Anstieg des Beweglichkeitsparameters τ_{rot} symbolisiert die Abnahme der Beweglichkeit der Fluoreszenzsonde in der Matrix.

Aufgrund des unterschiedlichen räumlichen Platzbedarfs für die Geometrieänderungen bei den im Schema 4 diskutierten photochemischen Mechanismen können prinzipiell differenzierte Informationen über das vernetzende Reaktionssystem erhalten werden. Bei der Wahl der Fluoreszenzsonde ist grundsätzlich zu beachten, daß hierfür Moleküle ausgewählt werden, deren Absorption sich von der des Materials unterscheidet und deren Fluoreszenz nicht durch die Eigenfluoreszenz des Materials gestört wird, da hierdurch das Meßsignal der Sonde verfälscht werden kann [133]. Weitere entscheidende Kriterien für die Auswahl der

Fluoreszenzsonden zur Untersuchung von Netzwurkbildungsprozessen sind in einer starken Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenz der einzusetzenden Sonde zu sehen, in einer hohen Photostabilität während der gesamten Untersuchungszeit sowie in einer ausreichenden chemischen Stabilität der Fluoreszenzsonde unter den Bedingungen der Netzwurkbildung [133]. Obwohl die Fluoreszenzsonde nur in Spuren dem zu vernetzenden Reaktionssystem zugegeben wird, kommt der Frage der Löslichkeit der Fluoreszenzsonde in dem zu untersuchenden Material eine zentrale Bedeutung zu [133, 171].

Aus der Vielzahl der Fluoreszenzsonden wurden für Untersuchungen zum Netzwurkbildungsprozeß in der vorliegenden Arbeit das Stilbazoliumsalz 2-(4-Dimethylamino-styryl)-pyridiniummethyliodid (DASPI) sowie Chinaldinblau (QB) ausgewählt, deren viskositätsabhängige Fluoreszenz mit einem TICT-Mechanismus erklärt werden kann [133].

Beide Sonden benötigen für die Reaktion im angeregten Zustand ein unterschiedliches Reaktionsvolumen. Während das bei dem Stilbazoliumsals benötigte Reaktionsvolumen durch einen Zylinder beschreibbar ist, wird zur Isomerisierung von Chinaldinblau ein kegelförmiges Reaktionsvolumen benötigt [133].

Eine weitere Möglichkeit zur Verfolgung von Netzwerkbildungsprozessen stellen dielektrische Messungen dar [106, 172-174]. Die aus dielektrischen Messungen erhaltenen Informationen über die Leitfähigkeit und die dielektrische Relaxationszeit zeigen eine unterschiedliche Viskositätsabhängigkeit [175].

Der mit der Abnahme des spezifischen Volumens während des Netzwerkbildungsprozesses verbundene Schwund wird mit Hilfe von Schwindungsmessungen registriert [176-178]. Dabei wird die auftretende Schwindung aus der Zunahme der Dichte während der Netzwerkbildung nach Gl. 1 berechnet. Die Dichte ist aus Auftriebsmessungen in Silikonöl, welches auf die Reaktionstemperatur thermostatiert ist, zugänglich [176].

$$\text{Schwindung} = \frac{(1/\rho_0 - 1/\rho_t)}{1/\rho_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

ρ_0 = Dichte des nicht vernetzten Materials

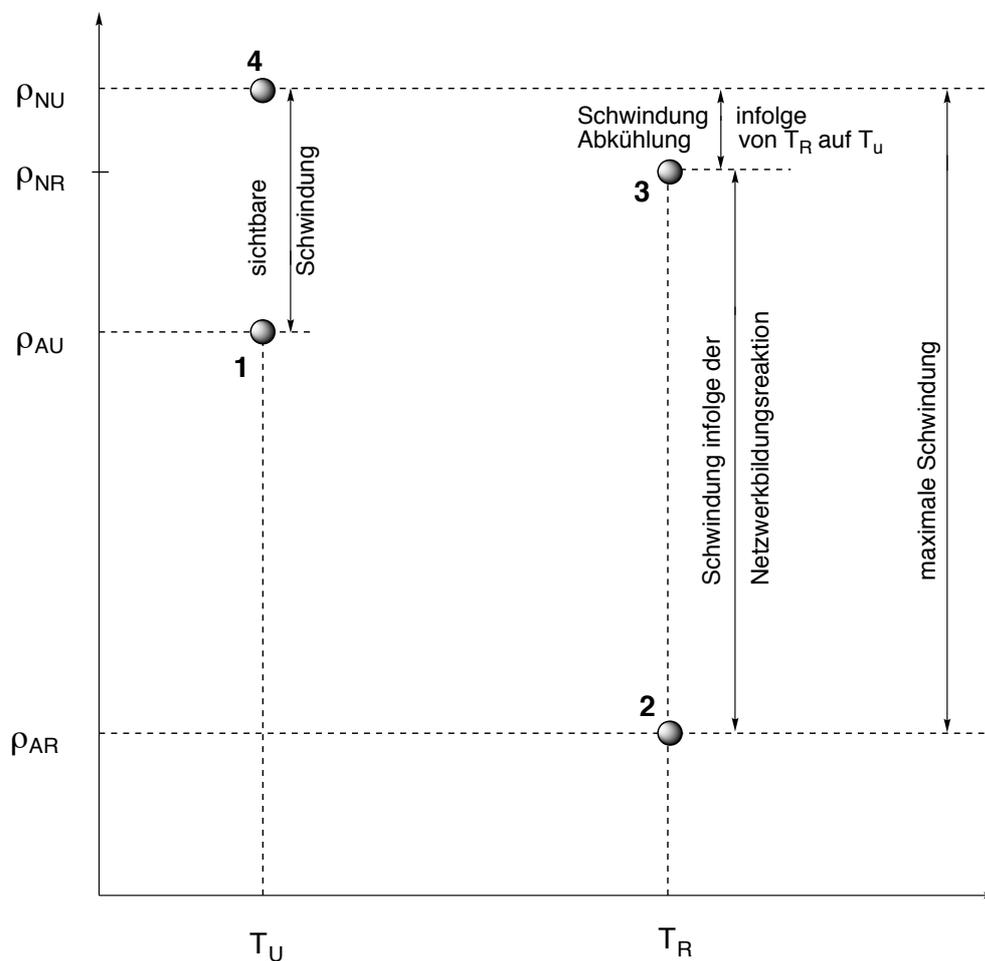
ρ_t = Dichte des Materials zur Zeit t

Neben der Schwindung während der Netzwerkbildung ist zusätzlich die Dichteänderung infolge der Abkühlung des Materials von der Reaktionstemperatur auf die Umgebungstemperatur zu berücksichtigen. Diese Volumenänderung kann z.B. mittels der Thermomechanischen Analyse (TMA) quantifiziert werden (Gl. 2) [176].

$$\rho_{T_{\text{Umgebung}}} = \frac{\rho_{T_c}}{1 + 3\alpha \cdot (T_{\text{Umgebung}} - T_c)} \quad (2)$$

Einen Überblick über die Änderung der Dichte infolge eines Netzwerkbildungsprozesses gibt Schema 5. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches von der Umgebungstemperatur (T_U) auf die Reaktionstemperatur (T_R), bei der das Netzwerk gebildet wird, erfolgt eine Abnahme der Dichte des Ausgangsmaterials (ρ_{AU}), wobei die Dichte des erwärmten Ausgangsmaterials mit ρ_{AR} bezeichnet wird. Als Folge der Netzwerkbildungsreaktionen erhöht sich die Dichte der Reaktionsmasse bei der Reaktionstemperatur T_R . Diese höhere Dichte wird im Schema 5 mit

ρ_{NR} bezeichnet. In vielen Anwendungen wird eine im Vergleich zur Umgebungstemperatur höhere Reaktionstemperatur gewählt, so daß ein weiterer Anstieg der Dichte auf den Wert ρ_{NU} durch die Abkühlung auf die Umgebungstemperatur beobachtet wird. Der Maximalwert der Schwindung setzt sich somit summarisch aus dem auf die Netzwerkbildungsreaktionen zurückzuführenden Dichteanstieg und der Erhöhung der Dichte des vernetzten Materials infolge dessen Abkühlung auf die im Vergleich zur Reaktionstemperatur niedrigere Umgebungstemperatur. Wird bei diesem Abkühlungsprozeß der Glasübergang durchschritten, so kann zusätzlich zwischen der Dichtezunahme im viskoelastischen Bereich und im Glas unterschieden werden [176].



Schema 5: Änderung der Dichte ρ des Ausgangsmaterials (ρ_A) und des vernetzten Materials (ρ_N) infolge Temperaturänderungen und Netzwerkbildungsreaktionen, wobei die Reaktionstemperatur (T_R) höher ist als die Umgebungstemperatur (T_U) des Ausgangsmaterials und des vernetzten Materials (ρ_{AU} = Dichte des nicht reagierten Ausgangsgemisches bei Umgebungstemperatur (**1**); ρ_{AR} = Dichte des nicht reagierten Ausgangsgemisches bei der Reaktionstemperatur (**2**); ρ_{NR} = Dichte des Netzwerkes bei der Reaktionstemperatur (**3**); ρ_{NU} = Dichte des Netzwerkes bei Umgebungstemperatur (**4**) [176].

Eine zur schnellen Bestimmung des Gelpunktes in thermisch vernetzenden Systemen eingesetzte Methode wurde von Gough und Smith ^[179] entwickelt. Bei dieser Methode rührt ein Stab aus Glas oder Holz mit konstanter Geschwindigkeit in dem thermostatierten zu vernetzenden Material. Aufgrund der starken Erhöhung der Viskosität des Materials als Folge der Netzwerkbildungsreaktionen “zieht sich ein Teil der Reaktionsmasse an dem dünnen Stab hoch” oder führt zu einem Abbruch der Drehbewegung des Stabes. Die ermittelte Zeit wird als Gelzeit (t_{gel}) angesehen und ist der Bruttonetzwerkbildungsgeschwindigkeit (k) umgekehrt proportional (Gl.3).

$$k \sim \frac{1}{t_{\text{gel}}} \quad (3)$$

2.1.3. Modelle zur theoretischen Beschreibung von Netzwerkbildungsprozessen

In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Netzwerkbildung diskutiert, wobei alle Modelle die Veränderungen im vernetzenden Reaktionssystem als Funktion der Zeit oder des Umsatzes an funktionellen Gruppen beschreiben. Dabei sind die Kenntnisse der Ausgangszusammensetzung des zu vernetzenden Systems, der Funktionalität der Monomeren, des Reaktionsmechanismus, des Verhältnisses der funktionellen Gruppen und deren Reaktivität in Form der Geschwindigkeitskonstanten eine unabdingbare Voraussetzung für die Anwendung der Modelle zur theoretischen Beschreibung der Netzwerkbildungsprozesse. Prinzipiell können die unterschiedlichen Modelle auf zwei Hauptgruppen reduziert werden: die anschaulichen Modelle, die nicht in direktem Zusammenhang mit den räumlichen Verhältnissen während der Netzwerkbildung stehen, und die Simulation des Netzwerkaufbaus im n-dimensionalen Raum ^[34]. Zu den anschaulichen Modellen zählen sowohl die statistischen als auch die kinetischen Methoden. Aus einer anderen Sicht können die Verzweigungstheorie und die Percolationstheorie als Gleichgewichtstheorien betrachtet werden, aus denen strukturelle Informationen über die Vergelung zugänglich sind. Das kinetische Modell gestattet hingegen Aussagen zur Aggregation und zur Vergelung, die beide reale Vergelungsprozesse beeinflussen ^[33].

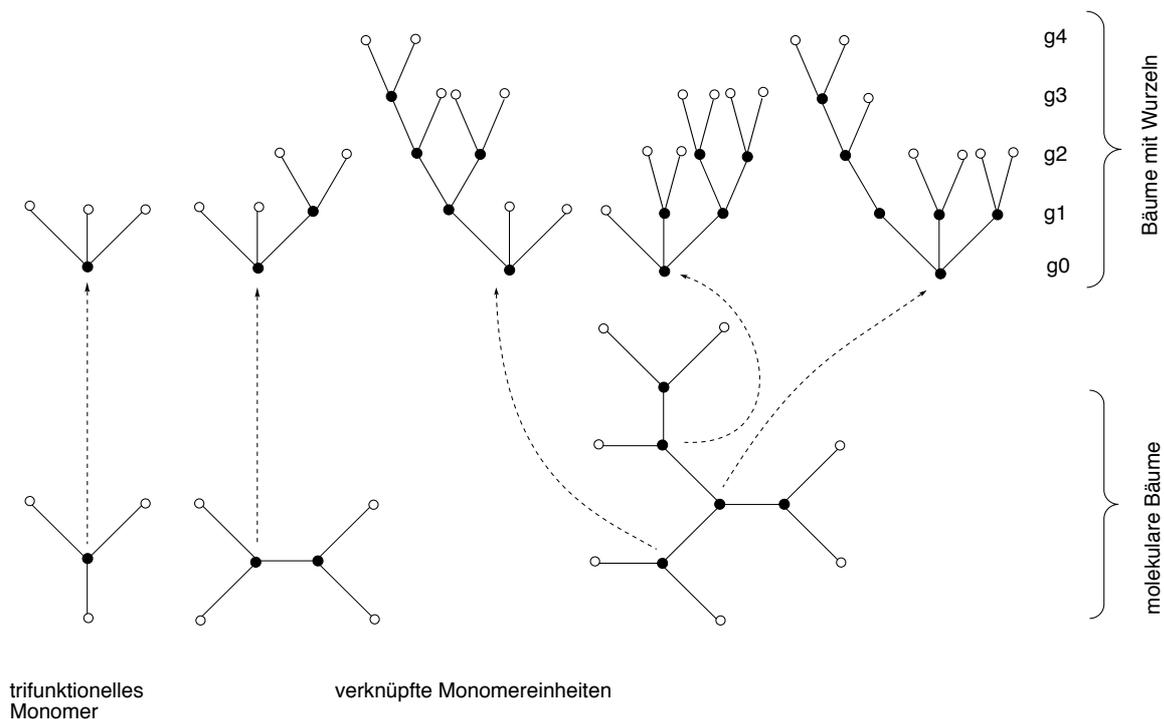
Die statistischen Methoden haben ihren Ursprung in dem Verzweigungsmodell von Carothers, Flory und Stockmayer ^[180-186]. Das von Carothers ^[180, 181] vorgeschlagene, von Flory ^[182-184] quantifizierte und von Stockmayer ^[185, 186] weiter vervollkommnete Modell stellt eine drastische Vereinfachung der realen Verhältnisse dar. Diese Theorie basiert auf der

Annahme, daß zwischen zwei Monomeren zufällig eine Bindung gebildet wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle funktionellen Gruppen des gleichen Typs die gleiche Reaktivität besitzen. Die Bildung cyclischer Strukturen, ausgeschlossene Volumeneffekte und sterische Behinderungen werden vernachlässigt. Weiterführende Arbeiten berücksichtigen jedoch auch eine unterschiedliche Reaktivität von funktionellen Gruppen^[187] und Substituenteneinflüsse auf den Netzbildungsprozeß^[188].

Die Theorie der Verzweigungen, auch als Baummodell oder als Kaskadentheorie bezeichnet, stellt eine Modifizierung des Verzweigungsmodells von Carothers, Flory und Stockmayer dar^[189-191]. Der Terminus Kaskadentheorie leitet sich aus der Verwendung der

Kaskadensubstitution für die Entstehung der baumartigen Gebilde ab^[34]. Bei dem Baummodell werden die Monomere und die daraus gebildeten Moleküle auf einfache Weise graphisch dargestellt (Schema 6).

Die Monomereinheiten werden durch Knoten dargestellt, von denen verschiedene Zweige ausgehen, deren Anzahl der Zahl der reaktionsfähigen funktionellen Gruppen der Monomeren entspricht. Die im Reaktionsgemisch bei einem bestimmten Umsatz gebildeten verzweigten Moleküle werden als "molekulare Bäume" dargestellt (Schema 6). Diese "molekularen Bäume" werden in Bäume mit einer Wurzel umgeformt, indem jeder Knoten, d.h. jeder Monomerbaustein, mit gleicher Wahrscheinlichkeit als Wurzel für den jeweiligen Baum ausgewählt wird. Die Wurzel stellt die nullte Generation dar und alle an die Wurzel kovalent gebundenen Monomereinheiten die erste, zweite, dritte usw. Generation in bezug auf die jeweilige Wurzel (Schema 6). Dabei repräsentiert die Verteilung der Verzweigungen die Verteilung der Monomereinheiten in dem vernetzenden Reaktionssystem. Die Umwandlung der "molekularen Bäume" in "Bäume mit Wurzeln" ist eine Voraussetzung für anschließende Wahrscheinlichkeitsrechnungen zur theoretischen Berechnung des Gelpunktes^[34]. Statistische Theorien werden sowohl zur Beschreibung von Netzbildungsprozessen nach einem Kettenmechanismus^[192] als auch nach einem Stufenmechanismus^[69, 77, 115, 193, 194] entwickelt.

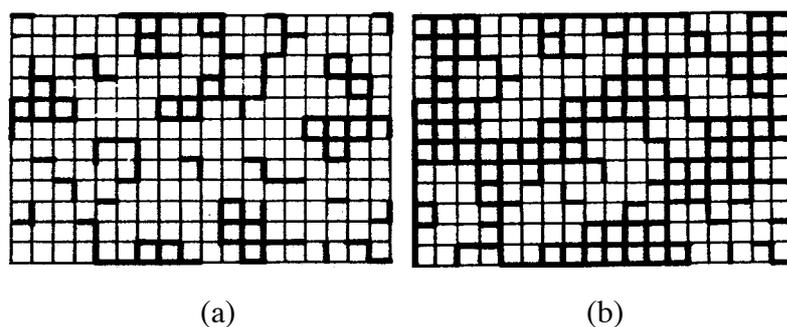


Schema 6: Umwandlung von “molekularen Bäumen”, die Monomere und über kovalente Bindungen verknüpfte Monomereinheiten repräsentieren, in “Bäume mit Wurzeln” als Grundlage für eine statistische Auswertung im Rahmen der Theorie der Verzweigungen (Baummodell, Kaskadentheorie), wobei g die Generation der kovalent an die Wurzel gebundenen Monomereinheiten darstellt (● steht für die Monomereinheit und ○ für die nicht umgesetzten funktionellen Gruppen) [34].

In neueren Arbeiten wird eine Kombination von kinetischen und statistischen Methoden zur theoretischen Beschreibung des kritischen Phänomens der Vergelung eingesetzt [195-198], wobei die Methode der Clusterannäherung oder die Methode der Fragmentannäherung Anwendung findet. Bei der Clusterannäherung werden die kinetisch gebildeten Cluster statistisch kombiniert, wodurch Prägelparameter [195] und Postgelparameter [196] berechnet werden. Die Clusterannäherung ist eine genaue Methode, da die echte Verteilung der Kettenlängen verwendet wird. Sie ist jedoch auf einfache Netzwerkbildungsreaktionen beschränkt, da die genaue Bestimmung der statistischen Parameter sehr aufwendig ist. Bei der Fragmentannäherung werden kinetisch gebildete Fragmente statistisch kombiniert und mit dem Prägelbereich [197] und dem Postgelbereich [198] verglichen. Die Fragmentmethode ist eine Näherungsmethode, da durch die zufällige Verbindung von Fragmenten eine wahrscheinliche Verteilung des Polymerisationsgrades erhalten wird, von der sich die tatsächliche Verteilung unterscheiden kann. Diese Methode wird für komplexe Reaktionsmechanismen bevorzugt.

Während die statistische Verzweigungstheorie (Baummodell, Kaskadentheorie) die zeitliche Ausbildung der Bindungen völlig vernachlässigt, ist das kinetische Modell eng mit den kinetisch kontrollierten chemischen Prozessen während der Netzbildung verbunden [34]. Das kinetische Modell beschreibt den Netzbildungsprozeß mit Hilfe eines kinetischen Differentialgleichungssystems, das den Konzentrationsverlauf eines jeden Monomeren berücksichtigt. Zur Simulation der kinetisch kontrollierten Prozesse werden häufig Monte Carlo Rechenmethoden herangezogen, da diese auf eine Vielzahl von Netzbildungsprozessen anwendbar sind und sich durch eine große Nähe zu den realen Experimenten auszeichnen [199]. Aufgrund der Komplexität der vernetzenden Reaktionssysteme ist das zu lösende mathematische Problem wesentlich komplizierter als beim Baummodell. Darüber hinaus ist das kinetische Modell nicht geeignet, um Aussagen zur Struktur der Moleküle und des Gels zu erhalten [34].

Die Simulation des Netzaufbaus im n -dimensionalen Raum wird auch als Percolationsmodell, Gittermodell oder Modell der zufälligen Bindungsfiltration zu den nächsten Gitternachbarn bezeichnet. Bei diesem Modell sind die Monomereinheiten in einem Gitter positioniert. Die Bindungen zwischen den benachbarten Monomereinheiten werden entweder zufällig oder nach vorgegebenen Regeln gebildet [200-204]. Für die Simulation kann beispielsweise ein zweidimensionales Gitter mit unterschiedlichem Muster (z.B. Quadrate, Dreiecke) ausgewählt werden. Im Schema 7 ist ein Beispiel für eine Bindungsfiltration in einem quadratischen Gitter dargestellt. Die jeweils zwischen zwei Monomeren zufällig gebildeten Bindungen werden im Schema 7 durch kurze Linien dargestellt, während die Monomereinheit nicht abgebildet wird. Dabei existieren vor dem Percolationsbeginn nur relativ kleine Cluster (Schema 7a), während nach dem Percolationsbeginn ein außerordentlich großes Cluster gebildet wird, das die vier Ecken des Gitters miteinander verbindet (Schema 7b). Der Percolationsbeginn entspricht bei diesem Modell dem Gelpunkt [201]. Bei einem dreidimensionalen dynamischen Percolationsgitter stellen die Gitterpunkte die Monomereinheiten dar und die Verbindungen zwischen den Gitterpunkten repräsentieren die Bindungen [203]. Die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer Bindung zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten ist von der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für eine solche Reaktion abhängig. Mit Hilfe der Monte Carlo Simulationstechnik werden der Monomerumsatz, das zahlenmittlere Molekulargewicht, das gewichtsmittlere Molekulargewicht, die Clustergrößenverteilung und die Netzwerkdichten als Funktion der Reaktionszeit berechnet [203]. In diesem Zusammenhang kommt der unterschiedlichen Reaktivität der funktionellen Gruppen sowie der chemischen Reaktionskinetik eine besondere Bedeutung zu [205, 206].



Schema 7: Bindungspercolationssimulation in einem quadratischen Gitter; a) relativ kleine Cluster vor dem Gelpunkt, d.h. vor dem Percolationsbeginn; b) ein außerordentlich großes Cluster verbindet die vier Ecken des Gitters nach dem Gelpunkt, also nach dem Percolationsbeginn [201]

Das Gittermodell berücksichtigt die topologische Grenze der Reaktion, da infolge der Starrheit des Gitters einige funktionelle Gruppen keinen Reaktionspartner finden und somit nicht umgesetzt werden [207].

Die verschiedenen Theorien und deren Weiterentwicklungen sind in der Vielzahl der unterschiedlichen vernetzenden Reaktionssysteme begründet und in der Schwierigkeit der experimentellen Bestimmung der charakteristischen Größen während des Netzbildungsprozesses mit hoher Genauigkeit. Zu den charakteristischen Größen zur Beschreibung von Vernetzungsprozessen gehören die Größe der gebildeten Makromoleküle, die durch den gewichtsmittleren Polymerisationsgrad (\overline{P}_w) und den Radius der gebildeten Makromoleküle (R_s) ausgedrückt wird, die Zahl dieser Makromoleküle (N_s), die Viskosität des Sols (η) und die Elastizität des Gels (E) [200]. Der Polymerisationsgrad drückt die Anzahl der in einer makromolekularen Kette vereinigten Grundbausteine aus. Er ist nicht direkt meßbar, sondern wird prinzipiell aus den experimentell bestimmten Molekulargewichten des Polymeren ($\overline{M}_{\text{Polymer}}$), der Grundbausteine ($M_{\text{Grundbaustein}}$) und der Endgruppen ($M_{\text{Endgruppe}}$) nach Gleichung 4 berechnet. Dabei wird häufig der Beitrag der Endgruppen vernachlässigt [2].

$$\overline{P} = \frac{\overline{M}_{\text{Polymer}} - M_{\text{Endgruppe}}}{M_{\text{Grundbaustein}}} \approx \frac{\overline{M}_{\text{Polymer}}}{M_{\text{Grundbaustein}}} \quad (4)$$

Während niedermolekulare Verbindungen ein definiertes Molekulargewicht besitzen, liegt bei Makromolekülen eine Molekulargewichtsverteilung vor. Je nach der Methode der Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Makromoleküle wird zwischen dem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n), dem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) und dem aus der Lichtstreuung bestimmbareren mittleren Molekulargewicht (M_z) unterschieden. Daraus resultieren unterschiedliche Polymerisationsgrade. Für die Betrachtung von Netzbildungsprozessen

wird das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades (\overline{P}_w) herangezogen (Gleichung 5).

$$\overline{P}_w = \frac{\overline{M}_{w(\text{Polymer})}}{M_{\text{Grundbaustein}}} \quad (5)$$

Das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades steigt bei der Bildung kovalenter Netzwerke bis zum Gelpunkt an. Am Gelpunkt ist ein außerordentlich großes Makromolekül entstanden, welches sich durch das gesamte Reaktionsvolumen hindurchzieht. Für das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades gilt bei Annäherung an den Gelpunkt vom Sol ausgehend:

$$\overline{P}_w \propto \frac{1}{p_c - p} \quad (p \rightarrow p_c^-), \quad (6)$$

wobei p den aktuellen Umsatzgrad und p_c den Umsatzgrad am Gelpunkt darstellen.

Am Gelpunkt hat Gleichung 6 eine Unstetigkeitsstelle. Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen dem Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades und dem Umsatzgrad unter Berücksichtigung des Gelpunktes als kritisches Phänomen wird daher Gleichung 7 eingeführt. Die Konstante γ wird dabei als kritischer Exponent bezeichnet und der Faktor C als asymptotischer Proportionalitätsfaktor. Ein ähnlicher Zusammenhang ist auch für die Annäherung an den Gelpunkt von der entgegengesetzten Seite aus formulierbar.

$$\overline{P}_w = c \cdot (p_c - p)^{-\gamma} \quad (p \rightarrow p_c^-) \quad (7)$$

Die Wahrscheinlichkeit (G), mit der ein Monomer der Funktionalität f zu dem gebildeten Netzwerk gehört, kann nur oberhalb des Gelpunktes ($p > p_c$) diskutiert werden und ist mit Hilfe von Gleichung 8 beschreibbar. Dabei sind β der kritische Exponent und B die Amplitude.

$$G = B \cdot (p - p_c)^\beta \quad (p > p_c) \quad (8)$$

Mit der Größe der Makromoleküle, die aus s Monomeren gebildet werden, nimmt auch deren Radius (R_s) zu. Dieser Zusammenhang ist prinzipiell gültig - sowohl am Gelpunkt als auch in weiter Entfernung davon. Die aus s Monomeren gebildeten Makromoleküle mit sehr hohem Molekulargewicht werden auch als Cluster bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der Gesamtzahl solcher Makromoleküle (N_s) und der Zahl der Monomeren (s), aus denen diese Makromoleküle gebildet werden, kann am Gelpunkt ($p = p_c$) mit Hilfe von Gleichung 9 beschrieben werden. In Gleichung 9 ist τ der kritische Exponent. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die gebildeten Makromoleküle zwar ein außerordentlich hohes, aber nicht

unendlich hohes Molekulargewicht besitzen.

$$N_s = s^{-\tau} \quad (s \rightarrow \infty) \quad (9)$$

Der Clusterradius (ξ) zeigt ebenfalls am Gelpunkt eine Unstetigkeitsstelle (Gleichung 10). Der kritische Exponent wird in diesem Zusammenhang als ν bezeichnet. Das Quadrat des Clusterradius ist als Quadrat des sogenannten z-Mittels des Gyrationradius definiert (Gleichung 11), welches aus Lichtstreuungen zugänglich ist [208].

$$\xi = \xi_0 \cdot (p_c - p)^{-\nu} \quad (p = p_c) \quad (10)$$

$$\xi^2 \equiv \langle R_s^2 \rangle_z \quad (11)$$

Der Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Umsatz unterhalb des Gelpunktes wird mit Gleichung 12 beschrieben und der Zusammenhang zwischen der Elastizität und dem Umsatz oberhalb des Gelpunktes mit Hilfe von Gleichung 13.

$$\eta \propto (p_c - p)^{-k_{\text{crit}}} \quad (p \rightarrow p_c^-) \quad (12)$$

$$E \propto (p - p_c)^{t_{\text{crit}}} \quad (p \rightarrow p_c^+) \quad (13)$$

Die kritischen Exponenten werden in den Gleichungen 12 und 13 mit k_{crit} und t_{crit} bezeichnet. Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichungen ist jedoch auf eine Frequenz von Null beschränkt. Bei oszillatorischen Bewegungen sind beide Größen vom Produkt der Oszillatorfrequenz und einer charakteristischen Zeit abhängig, von der eine Divergenz am Gelpunkt angenommen wird, über die jedoch sehr wenig bekannt ist [200].

Außer den hier vorgestellten kritischen Exponenten zur Beschreibung des Phänomens der Vergelung werden in der Literatur weitere kritische Exponenten diskutiert. Diese sollen jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden. Ein Vergleich der unter Verwendung verschiedener Theorien ermittelten kritischen Exponenten zeigt in vielen Fällen bedeutende Unterschiede, die zum Teil auf experimentelle Schwierigkeiten zurückgeführt werden [200]. Daher existiert bis heute keine Theorie, die das kritische Phänomen der Vergelung für eine Vielzahl von vernetzenden Reaktionssystemen umfassend und zufriedenstellend beschreibt. Auch nach der Vergelung führen die ablaufenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse zu einer Änderung der Struktur des gebildeten Netzwerkes und dessen Eigenschaften. Es ist daher zweckmäßig, den Netzwerkbildungsprozeß solange fortzuführen, bis sich die Struktur und die Eigenschaften des gebildeten Netzwerkes unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr meßbar ändern. Auf diese Weise wurden auch die in der

vorliegenden Arbeit untersuchten polymeren Netzwerke synthetisiert. Eine andere Möglichkeit besteht in der Erzielung eines möglichst vollständigen Umsatzes an funktionellen Gruppen der Ausgangsmonomeren durch Änderung der Reaktionsbedingungen, z. B. Erhöhung der Reaktionstemperatur. Diese Methode wird oft zur Synthese von polymeren Netzwerken aus weniger reaktiven Monomeren oder Oligomeren angewandt, bei deren Bildung der Glaszustand durchschritten wird [209, 210]. Bei einer Erhöhung der Temperatur während der Netzbildung ist jedoch zu beachten, daß dies zur Überschreitung der Aktivierungsschwelle für zusätzliche Reaktionen führen kann, welche bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur nicht ablaufen oder nur von untergeordneter Bedeutung sind. Im Ergebnis dessen kann sich die Struktur der gebildeten Netzwerke und damit deren Eigenschaften ändern. Strukturuntersuchungen an den gebildeten Netzwerken sind neben Untersuchungen zum Netzbildungsprozeß von erheblichem technologischen Interesse, da die Struktur in entscheidendem Maße das Eigenschaftsprofil der vernetzten Polymere und damit die Anwendungsmöglichkeiten bestimmt.

2.2. Netzwerkstruktur

In polymeren Netzwerken werden die einzelnen Netzwerkketten durch chemische und/oder physikalische Bindungen zusammengehalten. Bei einer Vielzahl von Netzwerken sind kovalente Bindungen vorherrschend aber auch andere Bindungstypen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Bindungen und koordinative Bindungen unter Beteiligung von Metallen können an der Netzbildung beteiligt sein [2, 211]. Die folgenden Ausführungen konzentrieren sich ausschließlich auf die Bindungen, welche die Struktur der in dieser Arbeit untersuchten duromeren Netzwerke maßgeblich beeinflussen. Neben chemischen Bindungen sind auch physikalische Phänomene wie Kettenverhakungen und Verschlaufungen oder ein gegenseitiges Durchdringen zweier Netzwerke oder eines vernetzten Polymeren und einer nicht vernetzten Matrix von großer Bedeutung für die Netzwerkstruktur. In diesem Zusammenhang sind auch die freien Kettenenden zu nennen, die zwar an das Netzwerk gebunden aber nicht vollständig eingebaut sind [2].

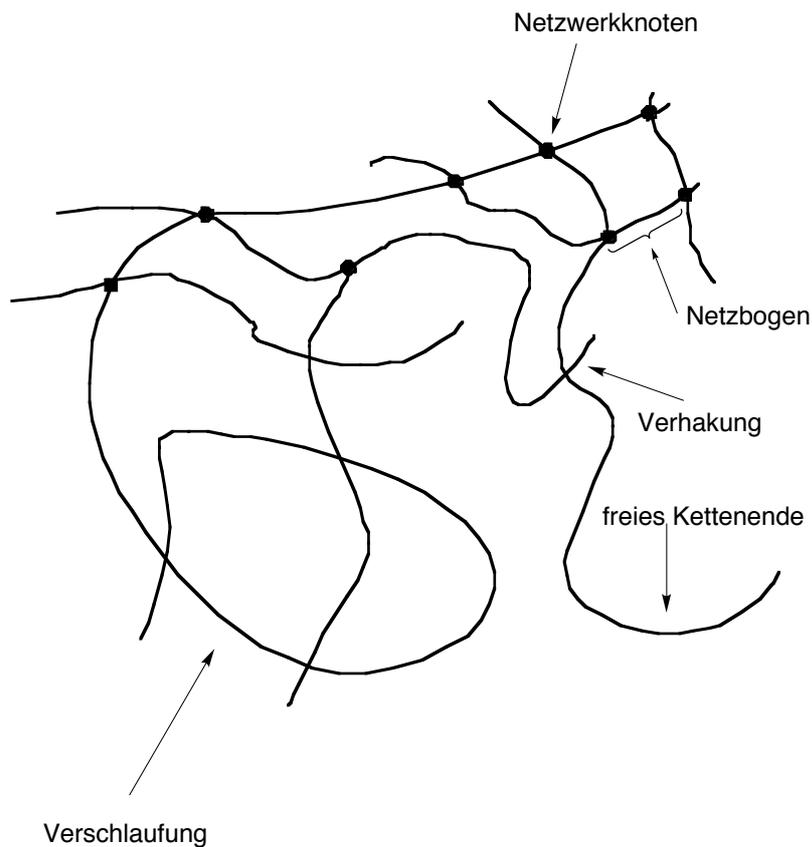
Für die in dieser Arbeit betrachteten polymeren Netzwerke sind kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen dominant. Kettenverhakungen oder Verschlaufungen sollten bei den Netzwerken, die längere aliphatische Ketten enthalten, ebenfalls nicht unbeachtet bleiben. Freie Kettenenden, die eine große Rolle bei den Elastomernetzwerken spielen, können auch bei hochvernetzten Systemen infolge unvollständig ablaufender chemischer Reaktionen auftreten.

2.2.1. Chemische Struktur

Die chemische Struktur der Netzwerke wird maßgeblich durch die Struktur der Ausgangsmonomere, die zur Netzwerkbildung eingesetzt wurden, und durch die Art und die Anzahl der während der Netzwerkbildungsreaktionen gebildeten chemischen und physikalischen Bindungen bestimmt. Die chemische Struktur der Netzwerke ist charakterisiert durch die chemische Struktur und das Molekulargewicht (M_c) der Netzbögen sowie dessen Verteilung ($w(M_c)$) und die chemische Struktur und die Funktionalität (f) der Netzwerkknoten. Dabei werden die Kettensegmente zwischen zwei Vernetzungsstellen als Netzbogen bezeichnet und die Vernetzungsstelle selbst als Netzwerkknoten. Aus dem Netzbogenabstand (M_c) ist die Netzwerkdichte (v) zugänglich (Gl. 14), wenn die Dichte des Materials (ρ) bekannt ist oder zusätzlich bestimmt worden ist. Bei der Betrachtung der Funktionalität der Netzwerkknoten ist zwischen der chemischen und der geometrischen Funktionalität der Netzwerkknoten zu unterscheiden^[28]. Die chemische Funktionalität der Netzwerkknoten beinhaltet die mittlere Zahl der elastisch aktiven Netzwerkketten, die mit einem Netzwerkknoten verbunden sind. Die geometrische Funktionalität repräsentiert die Zahl der Vernetzungsstellen, die in unmittelbarer Nachbarschaft zu dem betrachteten Netzwerkknoten stehen. Eine andere Möglichkeit der Beschreibung besteht in der Einführung eines sogenannten Verbindungsfaktors x^2 (Gleichung 15), der als das Verhältnis des Quadrates des Abstandes zwischen den Enden der elastischen Ketten ($\langle r_i^2 \rangle$) und des Quadrates des mittleren Abstandes zwischen zwei Vernetzungsstellen ($\langle d^2 \rangle$), die nächste Nachbarn darstellen, definiert ist^[212]. Verbinden diese elastischen Ketten ausschließlich Netzwerkknoten, die erste Nachbarn darstellen, so ist $x^2 = 1$ ^[28].

$$v = \frac{\rho_{\text{Material}}}{M_c} \quad (14)$$

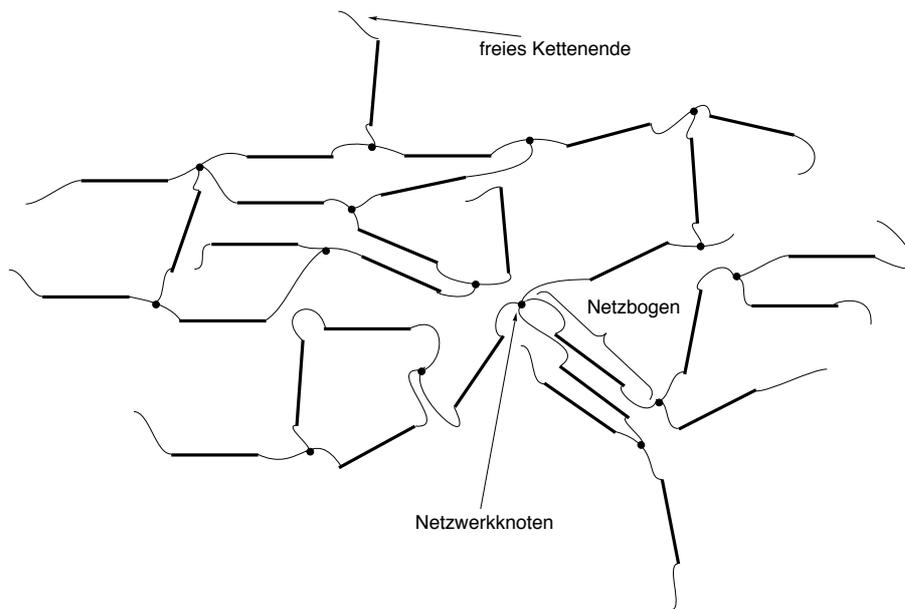
$$x^2 = \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle d^2 \rangle} \quad (15)$$



Schema 8: Schematische Struktur eines ungeordneten polymeren Netzwerkes

Neben den Ketten, die vollständig in das Netzwerk eingebaut sind, sind auch sogenannte freie Kettenenden zu berücksichtigen, die aufgrund unvollständig ablaufender chemischer Reaktionen lediglich an das Netzwerk angebunden sind. Schema 8 veranschaulicht wesentliche, die chemische Struktur der ungeordneten Netzwerke beschreibende Strukturelemente. Dabei müssen nicht alle im Schema 8 aufgeführten Strukturelemente gleichzeitig vorhanden sein. Besonders das Auftreten von freien Kettenenden und von physikalischen Verhakungen und Verschlaufungen ist stark von der chemischen Struktur der Ausgangsmoleküle und der Struktur der gebildeten Polymerketten abhängig.

Bei polymeren Netzwerken mit einer Ordnungsstruktur ist zusätzlich die Ausbildung dieser Ordnungsstruktur zu berücksichtigen (Schema 9). Eine Systematisierung der verschiedenen polymeren Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur zeigt eine Vielzahl unterschiedlicher Typen, die stark von der Lokalisierung des steifen Mesogens in dem Netzwerk abhängig sind ^[31].



Schema 9: Schematische Struktur eines geordneten polymeren Netzwerkes

Die in dieser Arbeit untersuchten geordneten Netzwerke enthalten neben dem steifen Mesogen kurze aliphatische Ketten, welche die steifen mesogenen Gruppen miteinander verknüpfen (Schema 9). Dabei sind die steifen Mesogene entscheidend an der Ausbildung der Ordnungsstruktur beteiligt. Aufgrund der hohen Steifigkeit der Ketten sollten Verhakungen und Verschlaufungen bei diesen Netzwerken nicht zu finden sein. Alle anderen charakteristischen Größen für polymere Netzwerke wie das Molekulargewicht der Netzbögen (M_c) sowie dessen Verteilung ($w(M_c)$) und die chemische Struktur und Funktionalität (f) der Netzwerkknnoten sowie der Anteil an freien Kettenenden sollten neben der Ordnungsstruktur auch für geordnete Netzwerke von Bedeutung sein.

2.2.2. Methoden zur Charakterisierung der Netzwerkstruktur

Aufgrund der Unlöslichkeit der polymeren Netzwerke sind die Methoden zur Ermittlung ihrer Struktur stark begrenzt. Selbstverständlich sind alle im Kapitel 2.1.2 diskutierten Methoden zur Verfolgung von Netzwerkbildungsprozessen, die nicht die Löslichkeit des zu untersuchenden Materials voraussetzen, auch zur Untersuchung der Netzwerke geeignet. Darüber hinaus finden elastometrische Methoden, Quellungsuntersuchungen, Streumethoden (z. B. Neutronenstreuung, Lichtstreuung, Röntgenstreuung), aber auch Beweglichkeitsuntersuchungen an Sonden in dem vernetzten Polymeren (z.B. Fluoreszenzsonden, Spinsonden und ortho

Positronen) Anwendung [28, 29, 213-218]. Das Arbeitsprinzip der Fluoreszenzsonden ist im Schema 4 dargestellt und wurde bereits im Kapitel 2.1.2 näher erläutert. Spinsonden werden mittels ESR Spektroskopie detektiert [219-223]. Positronen sind positiv geladene kleine Elementarteilchen, welche in ihrer Größe mit Elektronen vergleichbar sind. Als Positronenquelle dient $^{22}\text{NaCl}$. Positronen existieren in zwei Spinzuständen, dem spinerlaubten para-Positron mit einer Lebensdauer von etwa 0,125 ns und dem spinverbotenen ortho-Positron mit einer Lebensdauer von Zehnteln von Nanosekunden. Dabei wird die Lebensdauer des ortho-Positrons gemessen, die durch die umgebende Matrix beeinflusst wird [218].

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der elastometrischen Methoden, der Quellung und der Streumethoden zur Netzwerkcharakterisierung ist die Gültigkeit der Theorie der Kautschukelastizität, auch als Entropieelastizität bezeichnet, bei dem zu untersuchenden Material. Diese Theorie beinhaltet phänomenologisch die Fähigkeit des Materials zur reversiblen Deformation bei der Einwirkung einer Kraft [224]. Für eine Vielzahl amorpher Netzwerke ist diese Bedingung erfüllt [28, 29, 213]. Hochvernetzte amorphe Polymere hingegen können durch Erhöhung der Temperatur etwa 40 K über die Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Produktes (T_g^∞) in den kautschukelastischen Zustand überführt werden [215, 225, 226].

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes zwischen den Netzbögen stellen Quellungsuntersuchungen dar [28, 213]. Bei Quellungsexperimenten nimmt ein vernetztes Polymeres solange Lösungsmittelmoleküle auf, bis das Quellungsgleichgewicht erreicht ist. Dabei werden die Ketten des vernetzten Polymeren durch die Wechselwirkungen mit dem aufgenommenen Lösungsmittel deformiert, wodurch sich das Volumen des Materials unter Beibehaltung der äußeren Form vergrößert. Die infolge der Quellung des vernetzten Materials aufgenommene Lösungsmittelmenge wird experimentell bestimmt und dient der Berechnung des Quellungsgrades Q (Gleichung 16).

$$Q = \frac{V_{\text{NW}_{\text{ungequollen}}} + V_{\text{Quellmittel}}}{V_{\text{NW}_{\text{ungequollen}}}} \quad (16)$$

Das als Quellmittel ausgewählte Lösungsmittel sollte eine optimale Mischbarkeit mit dem zu untersuchenden Material besitzen. Zur Abschätzung der Mischbarkeit der beiden Komponenten kann der Löslichkeitsparameter nach Hildebrandt (δ) [227] bzw. nach Hansen (δ_h) [228, 229] herangezogen werden. Ist der Löslichkeitsparameter nicht bekannt, kann als alternative Möglichkeit der Löslichkeitsparameter nach der Inkrementmethode von Small unter Einbeziehung der Dichte, der Kohäsionsenergie, der Molvolumina der Inkremente und des Molekulargewichtes abgeschätzt werden [230]. Die Löslichkeitsparameter des Quellmittels und

des Polymeren sollten bei Quellungsmessungen für beide Komponenten annähernd gleich sein. Quellungsuntersuchungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Netzbögen basieren auf grundlegenden Arbeiten von Flory und Rehner zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen Netzwerkstruktur und Quellungsgrad unter Anwendung der Gesetze der statistischen Thermodynamik [231, 232]. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, daß der in Auswertung der experimentellen Daten berechnete Netzbogenabstand unterschiedlich ist, je nachdem welches Modell zur Beschreibung des Netzwerkes (siehe Kapitel 2.2.3) zugrunde gelegt wurde [2, 233]. Umfangreiche Quellunguntersuchungen an vernetztem Kautschuk, Styren-Divinylbenzen-Netzwerken und Polydimethylsiloxan-Netzwerken sind aus der Literatur bekannt [213, 234, 235]. Mit wesentlich geringerem Erfolg wurden Quellunguntersuchungen an hochvernetzten Polymeren durchgeführt, da diese aufgrund der kurzen Abstände zwischen zwei Vernetzungsstellen nur schwach quellen [214, 236, 237]. In echten kautschukelastischen Materialien sind die Netzwerkketten aus 50 bis 100 Struktureinheiten aufgebaut, die wenigstens 100 frei rotierbare Bindungen enthalten [238]. Für Netzwerke aus einem Bisphenol-A-Epoxidharz und einem Phenolharz wurde aus Quellungsexperimenten bzw. aus Messungen der elastischen Moduli im gummielastischen Temperaturbereich ein Netzbogenabstand von 1000 g/mol bestimmt. Dieser Netzbogenabstand entspricht ca. 3 Struktureinheiten, die nur etwa 20 frei rotierbare Bindungen enthalten [237].

Wesentlich komplizierter sind Quellunguntersuchungen an Netzwerken mit einer Ordnungsstruktur [6]. Im Fall der Quellung von nematischen Elastomernetzwerken setzt sich die freie Energie als Summe aus drei Beiträgen, der freien Energie der Mischung, der elastischen freien Energie und dem nematischen Anteil der freien Energie, zusammen. Untersuchungen zum Quellverhalten isotroper Elastomere in einem thermotrop nematischen Lösungsmittel [239, 240] und nematischer Elastomere in isotropen Lösungsmitteln [241-243] sind aus der Literatur bekannt. Die gefundenen Zusammenhänge sind jedoch sehr komplexer Natur [6].

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung des Molekulargewichtes zwischen den Netzbögen basiert auf der experimentellen Bestimmung der Elastizitätsmoduli. Der Elastizitätsmodul im Gleichgewicht wird durch die chemischen Vernetzungsstellen und durch die physikalische Vernetzung sowie durch freie Kettenenden beeinflusst. In hochvernetzten Systemen ist jedoch der Anteil der freien Kettenenden gering. Zu den experimentell zugänglichen Elastizitätsmoduli gehören der Schermodul (G), der Kompressionsmodul (K) und der Longitudinalmodul (M). Diese in engem Zusammenhang miteinander stehenden Moduli (Gleichung 17) werden bevorzugt unter Verwendung gequollener Netzwerke experimentell bestimmt [213].

$$M = K + \frac{4}{3} G \quad (17)$$

Bei hochvernetzten Polymeren, die aufgrund der kurzen Abstände zwischen den Vernetzungsstellen nur wenig quellbar sind, werden die Moduli oberhalb der Glasübergangstemperatur (z.B. $T_g^\infty + 40^\circ\text{C}$) bestimmt, da hier das Netzwerk im kautschukelastischen Zustand ist [215, 225].

Der Gleichgewichtsschermodul kann beispielsweise mittels Torsionspendel experimentell bestimmt werden [244]. Dazu wird die freie gedämpfte Torsionsschwingung des vernetzten Prüfkörpers bei einer bestimmten Frequenz (z.B. 1 Hz) als Funktion der Temperatur gemessen.

Bei Gültigkeit der Kautschukelastizitätstheorie kann die uniaxiale Deformation eines idealen Elastomers durch Gleichung 18 beschrieben werden. In Gleichung 18 sind σ die Spannung und G_∞ der Gleichgewichtsschermodul. Für λ gilt: $\lambda = 1 + \varepsilon$, wobei ε die relative Elongation ist. Gleichung 18 bringt zum Ausdruck, daß die Dehnung nicht proportional zum Zug ist, was als Nichthook'sches Verhalten bezeichnet wird [24].

$$\sigma = G_\infty \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (18)$$

Uniaxiale Zug-Dehnungs-Messungen werden an genormten Prüfkörpern im trockenen oder im gequollenen Zustand durchgeführt. Der Prüfkörper wird mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt und die Zugspannung (σ) als Funktion der Zeit, des Verstreckungsverhältnisses ($\lambda = L/L_0$) oder der Dehnung ($\varepsilon = (L-L_0)/L_0$) gemessen. Dabei ist L die aktuelle Länge während der Messung und L_0 die ursprüngliche Länge des Prüfkörpers vor dem Zugversuch. Die Zuggeschwindigkeit beträgt nach DIN/ISO 50 mm/min. Im Ergebnis des Zugversuchs wird der Elastizitätsmodul (G) bestimmt, aus dem mit Hilfe der Kautschukelastizitätstheorie Netzwerkparameter bestimmbar sind [2, 177, 235].

Aus der Zugspannung (σ) und dem bestimmten Verstreckungsverhältniss ($\lambda = L/L_0$) kann unter Verwendung von Gleichung 19 die Zahl der aktiven Netzwerkketten, die auch als Netzwerkdicke (ν) bezeichnet wird, bestimmt werden. Das als Dehnungsfaktor bekannte Verhältnis $\overline{r_1^2} / \overline{r_0^2}$ wird hierbei gleich eins gesetzt. Die Größe $\overline{r_0^2}$ stellt das mittlere Quadrat des Abstandes der isotropen freien Kettenenden im Raum dar und die Größe $\overline{r_1^2}$ das mittlere Quadrat des Abstandes der isotropen nicht beanspruchten Kettenenden im Netzwerk. Beide

Größen, $\overline{r_0^2}$ und $\overline{r_i^2}$ repräsentieren somit die gleiche Kette im nichtvernetzten Polymer und im Netzwerk [24]. Die Konstante A, häufig als Mikrostrukturfaktor und in neueren Arbeiten als Frontfaktor bezeichnet, steht in Beziehung zur Funktionalität der Netzwerkknoten (f), (Gleichung 20) [245, 246]. Weiterhin sind R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde.

$$\sigma = \nu RT A \frac{\overline{r_i^2}}{\overline{r_0^2}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (19)$$

$$A = (f - 2) / f \quad (20)$$

Mit Gleichung 14 ist der Zusammenhang zwischen der Netzwerkdichte (ν) und dem mittleren Netzbogenabstand ($\overline{M_c}$) gegeben. Die Zugspannung steht in einem unmittelbaren Zusammenhang zur Netzwerkdichte (Gleichung 19) und damit auch zum mittleren Netzbogenabstand. Damit ergibt sich der in Gleichung 21 angegebene Zusammenhang zwischen dem Anteil des Schermoduls (G_c), der durch die chemische Vernetzung beeinflusst wird, und dem Netzbogenabstand ($\overline{M_c}$). In Gleichung 21 ist ρ die makroskopische Dichte des Materials [245]. Alle anderen Größen wurden bereits anhand von Gleichung 19 erläutert.

$$G_c = A \frac{\overline{r_i^2}}{\overline{r_0^2}} \rho \frac{RT}{\overline{M_c}} \quad (21)$$

Zu den Methoden der uniaxialen Deformation gehört neben der uniaxialen Streckung oder Dehnung (z.B. Zugversuch) auch die uniaxiale Kompression. Bei der uniaxialen Kompression wird der Prüfkörper mit Hilfe einer konstanten Kraft deformiert und die resultierende Änderung der Höhe des Prüfkörpers während der Deformation gemessen. Die Spannung (σ) ergibt sich in diesem Fall aus der eingesetzten Kompressionskraft (F), die auf die Fläche (A_0) des Prüfkörpers wirkt, und der Deformation des Prüfkörpers (λ) infolge der Krafteinwirkung (Gleichung 22). Die Deformation des Prüfkörpers (λ) ist in Gleichung 23 gegeben. Sie ergibt sich aus der gemessenen Prüfkörperhöhe vor der Krafteinwirkung (h_0) und der Änderung der Höhe des Prüfkörpers infolge der Kompression ($h-h_0$). Alle weiteren in Gleichung 22 verwendeten Parameter sind bereits bei der Diskussion der Gleichungen 19 bis 21 erläutert worden.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = A \frac{\overline{r_i^2}}{r_0^2} \rho \frac{RT}{M_c} |\lambda - \lambda^{-2}| \quad (22)$$

$$\lambda = 3 \frac{h - h_0}{h_0} \quad (23)$$

Messungen zur uniaxialen Kompression werden aufgrund der geringen Quellbarkeit der hochvernetzten Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur (z.B. $T_g^\infty + 40^\circ\text{C}$) durchgeführt, da hier ein kautschukelastisches Verhalten diskutiert wird [215, 225]. Die Netzwerkdichte kann beispielsweise über das Molverhältnis der zur Netzwerkbildung eingesetzten Komponenten variiert werden. In diesem Fall sollte die gemessene Spannung vom Anteil an Vernetzer abhängig sein, der zur Netzwerkbildung eingesetzt wurde. Die bei der Untersuchung von Epoxidnetzwerken, welche unter Variation des Vernetzeranteils synthetisiert wurden, mittels uniaxialer Kompression ermittelte Spannung zeigt eine Abhängigkeit von der Netzwerkdichte, die sich bei einem Vergleich mehrerer Arbeiten als sehr widersprüchlich erweist [225, 247-253]. Als Ursache für diese widersprüchlichen Abhängigkeiten werden Unterschiede in der chemischen Netzwerkstruktur infolge der Variation der Vernetzeranteile angesehen [253]. Daher kommt der Untersuchung der chemischen Struktur dieser Netzwerke im Hinblick auf die Diskussion der Netzwerkdichte eine besondere Bedeutung zu.

Der komplexe Young-Modul ($E^* = E' + iE''$), der sich aus einem Speicheranteil (E') und einem Verlustanteil (E'') zusammensetzt, ist mittels DMA (**D**ynamic **M**echanical **A**nalysis) zugänglich. Bei der DMA wird das zu untersuchende Material wiederholt einer mechanischen Beanspruchung unter Verwendung einer bestimmten Frequenz ausgesetzt. Der Speicheranteil (E') ist ein Maß für die elastisch gespeicherte Energie und E'' ist ein Maß für den Energieverlust in Form von Wärme. Die ebenfalls bestimmte Dämpfung ($\tan \delta = E''/E'$) ist der Quotient aus dem Verlustanteil und dem Speicheranteil des komplexen Young-Moduls [24, 254]. Auch an geordneten Netzwerken wurden Untersuchungen zu einer mechanischen Belastung durchgeführt [255]. Der Netzbogenabstand wurde jedoch bei den geordneten schwach vernetzten Elastomeren mittels mechanischer Methoden im ungequollenen Zustand in der isotropen Phase des Netzwerkes bestimmt [256]. Die Ordnungsstruktur der Netzwerke wird mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgenstreuung untersucht [4, 256, 257].

Die Anwendung von Beweglichkeitsuntersuchungen in dem vernetzten Polymeren mittels verschiedener Sonden (z.B. Fluoreszenzsonden, Spinsonden und ortho Positronen) zur Netzwerkcharakterisierung basiert auf der Theorie des Freien Volumens von Williams, Landel

und Ferry [258]. Unter dem Freien Volumen kann man sich allgemein das Volumen in der Polymermatrix vorstellen, welches nicht durch Polymerketten eingenommen wird. Das Freie Volumen ist eng mit den Relaxationsvorgängen in der Polymermatrix verbunden und unterliegt damit ebenfalls ständigen Veränderungen [24]. Nach Gleichung 24 setzt sich das Gesamtvolumen eines polymeren Materials aus der Summe der Teilvolumina zusammen, zu denen das Eigenvolumen der Moleküle (V_0), ihr Schwingungsvolumen (V_s) und das freie Volumen (V_f) gehören. Dabei sind sowohl das Schwingungsvolumen der Moleküle (V_s), welches durch Wärmeschwingungen der einzelnen Atome, Molekülteile oder auch der ganzen Moleküle um ihre Gleichgewichtslage entsteht, und das freie Volumen (V_f), das die noch verbleibenden ebenfalls in Bewegung befindlichen "Hohlräume" beschreibt, von der Temperatur abhängige Größen.

$$V_{\text{gesamt}} = V_0 + V_s + V_f \quad (24)$$

Williams, Landel und Ferry [258] entwickelten ihre Theorie des freien Volumens auf der Basis der freien Volumentheorie von Doolittle [259, 260], nach der sich das für Relaxationsprozesse verfügbare freie Volumen als Differenz aus dem meßbaren Volumen und dem durch Moleküle eingenommenen Volumen zusammensetzt. Nach der Doolittle-Gleichung stellt sich die Viskosität (η) als exponentieller Zusammenhang zum Reziprokwert des relativen freien Volumens dar (Gleichung 25). Dabei sind V_0 das Eigenvolumen der Moleküle, V_f das freie Volumen und A bzw. B Konstanten.

$$\eta = A \exp(B \cdot V_0 / V_f) \quad (25)$$

Williams, Landel und Ferry [258] wählten anstelle des relativen freien Volumens (V_f/V_0) das anteilige freie Volumen ($f = V_f/V_{\text{gesamt}}$), wodurch sich Gleichung 26 ergibt. Unter der Annahme, daß das freie Volumen (V_f) eine lineare Funktion der Temperatur ist (Gleichung 27), gilt für das freie Volumen Gleichung 28, die allgemein als WLF(Williams, Landel, Ferry)-Gleichung bekannt ist. Die in Gleichung 27 verwendete Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta\alpha$) ergibt sich aus dem Ausdehnungskoeffizienten oberhalb der Glasübergangstemperatur (α_2) und unterhalb des Glasübergangs (α_1). Das freie Volumen unterhalb des Glasübergangs wird in Gleichung 27 mit V_f^0 bezeichnet.

$$\eta = A \cdot \exp(B \cdot V_{\text{gesamt}} / V_f) = A \cdot \exp(B / f) \quad (26)$$

$$V_f = V_f^0 + (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot (T - T_g) = V_f^0 + \Delta\alpha \cdot (T - T_g) \quad (27)$$

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = B \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_f^0} \right) = \frac{\left(\frac{B}{V_f} \right) \cdot (T - T_g)}{\frac{V_f^g}{\Delta\alpha} + (T - T_g)} = \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 \cdot (T - T_g)} = \ln \frac{t}{t_g} = \ln A_T \quad (28)$$

Das freie Volumen ist wie die Kettensegmente selbst in ständiger Bewegung und zählt daher zu den dynamischen Größen. Das freie Volumen (Gleichung 27) wird durch äußere Parameter (z. B. Temperatur), durch materialspezifische Größen (z.B. Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta\alpha$)), und durch strukturbedingte Faktoren (z.B. Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen) beeinflusst. Oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt das freie Volumen zu. Änderungen des freien Volumens erfolgen stets logarithmisch auf der Zeitskala (Gleichung 28). Die Relaxationszeit (t) wird dabei als viskositätsproportionale Größe betrachtet. Die Viskosität ist als Maß für die innere Reibung anzusehen. Die Variable η_g beträgt am Glasübergang 10^{14} - 10^{15} cP und wird als Konstante angesehen [261]. Weiterhin sind in Gleichung 28 t_g die Referenzzeit für die betrachtete Relaxation, A_T der Verschiebungsfaktor auf der Zeitskala, welcher die Änderung der Relaxationszeit des α -Prozesses bei einer Veränderung des freien Volumens der Matrix beschreibt sowie C_1 und C_2 Universalkonstanten der WLF-Gleichung, die vom Material abhängig sind [258, 261-263]. Als Referenzzeit wird in vielen Fällen die Relaxationszeit am Glasübergang verwendet, welche 100 s entspricht [24, 258, 262]. Eine Ausnahme stellt hierbei die hochfrequente Fluoreszenzsondentechnik unter Einsatz von TICT-Sonden dar [133].

Die Beweglichkeit der in das Material eingebrachten Sonde (z.B. Fluoreszenzsonde, Spinsonde und ortho Positron) ist sowohl vom Material abhängig als auch von der Größe dieser Sonde selbst [264]. Messungen an diesen Sonden in der Polymermatrix in Abhängigkeit von der Temperatur lassen Rückschlüsse auf die Polymermatrix zu. Im Fall der Fluoreszenzmessungen wird der Reziprokwert der Geschwindigkeitskonstanten für die nichtstrahlenden Prozesse ($1/k = \tau$) als charakteristische Größe zur Beschreibung von Bewegungsvorgängen in der Polymermatrix angesehen, für welche freies Volumen zur Verfügung stehen muß. Durch Substitution der Relaxationszeit (t) des Polymeren in Gleichung 28 durch den Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) der Sonde erhält man Gleichung 29, die umgeformt zu der allgemeinen Geradengleichung $y = a + bx$ (Gleichung 30) zur Bestimmung der Konstanten C_1 und C_2 der WLF-Gleichung herangezogen werden kann. Hierzu liegen bereits Erfahrungen zur Auswertung von trans→cis Photoisomerisierungen von Azofarbstoffen in polymeren Materialien vor [167, 265].

$$\ln A_T = \ln \frac{\tau}{\tau_{\text{ref}}^g} = \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 \cdot (T - T_g)} \quad (29)$$

$$\frac{T - T_g}{\ln \frac{\tau}{\tau_{\text{ref}}^g}} = \frac{C_2}{C_1} + \frac{1}{C_1} \cdot (T - T_g) \quad (30)$$

Der Beweglichkeitsparameter (τ_{ref}^g) in Gleichung 30 ist ein Referenzwert. Bei der trans->cis Photoisomerisierung der Azofarbstoffe wurde als Referenzwert der Beweglichkeitsparameter der Fluoreszenzsonde am Glasübergang des polymeren Materials verwendet [167, 265]. Bei diesem Beispiel unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Photoisomerisierung am Glasübergang und oberhalb der Glasübergangstemperatur um nur wenige Zehnerpotenzen [167, 265]. Im Fall der Excimersonden entspricht die für die Excimersonde gewählte Referenzzeit am Glasübergang etwa der Relaxationszeit des α -Prozesses des untersuchten Materials [138-140]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten TICT-Sonden unterscheiden sich jedoch die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern um mehrere Zehnerpotenzen, wenn der photochemische Prozeß oberhalb der Glasübergangstemperatur und am Glasübergang betrachtet wird. Eine Verwendung des Beweglichkeitsparameters der Sonde im Glas führt bei den TICT-Sonden zu keinem sinnvollen Ergebnis [133]. Daher wird in diesem Fall die Relaxationszeit des Polymeren am Glasübergang (100s) verwendet [133]. Die so erhaltene Abhängigkeit ist mit den Ergebnissen anderer Sonden vergleichbar.

2.2.3. Modelle zur theoretischen Beschreibung

Zur theoretischen Beschreibung der Netzwerke wurden verschiedene Modelle entwickelt, die auf unterschiedlichen Annahmen basieren. Zu diesen Modellen gehören affine Netzwerke [235], Phantomnetzwerke [30, 235, 266] und reale Netzwerke [30, 235, 266].

Das Modell des affinen Netzwerkes basiert auf der Annahme, daß das Netzwerk aus ν frei verbundenen Gausschen Ketten besteht, deren mittleres Quadrat des Kettenendenabstandes im nicht deformierten Netzwerk $\langle r^2 \rangle_0$ gleich dem mittleren Quadrat des Kettenendenabstandes der nicht vernetzten Polymerketten ist. Intermolekulare Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Alle Netzwerkknoten sind in das Netzwerk eingebettet. Daher verschieben sich die Netzwerkknoten bei einer makroskopischen Deformation affin. Das Volumen ändert sich bei einer Deformation nicht. Für die Änderung der freien Energie des Netzwerkes bei einer elastischen

Deformation (ΔF_{el}) in Bezug auf den nicht deformierten Zustand wird Gleichung 31 formuliert. In Gleichung 31 sind $\langle r^2 \rangle$ das mittlere Quadrat des Kettenendenabstandes des deformierten Netzwerkes, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur, bei der die elastische Deformation erfolgt.

$$\Delta F_{el} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot k \cdot T \cdot \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (31)$$

Die Phantomnetzwerktheorie [30, 235, 266, 267] basiert auf der Annahme, daß das Netzwerk aus Gauss'schen Ketten aufgebaut ist, die nur an den Netzwerkknoten miteinander Wechselwirkungen eingehen. Bei einer makroskopischen Deformation gleiten die Netzwerkketten frei aneinander vorbei. Die Veränderungen der Netzwerkknoten aus ihrer mittleren Position sind lediglich von der Funktionalität der Netzwerkknoten abhängig, jedoch unabhängig von der makroskopischen Deformation. Die Änderung der freien Energie des Phantomnetzwerkes ($\Delta F_{el(Ph)}$) bei einer elastischen Deformation ist mittels Gleichung 32 beschreibbar. Dabei stehen die Variable ϕ für den Frontfaktor der elastischen freien Energie und λ_x , λ_y und λ_z für die Komponenten der Deformationsspannung λ in den drei Raumrichtungen.

$$\Delta F_{el(Ph)} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \cdot \nu k T \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (32)$$

$$\xi = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \cdot \nu \quad (33)$$

$$\Delta F_{el(Ph)} = \frac{1}{2} \cdot \xi k T \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (34)$$

Gleichung 34 ergibt sich durch Substitution eines Terms aus Gl. 32 durch ξ , wobei ξ in Gl. 33 beschrieben ist. Die Gleichung 34 zeigt eine große Ähnlichkeit zu Gleichung 31, die ein affines Netzwerk beschreibt. Beide Gleichungen unterscheiden sich im Frontfaktor, der für das affine Netzwerk $\nu/2$ beträgt und für das Phantomnetzwerk $\xi/2$, wobei ξ durch Gleichung 33 ausgedrückt wird.

Die Netzwerkknoten an der Oberfläche des Netzwerkes sind beim Phantomnetzwerkmodell fixiert und werden durch eine äußere Kraft affin deformiert. Dagegen schwingen alle Netzwerkknoten im Inneren des Netzwerkes um ihre mittlere Position.

Die statistischen Theorien der realen Netzwerke [30, 235, 266, 268] gehen davon aus, daß sowohl das ausgeschlossene Volumen als auch die freien Kettenenden in das Modell einbezogen werden sollten. Nach dem Modell des realen Netzwerkes werden Verschiebungen der Netz-

werkknoten durch die gegenseitige Durchdringung der Ketten beeinflusst. Daher ergibt sich die elastische freie Energie (ΔF_{el}) aus der Summe der elastischen freien Energie des Phantomnetzwerkes ($\Delta F_{el(Ph)}$) und der freien Energie des Zwanges (ΔF_{Zwang}) (Gl. 35). Die freie Energie des Zwanges ist in Gleichung 36 beschrieben.

$$\Delta F_{el} = \Delta F_{el(Ph)} + \Delta F_{Zwang} \quad (35)$$

$$\Delta F_{Zwang} = \frac{1}{2} \cdot \mu k T \sum_{t=x,y,z} [B_t + D_t - \ln(1 + B_t) - \ln(1 + D_t)] \quad (36)$$

$$B_t = \frac{\kappa^2 (\lambda_t^2 - 1)}{(\lambda_t^2 + \kappa)^2} \quad (37)$$

$$D_t = \frac{\lambda_t^2 \cdot B_t}{\kappa} \quad (38)$$

$$\lambda_t = \frac{r_{ij} - \Delta r_{ij}}{r_{ij}} \quad (39)$$

Die Bedeutung der Variablen B_t und D_t aus Gleichung 36 ist in den Gleichungen 37 und 38 angegeben, wobei κ ein Maß für die Stärke des Zwanges ist. Die Variable λ_t ergibt sich aus dem Vektor (r_{ij}) zwischen den Netzwerkknoten i und j , dessen Zeitmittel und den augenblicklichen Schwankungen (Δr_{ij}) nach Gleichung 39. Ist kein Zwang vorhanden, so ist $\kappa = 0$. Dies entspricht dem Modell des Phantomnetzwerkes. Geht dagegen κ gegen unendlich, so entspricht dies dem Modell des affinen Netzwerkes. Das affine Netzwerkmodell und das Phantom-netzwerkmodell stellen somit zwei Grenzfälle des realen Netzwerkmodells dar.

2.3. Struktur-Eigenschafts-Korrelation

Die Polymerstruktur beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften der Polymere, die in entscheidendem Maße die Anwendungsmöglichkeiten der polymeren Materialien bestimmen. Aufgrund der Vielzahl der Einflußparameter auf die Polymerstruktur, der ständig steigenden Anforderungen an das Eigenschaftsprofil und der Forderung nach einem optimalen Einsatz der Materialien kommt der Systematisierung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und der Quantifizierung der Zusammenhänge eine besondere Bedeutung zu. Eine Quantifizierung der Zusammenhänge

zwischen der Polymerstruktur und den Eigenschaften ist eine unabdingbare Voraussetzung für eine Voraussage von wesentlichen Eigenschaften aus der Polymerstruktur. Die Einteilung der Eigenschaften der Polymere in zwei allgemeine Klassen, die Materialeigenschaften und die Mustereigenschaften, erwies sich dabei von Vorteil. Die Materialeigenschaften werden hauptsächlich durch die Natur des Polymeren bestimmt, während die Mustereigenschaften durch die Größe, die Form, die Anordnung des fertigen Musters aber auch durch den Herstellungsprozeß beeinflußt werden. Die Materialeigenschaften werden weiter untergliedert in Haupteigenschaften und Sekundäreigenschaften. Zu den Haupteigenschaften gehören z.B. das Molekulargewicht der sich wiederholenden Einheit, das van der Waalsvolumen, die Kohäsionsenergie und die Wärmekapazität. Die Sekundäreigenschaften hingegen hängen in komplexer Weise von den Haupteigenschaften ab und beinhalten beispielsweise die Glasübergangstemperatur, die Dichte, Löslichkeitsparameter und verschiedene Moduli. Während bei unvernetzten Polymeren (z.B. Polystyren) eine Voraussage ausgewählter Eigenschaften auf der Grundlage der Kenntnis der Struktur mit Hilfe von Computerprogrammen möglich ist [269], ist dies bei den vernetzten Polymeren aufgrund der komplizierteren Struktur wesentlich schwieriger [245, 270-274].

Die folgende Darlegung des Zusammenhanges zwischen der Polymerstruktur und ausgewählten Eigenschaften konzentriert sich im wesentlichen auf Epoxidnetzwerke als ein Beispiel für hochvernetzte Polymere mit herausragender technologischer Bedeutung.

Das zu den Haupteigenschaften zählende van der Waals Volumen dieser Netzwerke ergibt sich aus ihren Strukturelementen unter Berücksichtigung der in den Epoxidnetzwerken enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen. Das van der Waals Volumen kann herangezogen werden, um die Packungsdichte der Netzwerke zu ermitteln. Die Packungsdichte steht bei Epoxid-Amin-Netzwerken in direktem Zusammenhang zur Netzwerkichte [275].

Die Vernetzungsdichte und die Kettenflexibilität haben bei Epoxidnetzwerken eine besondere Bedeutung im Hinblick auf Sekundäreigenschaften wie z.B. den Glasübergang (α -Relaxation), die viskoelastischen Eigenschaften im Glas (β - und γ -Relaxation) und die plastischen Eigenschaften unterhalb der Glasübergangstemperatur [274].

Die Glasübergangstemperatur (T_g) ist bei der Betrachtung der Eigenschaften eines Polymeren von besonderer Bedeutung, da von der Lage dieser Größe weitere Gebrauchseigenschaften abhängig sind und damit die Einsatzmöglichkeiten der polymeren Materialien bestimmt werden. Die Temperatur des Glasübergangs eines vernetzten Polymeren wird durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt. Dazu gehören beispielsweise alle Parameter, die auch den Glasübergang von unvernetzten Polymeren bestimmen, wie z.B. zwischenmolekulare Kräfte, Platzbedarf von Haupt- und Seitenketten, Länge und Beweglichkeit der einzelnen Segmente, die Symmetrie der

Strukturelemente, der morphologische Aufbau (z.B. Kristallinität, Mehrphasigkeit) und die Vorgeschichte des Materials (z.B. Temperung, mechanische Vorbehandlung). Bei vernetzten Polymeren wird der Glasübergang zusätzlich durch die Vernetzungsdichte [270, 276-282] und durch den sogenannten "Copolymer-Effekt" [270; 282; 283], der die Änderung der chemischen Zusammensetzung beispielsweise infolge des unterschiedlichen Vernetzergehaltes zum Ausdruck bringt, beeinflusst. Während eine höhere Vernetzungsdichte stets eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur bewirkt, kann der Glasübergang infolge des Copolymereffektes zu einer höheren oder niedrigeren Temperatur, je nach der chemischen Struktur des Vernetzers, verschoben sein [270]. Die Variation der zur Beschleunigung der Härtungsreaktionen in niedriger Konzentration eingesetzten katalytisch wirksamen Stoffe ist nach Ansicht des Autors dieser Schrift ebenfalls dem Copolymereffekt zuzuordnen, da bereits geringe Anteile eines solchen "Beschleunigers" den Reaktionsmechanismus beeinflussen können und somit ebenfalls Änderungen in der chemischen Struktur der Netzwerke bewirken [284-286]. Untersuchungen an vernetzten Epoxiden haben ergeben, daß zwischen der Anzahl der Atome in der Hauptkette zwischen zwei Vernetzungsstellen und der Glasübergangstemperatur kein linearer Zusammenhang besteht [280]. Ein inverser Zusammenhang wurde dagegen zwischen dem Molekulargewicht der Epoxidpräpolymeren und dem α -Prozeß gefunden [287]. Ein Vergleich der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Netzwerkdichte zeigt für verschiedene Epoxidnetzwerke beachtliche Unterschiede [288].

Aus der Literatur sind verschiedene empirische oder theoretisch abgeleitete Gleichungen bekannt, die den Zusammenhang zwischen der Struktur vernetzter Polymerer und deren Glasübergangstemperatur beschreiben. Einige dieser Gleichungen sollen im folgenden kurz dargelegt werden. Einfache Betrachtungen zum freien Volumen schwach vernetzter Polymerer führten zu Gleichung 40. In Gl. 40 sind T_{gl} die Glasübergangstemperatur des entsprechenden linearen Polymeren, ν die Netzwerkdichte und K_{FL} eine Konstante [276].

$$T_g = T_{gl} + K_{FL} \cdot \nu \quad (40)$$

Die Anwendbarkeit von Gleichung 40 wurde am Beispiel der Styren-Divinylbenzen-Netzwerke gezeigt [289]. Eine ähnliche Gleichung (Gl. 41) wurde von Nielsen entwickelt, wobei ν die Konzentration der elastisch aktiven Netzwerkketten ist [270]. Gleichung 41 wurde erfolgreich zur Beschreibung steifer Epoxid-Amin-Netzwerke eingesetzt. Es wurde gezeigt, daß die Glasübergangstemperatur bei einer Variation des Molverhältnisses der Ausgangskomponenten lediglich von der Konzentration der elastischen Netzwerkketten abhängig ist. Der "Copolymereffekt" hat dagegen im Falle dieser steifen Netzwerke keinen signifikanten Einfluß

auf die Glasübergangstemperatur. Im Gegensatz dazu ist die Glasübergangstemperatur von flexiblen Netzwerken zwar von der chemischen Zusammensetzung ("Copolymereffekt") abhängig, aber nur unwesentlich von der Konzentration der elastischen Netzwerkketten [290].

$$T_g = T_{gl} + 3.9 \cdot 10^4 \cdot \nu \quad (41)$$

Der Einfluß der Vernetzung auf die Glasübergangstemperatur ist auch in Gleichung 42 berücksichtigt. Nach dieser Gleichung wird die Glasübergangstemperatur des polymeren Netzwerkes (T_g) unter Verwendung der folgenden Parameter berechnet:

- die Glasübergangstemperatur des nicht vernetzten Polymeren (T_{gl})
- das Verhältnis der Gitterenergien des vernetzten und des unernetzten Polymeren (E_v/E_1)
- das Verhältnis der Segmentbeweglichkeiten der oben genannten Polymere (F_v/F_1)
- die Molfraktion an Monomereinheiten (X_M), die im Polymernetzwerk enthalten sind [291].

$$\frac{T_g - T_{gl}}{T_{gl}} = \frac{\left[\frac{E_v}{E_1} - \frac{F_v}{F_1} \right] \cdot X_M}{1 - \left(1 - \frac{F_v}{F_1} \right) \cdot X_M} \quad (42)$$

Es wurde gezeigt [292], daß die Gleichung 42 auch zur Beschreibung hochvernetzter Systeme gut anwendbar ist. Für die meisten Polymere wird erwartet, daß die Beweglichkeit der vernetzten Segmente nahezu Null ist und daher das Verhältnis $F_v/F_1 = 0$ gesetzt werden kann.

Das Verhältnis der Gitterenergien des vernetzten und des unernetzten Polymeren (E_v/E_1) kann näherungsweise mit Hilfe von Gleichung 43. berechnet werden.

$$\frac{E_v}{E_1} = \frac{d_1}{d_v} \cdot \frac{(M_0)_v}{(M_0)_1} \cdot \left(\frac{\delta_v}{\delta_1} \right)^2 \quad (43)$$

Die näherungsweise Berechnung des Verhältnisses der Gitterenergien des vernetzten und des unernetzten Polymeren (E_v/E_1) nach Gleichung 43 basiert auf den Dichten (d_1 und d_v) des nicht vernetzten und des vernetzten Polymeren, ihren Molekulargewichten ($(M_0)_1$ und $(M_0)_v$) und der entsprechenden Löslichkeitsparameter (δ_1 und δ_v).

Gleichungen, die nur den Einfluß der Vernetzungsdichte auf die physikalischen Eigenschaften beschreiben, können jedoch nicht problemlos auf alle hochvernetzte Polymere übertragen werden. Bei vielen hochvernetzten Polymeren ist außerdem der "Copolymereffekt" zu berücksichtigen. Der "Copolymereffekt" wird in der empirischen Gleichung 44 ausgedrückt.

Diese Gleichung wurde ebenfalls zur Beschreibung der Beziehung zwischen der Glasübergangstemperatur und dem mittleren Molekulargewicht der Netzwerkketten bei hochvernetzten Epoxidsystemen angewandt [281].

$$T_{g,n} = \frac{\sum_1^n \phi_i \gamma_i T_{g,i}}{\sum_1^n \phi_i \gamma_i} \quad (44)$$

In Gleichung 44 stellt ϕ_i den Anteil der Komponente i im Gesamtsystem dar, γ_i ist definiert als dX_i/dT , wobei X zum Beispiel für das freie Volumen steht, für das eine lineare Temperaturabhängigkeit oberhalb des Glasübergangs angenommen wird. Der Copolymereffekt wird ebenfalls in den Gleichungen 45 und 46 berücksichtigt, die auch zur Beschreibung von Epoxid-Amin-Netzwerken herangezogen wurden [293, 294].

$$M \cdot T_g^{-1} = \sum M_i \cdot T_{gi}^{-1} \quad (45)$$

$$M \cdot \ln T_g = \sum M_i \cdot \ln T_{gi} \quad (46)$$

Werden hingegen Entropiebetrachtungen zugrunde gelegt, ergibt sich Gleichung 47 [295].

$$\frac{T_g - T_{gl}}{T_g} = \frac{K_{DM} \cdot F}{1 - K_{DM} \cdot F} \quad (47)$$

In Gleichung 47 sind K_{DM} eine universelle Konstante und F der reziproke Wert der Konzentration an flexiblen Bindungen in den linearen Kettensegmenten. Für ein vernetztes Homopolymer mit dem Molekulargewicht der Monomereinheiten M_M und γ flexible Bindungen gilt Gleichung 48.

$$F = M_M/\gamma \quad (48)$$

Durch Modifizierung des thermodynamischen Konzeptes [295] (Gl. 47) unter Berücksichtigung der nicht-Gauss'schen räumlichen Verteilung der Kettensegmente sowie der sterischen Einschränkungen bei der Bewegung der Segmente in der Nachbarschaft der Netzwerkknoten wurde ein weiteres Modell für Netzwerke mit flexiblen Kettensegmenten (Gl. 49) und mit steifen Strukturen (Gl. 50) entwickelt und erfolgreich zur Beschreibung von hochvernetzten Systemen eingesetzt [296]. Dabei stellt n die Zahl der zur Rotation fähigen Bindungen in bezug auf die Epoxidkomponente (n_1) und die Diaminkomponente (n_2) dar. Die Konstanten C_1 und C_2 beziehen sich auf das Epoxid (C_1) und auf das Diamin (C_2). Die Variable a_1 ist mit der

Konstanten C_1 über einen Faktor q , der durch Bindungswinkel und Bindungslängen bestimmt wird, verbunden ($a_1=q^2/C_1$). Weiterhin sind in den Gleichungen 49 und 50 die Variablen α und β empirische Proportionalitätsfaktoren, ρ die Dichte des Materials und X die effektive Konzentration der Netzwerkknoten. Die Gesamtzahl der enthaltenen Aminmoleküle wird durch A_2 ausgedrückt und die der reagierten Diaminmoleküle durch A_4 .

$$\begin{aligned} & \frac{\left[(2n_1 + n_2) + \frac{A_2}{2A_4} (n_2 - 1) \right] (T_{g0} - T_g)}{1,35 (T_g - 52)} - \frac{3a_1 n_1}{0,3 - a_1 n_1} + \ln n_1 \\ & = \frac{3a_2 n_2}{0,6 - 2a_2 n_2} - \frac{1}{2} \ln n_2 + \ln \left(\frac{\alpha^2}{C_1 C_2^{1/2}} \right) \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{9/2} - 8\beta\rho X \end{aligned} \quad (49)$$

$$\frac{2n_1 (T_{g0} - T_g)}{1,35 (T_g - 52)} - \frac{3a_1 n_1}{0,3 - a_1 n_1} + \frac{3}{2} \ln n_1 = \ln \left(\frac{\alpha}{C_1^{3/2}} \right) \left(\frac{3}{2\pi} \right)^3 - 3\beta\rho X \quad (50)$$

Die Einbeziehung der Vernetzung (Gl. 47) und des ‘‘Copolymereffektes’’ (Gl. 46) zur theoretischen Berechnung der Glasübergangstemperatur führt ebenfalls zu einer guten Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten bei Netzwerken mit ähnlicher Struktur [297].

Viele der oben angegebenen Gleichungen basieren auf der Netzwerkdichte (ν) und der Glasübergangstemperatur des unvernetzten Polymeren (T_{g1}), die im allgemeinen schwer experimentell zugänglich sind. Als Alternative werden hierfür theoretisch mögliche Werte für die Netzwerkdichte auf der Basis des Netzwerkbildungsmechanismus und für die Glasübergangstemperatur des unvernetzten Polymeren berechnet [280, 297]. Ein Vergleich der unter Verwendung einer der obigen Gleichungen berechneten Glasübergangstemperatur mit experimentell bestimmten Werten birgt weiterhin das Problem in sich, daß der Glasübergang stets ein Temperaturintervall überstreicht und die gemessene Glasübergangstemperatur methodenabhängig ist.

Neben der α -Relaxation wurden auch die β -Relaxation und die γ -Relaxation von vernetzten Polymeren untersucht. Die β -Relaxation beeinflußt das plastische Verhalten und die Moduli bei Raumtemperatur. In vernetzten Epoxidsystemen wird die β -Relaxation allgemein auf die Relaxation von Glyceryl- und Diphenylpropanstrukturen zurückgeführt [298-301]. Die

kooperativen Bewegungen der Hydroxypropylethersequenzen und der Diphenylpropanstrukturen beeinflussen aber auch den Glasübergang (α -Relaxation). Während die α -Relaxation durch die Struktur der Netzwerke beeinflusst wird, scheint die β -Relaxation weder von der Struktur des eingesetzten Epoxidharzes [298] noch von der Härterkomponente [299] signifikant abhängig zu sein. Dagegen ist das Ausmaß der Netzbildung von wesentlich größerer Bedeutung für die β -Relaxation, was in einer Verschiebung in Richtung höherer Temperatur und in einem Ansteigen ihrer Intensität im Verlauf der Netzbildungsprozesses zum Ausdruck kommt [302-305]. Ähnliche Zusammenhänge werden auch bei der γ -Relaxation von Epoxidnetzwerken diskutiert [304]. Eine nähere Untersuchung der Sekundärrelaxationsprozesse in Epoxid-Amin-Netzwerken zeigt, daß das Ausmaß der β -Relaxation zwar mit der Netzwerkdichte ansteigt, aber das Einsetzen dieses Relaxationsprozesses auch in diesem Fall unabhängig von der Kettenflexibilität und der Vernetzungsdichte ist. Die kooperativen Bewegungen der Hydroxypropylethersequenzen werden durch die Steifigkeit der Epoxidbausteine weitaus mehr behindert als durch die Netzknoten [274]. Bei polymeren Netzwerken mit einer Ordnungsstruktur kommt als zusätzlicher Behinderungsfaktor eine höhere Packungsdichte infolge der Ordnungsstruktur hinzu, welche über die Reaktionstemperatur während der Netzbildung steuerbar ist [306, 307].

Das spezifische Volumen und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der polymeren Netzwerke werden ebenfalls durch die Netzwerkdichte beeinflusst [270, 276, 287, 308-312]. Die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Vernetzungsdichte ist mittels Gleichung 51 beschreibbar.

$$\bar{v} = \bar{v}_0 - k \cdot \rho_{NW} \quad (51)$$

Nach Gleichung 51 nimmt das spezifische Volumen des vernetzten Polymeren (\bar{v}) nahezu linear mit steigender Netzwerkdichte ab. Die Variable \bar{v}_0 steht für das spezifische Volumen des unvernetzten Polymeren, k ist eine Konstante und ρ_{NW} ist die Molzahl an Vernetzer pro Gramm vernetztes Polymer. Eine ähnliche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) und der Vernetzungsdichte (Gl. 52). In Gleichung 52 steht α_0 für das nicht vernetzte Polymer und k' ist eine empirische Konstante.

$$\alpha = \alpha_0 - k' \cdot \rho_{NW} \quad (52)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sich die Konstanten k (Gl. 51) und k' (Gl. 52) unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur unterscheiden [270].

Im Gegensatz zu den oben diskutierten thermischen Eigenschaften werden mechanische Eigen-

schaften der Epoxidnetzwerke bei Raumtemperatur wie beispielsweise die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung nur in sehr geringem Maße von der Netzwerkdichte beeinflusst [270, 288, 313, 314]. Dagegen zeigen die Bruchfestigkeit und die Schlagzähigkeit eine signifikante Abhängigkeit vom Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den reaktionsfähigen funktionellen Gruppen des Vernetzers [314][252]. Der diskutierte mathematische Zusammenhang zwischen der Bruchzahl und dem Netzbogenabstand ist für die betrachteten Netzwerke unterschiedlich. So wurde eine Proportionalität zwischen der Bruchzahl und der Wurzel aus dem Netzbogenabstand [245] gefunden. Von anderen Autoren wurde in einer doppeltlogarithmischen Auftragung eine lineare Abhängigkeit der Bruchzahlen vom Netzbogenabstand mit einem Anstieg von 0,76 ermittelt [252]. Eine Erhöhung der Konzentration des Vernetzers gegenüber den Epoxidgruppen über das stöchiometrische Verhältnis hinaus bewirkt eine Erhöhung des Anteils linearer Ketten in dem Epoxidnetzwerk, was zu einer erhöhten Dehnbarkeit führt, wie langsamer wachsende Ermüdungsrisse zeigen. Diese erhöhte Dehnbarkeit zeigt sich aber nicht in der Stoßfestigkeit, die mit steigendem Vernetzerüberschuß nach dem Durchlaufen eines Maximums abfällt [314]. Die komplizierte chemische und physikalische Struktur der Netzwerke sowie die mannigfaltigen Einflußgrößen auf die Eigenschaften der vernetzten Materialien stellen eine Herausforderung für Chemiker, Physiker und Werkstofftechniker dar, auch weiterhin beharrlich an der Klärung der komplexen Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften der polymeren Netzwerke zu arbeiten. Verallgemeinerungsfähige Theorien auf der Basis zahlreicher Einzelbeispiele können jedoch nur dann erfolgreich entwickelt werden, wenn die in den Einzeldisziplinen gewonnenen Fortschritte in eine interdisziplinäre Zusammenarbeit münden, bei der den jeweiligen Einzeldisziplinen eine gleichberechtigte Stellung zukommt.

Die Ursache für die Ausprägung der Eigenschaften der vernetzten Materialien ist wie oben gezeigt in deren Struktur zu suchen. Daher ist die Strukturmodifizierung im Hinblick auf das Eigenschaftsprofil der Netzwerke von besonderer Bedeutung.

2.4. Möglichkeiten zur Eigenschaftsvariation von Epoxidnetzwerken durch Modifizierung ihrer Struktur

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargelegten wissenschaftlichen Erkenntnisse anderer Arbeitsgruppen zeigen deutlich, daß das Konzept der Strukturmodifizierung der Ausgangskomponenten und der Beeinflussung der Netzbildungsreaktionen mit dem Ziel der Optimierung der technologischen Prozesse zur Herstellung der vernetzten Polymere und der

Variation ihrer Eigenschaften nach wie vor tragfähig ist. Grundlegende zunächst an schwach vernetzten Polymeren gewonnene Kenntnisse zur Netzbildung und zur Struktur der Netzwerke werden in zunehmendem Maße auf ihre Anwendbarkeit auch auf hochvernetzte Polymere untersucht. In diesem Zusammenhang haben die zu den hochvernetzten Polymeren zählenden Epoxidnetzwerke aufgrund der Vielseitigkeit ihres praktischen Einsatzes eine besondere Bedeutung. Aufgrund herausragender Eigenschaften der Epoxidnetzwerke, wie gutes Haftungsvermögen auf metallischen Oberflächen, hohe Thermostabilität, extreme Witterungsbeständigkeit, niedrige Leitfähigkeit und geringe Dichte, erstrecken sich derzeit die Anwendungsgebiete der Epoxidnetzwerke von Lacken als metallischer Korrosionsschutz über Anwendungen in der Baubranche und in der Elektroindustrie bis hin zu den Verbundwerkstoffen, die geeignet sind, Metalle zu substituieren [315].

Eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Variation der Struktur der Epoxidnetzwerke sind aus der Literatur bekannt. Diese beinhalten den Einsatz verschiedener Harz-Härter-Kombinationen, den Zusatz von Modifizierungsmitteln wie beispielsweise reaktive Verdünner, Elastomere, Füllstoffe oder Fasern, aber auch die Wahl des Netzbildungsmechanismus, wobei für eine Vielzahl der Anwendungen der Stufenmechanismus dem bei der kationischen Vernetzung ablaufenden Kettenmechanismus bevorzugt wird [25, 50, 67, 273, 277, 278, 288, 316]. Vielfach erfolgt dabei eine getrennte Betrachtung des Netzbildungsprozesses und der Netzwerkstruktur. Ein Anliegen der vorliegenden Arbeit ist es daher, sowohl den Prozeß der Bildung der Netzwerke als auch die gebildete Struktur in ihrer Einheit zu betrachten, da sich beide wechselseitig bedingen. Zur Erzielung einer maximalen Transparenz des Reaktionssystems wird in der vorliegenden Arbeit die Zahl der Einflußfaktoren auf den Netzbildungsprozeß und auf die Struktur der Netzwerke so gering wie möglich gehalten. Daher beschränken sich die Untersuchungen auf eine relativ enge Variation der Struktur des netzbildenden Epoxids und des Vernetzers. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Auswirkungen dieser relativ engen Strukturvariationen sowohl auf den Netzbildungsprozeß als auch auf die Struktur der Netzwerke und auf deren thermische Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wird zum einen der Anteil der einzelnen Komponenten in dem vernetzenden Reaktionssystem variiert, aber auch die Struktur einzelner Segmente dieser Komponenten und die Funktionalität des Epoxids und des Vernetzers.

2.4.1. Variation der chemischen Struktur einzelner Segmente der vernetzenden Komponenten

Das für eine Vielzahl praktischer Anwendungen am häufigsten eingesetzte Bisepoxid ist der Diglycidylether des Bisphenol-A (DGEBA) bzw. entsprechende Oligomere mit

Epoxidendgruppen^[287]. Darüber hinaus sind halogenierte Derivate wie z.B. der Diglycidylether des Tetrabrombisphenol-A im Hinblick auf eine verbesserte Flammfestigkeit der vernetzten Produkte von Bedeutung^[48, 49]. Diese Eigenschaftsänderung wird durch die Einführung von Brom bewirkt. Von wissenschaftlichem Interesse ist auch eine Anbindung von Methylgruppen an die Aromaten, welche zur Vergrößerung des freien Volumens beitragen^[317]. Durch Einsatz anderer Bisphenole wie beispielsweise Bisphenol-F^[318], Resorcin^[318, 319], 2,7-Dihydroxynaphthalen^[318] Brenzcatechin^[319] und 4,4'-Dihydroxyazobenzen^[320] kann die Kettensteifigkeit variiert werden. Die Einführung einer im Vergleich zur Isopropylengruppierung im Bisphenol-A steiferen Brückenstruktur zwischen den Phenylringen der Bisphenole kann neben der Beeinflussung der Reaktivität und der Kettensteifigkeit^[321] die Bildung von Netzwerken mit Ordnungsstrukturen ermöglichen, wenn die resultierende Struktur ein Mesogen darstellt^[68, 322-327]. Auch flüssigkristalline Diglycidylester lassen sich in dieses Konzept einordnen^[328-330]. Die Ausbildung der Ordnungsstruktur ist hierbei zusätzlich von der Temperatur während der Vernetzung abhängig^[9, 307]. Die Diglycidylether und Diglycidylester zeichnen sich alle durch wesentlich höhere Schmelztemperaturen im Vergleich zu dem klassischen Bisphenol-A-Diglycidylether aus. Eine Herabsetzung der Schmelztemperatur derartiger Stoffe läßt sich durch die Einführung einer aliphatischen Kette zwischen die Mesogenstrukturen^[331] oder zwischen Mesogen und Epoxidgruppe^[84, 331-334] erzielen. Die Vielzahl der bisher synthetisierten flüssigkristallinen Bisepoxide, ihre Synthesemöglichkeiten und Eigenschaften sind in mehreren Review-Artikeln zusammengefaßt^[5, 7-9, 330, 335]. Das Konzept der Verknüpfung von steifen aromatischen Strukturelementen mit flexiblen aliphatischen Ketten wurde auch zur Synthese anderer Bisepoxidverbindungen, die beispielsweise steife Imidstrukturen enthalten, erfolgreich eingesetzt^[336]. Neben den Bisepoxiden mit kombinierten aromatischen und aliphatischen Strukturelementen haben auch rein aliphatische Diglycidylverbindungen, die als selbständige Monomere^[337] oder als reaktive Verdüner technologisches Interesse besitzen, ihren Platz in der Grundlagenforschung^[298, 301, 338]. Unter dem der Technologie entstammenden Begriff reaktiver Verdüner werden Epoxidverbindungen zusammengefaßt, die der Epoxidharzformulierung zur Erniedrigung der Viskosität zugesetzt werden, wobei diese Verbindungen infolge der Reaktion der funktionellen Gruppen auch in das Netzwerk eingebaut werden. Eine Epoxidharzformulierung besteht aus dem Epoxidharz, dem Vernetzer, dem Beschleuniger und gegebenenfalls Modifizierungsmitteln, zu denen auch der reaktive Verdüner gezählt werden kann. Neben der Struktur der eingesetzten Bisepoxidverbindung kann auch die Vernetzerstruktur

variiert werden [277, 278, 282]. Dabei beinhaltet eine Variation der Vernetzerstruktur nicht nur die funktionellen Gruppen sondern auch das Grundgerüst des Moleküls [282, 299, 339, 340]. Durch Kombination verschiedener Epoxid- und Vernetzerstrukturen sind unterschiedliche Netzwerke herstellbar [274], die sich in die folgenden vier Haupttypen eingruppiert lassen:

- steifes Epoxid und steifer Vernetzer
- steifes Epoxid und flexibler Vernetzer
- flexibles Epoxid und steifer Vernetzer
- flexibles Epoxid und flexibler Vernetzer.

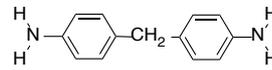
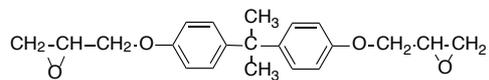
Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden von diesen vier Kombinationsmöglichkeiten nur zwei in der vorliegenden Arbeit näher betrachtet. Die hier synthetisierten Netzwerke basieren überwiegend auf steifen Epoxid- und Vernetzerstrukturen, bei ausgewählten Beispielen auch auf einem flexiblen Epoxid und einem steifen Vernetzer. Beim Einsatz eines Glycidylanilins anstelle eines Glycidylethers wird nicht nur die sterische Struktur variiert, sondern in hohem Maße auch die Reaktivität [341] und die sich ausbildenden Netzwerkstrukturen [342, 343]. Die Netzwerkbildung erfolgt in der Mehrzahl der Beispiele nach einem Stufenmechanismus. Darüber hinaus wurde das Prinzip der photoinduzierten vernetzenden Polymerisation gewählt, um aus steifen Diglycidylethern Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur herzustellen. Eine Zusammenstellung der Struktur der eingesetzten Glycidylverbindungen und der Vernetzerkomponenten enthält Tabelle 1.

Die in Tabelle 1 enthaltenen Diglycidylether des Bisphenol-A und des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats sowie das Diglycidylanilin sind wegen der eingeschränkten Drehbarkeit der Phenylringe im Fall der Diglycidylether und der Behinderung der an den Stickstoff gebundenen Glycidylgruppen im Fall des Diglycidylanilins in die Gruppe der steifen Epoxidverbindungen einzuordnen. Eine weitere Erhöhung der Kettensteifigkeit der Glycidylverbindung wird durch Verknüpfen von Bisphenol-A-Strukturen über Methylenbrücken in den entsprechenden Novolakharzen erzielt (Kapitel 2.4.2). Demgegenüber ist der Diglycidylether des Butandiol-1,4 ein klassisches Beispiel für ein flexibles Bisepoxid. Als Vernetzerkomponente wurde für eine Vielzahl von Versuchen das 4,4'-Diaminodiphenylmethan eingesetzt, das zu den steifen Vernetzerkomponenten zählt. Der Zusatz von Imidazol als Beschleuniger für die Amin-Epoxid-Reaktion bewirkt zwar eine Veränderung der Struktur der gebildeten Netzwerke gegenüber der autokatalytischen Netzwerkbildung aus dem Diglycidylether und dem 4,4'-Diaminodiphenylmethan, ändert aber nichts an deren generellen Einsortierung in die Haupttypen. Der Einsatz eines Beschleunigers während der Amin-Epoxid-Reaktion sollte nach Ansicht des Autors dieser Schrift besonders auch im Hinblick auf die Funktionalität diskutiert werden (Kapitel 2.4.2).

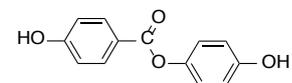
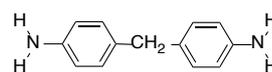
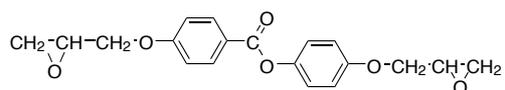
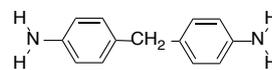
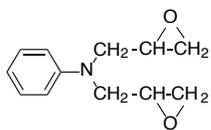
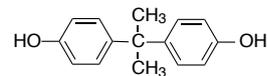
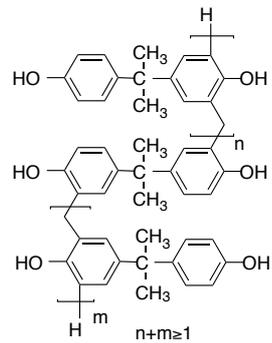
Tabelle 1: Glycidylverbindungen und Vernetzerkomponenten, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden

Glycidylverbindung

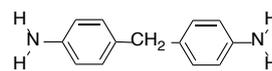
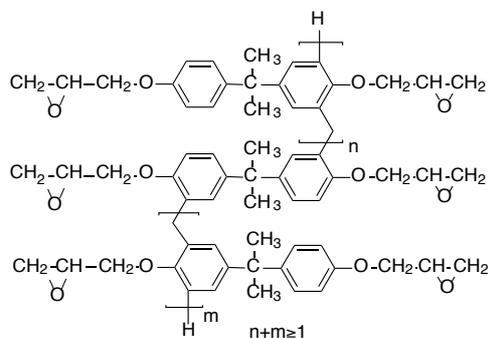
Vernetzer

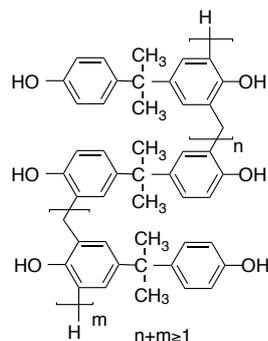
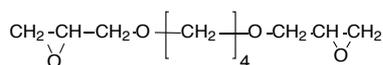
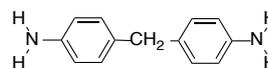
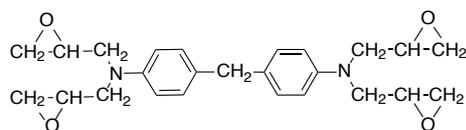


-Abwesenheit eines Beschleunigers
- in Gegenwart von Imidazol



kationisches Photoinitiatorsystem





Neben dem aromatischen Diamin wurde auch das Bisphenol-A als Vernetzkomponente herangezogen, das sich im Hinblick auf die Struktur von dem genannten aminischen Vernetzer durch eine eingeschränkte Beweglichkeit der Phenylringe infolge der Substitution des Brückenatoms durch zwei Methylgruppen aber auch durch eine andere Funktionalität auszeichnet. Durch Verknüpfen von Bisphenol-A-Strukturen über Methylenbrücken in den Bisphenol-A-Novolaken wird nicht nur die Kettenbeweglichkeit weiter reduziert, sondern auch die Funktionalität des Vernetzers erhöht. Die Funktionalität ist für die Netzwerksynthese ein wichtiger Parameter und soll im nächsten Punkt näher betrachtet werden.

2.4.2. Variation der Funktionalität der Ausgangsmaterialien

Von polyfunktionellen Epoxidverbindungen wird häufig gesprochen, wenn die Moleküle mehr als zwei Epoxidgruppen enthalten ^[344]. Zu klären bleibt jedoch die Frage nach der tatsächlichen Funktionalität. In den mehr technologisch orientierten Arbeiten zur Bildung und zur Struktur von Epoxidnetzwerken wird häufig als Funktionalität die Zahl der Epoxidgruppen im Molekül angesehen. In Abwesenheit eines Beschleunigers ist diese Betrachtungsweise für eine Vielzahl von Vernetzungsreaktionen, die nach einem Stufenmechanismus ablaufen, durchaus gerechtfertigt. Wesentlich schwieriger wird die Beantwortung der Frage nach der Funktionalität von Epoxidmonomeren bei der Betrachtung der Reaktion mit einem Vernetzer in Gegenwart eines Beschleunigers. Hier kann aus der Sicht des Autors dieser Schrift die Funktionalität

aufgrund der Weiterreaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen mit weiteren Epoxidmolekülen [76, 85, 88] nicht gleich der Zahl der Epoxidgruppen sein, sondern sollte entsprechend höher sein. Die tatsächliche Höhe ist jedoch von den konkreten Reaktionsbedingungen abhängig.

Technologisch wichtige Epoxidverbindungen mit mehr als zwei Glycidylgruppen im Molekül sind beispielsweise die Triglycidylverbindung des Trihydroxybiphenyls, die Tetraglycidylverbindung des 1,1,2,2-Tetra-4-hydroxyphenylethans, das N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, die Triglycidylverbindung des 4-Aminophenols, aber auch Novolakepoxidharze auf der Basis von Phenol, Kresolen, Resorcin und Bisphenol-A sowie die Triglycidylverbindung des Propantriol-1,2,3. Dabei unterscheiden sich die Glycidylaniline von den Glycidylethern nicht nur in Bezug auf ihre Reaktivität [341] sondern auch im Hinblick auf die Netzwerkstrukturen [342, 343]. Durch Variation der zentralen Brückenstruktur zwischen den Aromaten und deren Position am Aromaten ist auch bei dem N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan eine Modifizierung des Eigenschaftsprofils in bestimmten Grenzen möglich [209, 345]. Eine Verringerung der Zahl der Glycidylgruppen von vier im N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan auf zwei im N,N'-Diglycidyl-N,N'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan gestattet bei einer Kombination der beiden Verbindungen die Synthese von Netzwerken mit einer kontrollierten Vernetzungsdichte [346]. Zwischen der mittleren Funktionalität der miteinander reagierenden Monomeren einerseits und der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit sowie der Struktur der gebildeten Netzwerke andererseits sollte somit ein unmittelbarer Zusammenhang bestehen.

Die systematische Untersuchung verschiedener Einflußgrößen auf die mittlere Funktionalität ausgewählter vernetzender Systeme auf den Netzwerkbildungsprozeß, auf die Struktur und auf ausgewählte thermische Eigenschaften der gebildeten Netzwerke stellen weitere Anliegen der vorliegenden Schrift dar. Dazu werden Monomere eingesetzt, die zwei oder mehr Glycidylgruppen enthalten (Tabelle 1). Als Monomere mit zwei Glycidylgruppen wurden der Bisphenol-A-Diglycidylether, das N,N-Diglycidylanilin und der Diglycidylether des Butandiol-1,4 ausgewählt. Über mehr als zwei Glycidylgruppen verfügen das N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und Novolakepoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken. Die aromatischen Glycidylverbindungen werden mit Hilfe von reaktionsfähigen Comonomeren (Tabelle 1) wie 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Bisphenol-A-Novolaken vernetzt, während der aliphatische Diglycidylether ausschließlich mit den Novolaken auf der Basis von Bisphenol-A umgesetzt wurde, um flexible Strukturen neben den steifen Novolakstrukturen in das Netzwerk einzubauen. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen steht die

Variation der Funktionalität sowohl der Glycidylverbindung als auch des Vernetzers. Ein weiterer in diesem Zusammenhang zu betrachtender Aspekt ist der Einfluß eines Beschleunigers, da eine Vielzahl von technologisch wichtigen Epoxidvernetzungen in Anwesenheit einer solchen katalytisch wirksamen Substanz durchgeführt werden, die selbst auch aktiv in das Reaktionsgeschehen eingreifen kann. Hierbei steht vor allem die Untersuchung von Teilreaktionen im Mittelpunkt, die auch die Struktur der gebildeten Netzwerke beeinflussen können. Als Beschleuniger wurde Imidazol im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Imidazole zählen zu den technologisch wichtigen Beschleunigern. Darüber hinaus sind diese Beschleuniger von wissenschaftlichem Interesse, da sie ausgezeichnete Nucleophile darstellen und Imidazolverbindungen mit NH-Funktion zusätzlich über ein acides Zentrum verfügen, welches eine katalytische Funktion besitzt.

Die Beeinflussung der mittleren Funktionalität sollte sich auch im Netzwerkbildungsprozeß, in der Netzwerkstruktur und in ausgewählten Eigenschaften widerspiegeln. Untersuchungen an nichtvernetzungs-fähigen löslichen Modellsystemen sollen Auskunft über ablaufende Teilreaktionen und sich bildende Produkte geben. Die ermittelten Strukturen sollten auch in den Netzwerken wiederzufinden sein, um die qualitative Übertragbarkeit der Modellreaktionen zu sichern. Die während der Umsetzung einer Glycidylverbindung mit einem Comonomer ablaufenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse stellen die Grundlage für die Bildung der Epoxidnetzwerke dar und sollen im folgenden näher betrachtet werden.

3. *Epoxidnetzwerke*

Die Bildung von Epoxidnetzwerken erfolgt überwiegend durch thermische Reaktion des Epoxidmonomeren mit einem Comonomer nach einem Stufenmechanismus. Für ausgewählte technologische Anwendungen wird auch das Prinzip der nach einem Kettenmechanismus ablaufenden vernetzenden Polymerisation eingesetzt. In jedem Fall ist die Netzwerkbildung als ein komplizierter Prozeß aus chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen (siehe Kapitel 2.1.1) zu betrachten. Zur Klärung der bei der Umsetzung des epoxidgruppenhaltigen Monomeren mit einem Comonomeren ablaufenden chemischen Reaktionen werden häufig Modellreaktionen betrachtet. Dabei versteht man unter einer Modellreaktion die Umsetzung von nichtvernetzungs-fähigen Ausgangsverbindungen zu löslichen niedermolekularen oder oligomeren Reaktionsprodukten.

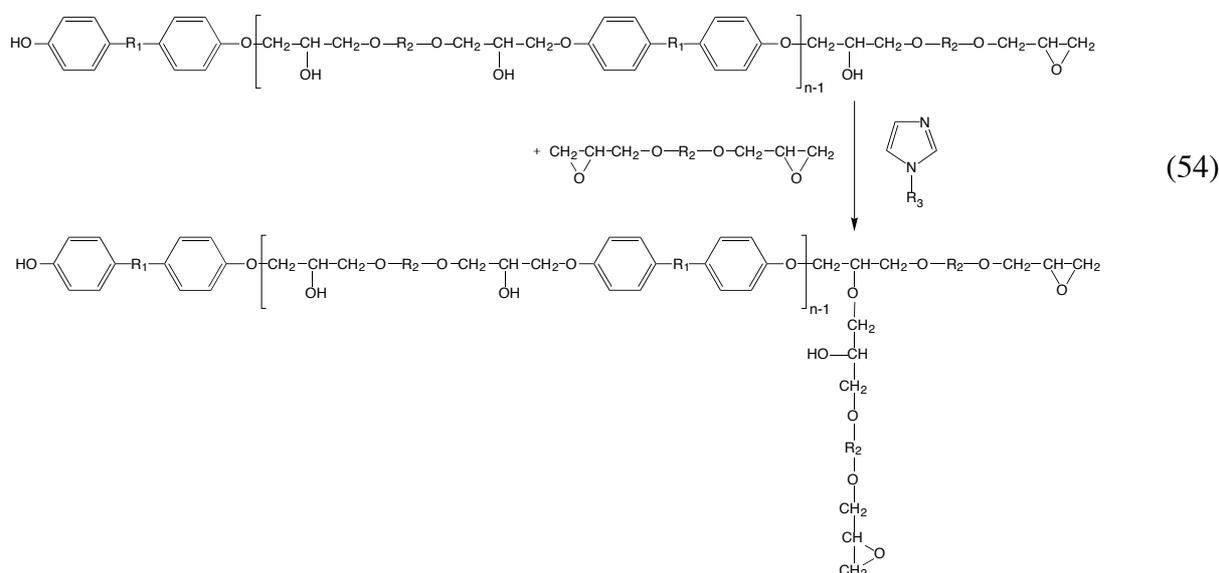
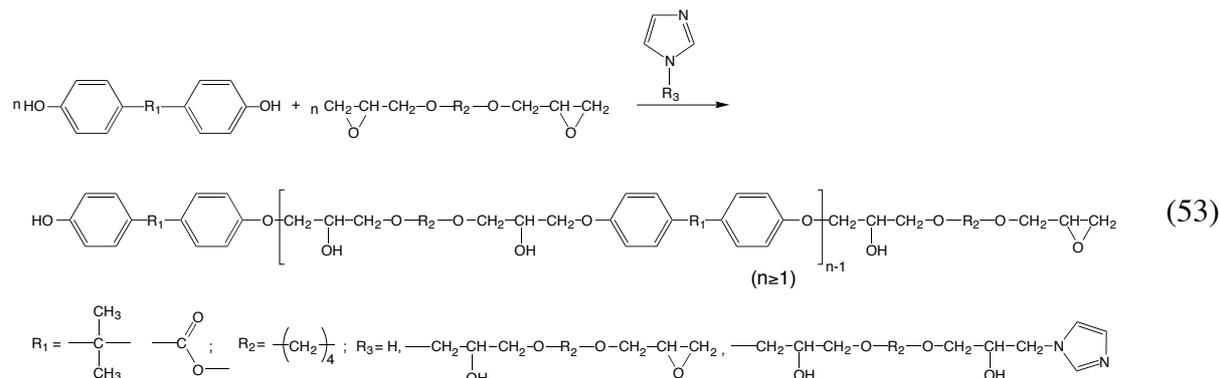
3.1. *Modellreaktionen zur Analyse von Epoxidnetzwerkbildungsreaktionen*

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Modellreaktionen beinhalten die Umsetzung von Mono- oder Diglycidylethern mit einer H-aciden Verbindung (z. B. Bisphenole, Anilin) zu löslichen niedermolekularen oder oligomeren Reaktionsprodukten. Aufgrund der Löslichkeit der Reaktionsprodukte ist eine Vielzahl von analytischen Methoden zur Verfolgung der Modellreaktionen einsetzbar und eine Analyse der gebildeten Produkte nach erfolgter präparativer Aufarbeitung bei geschickter Reaktionsführung möglich. Die für das jeweilige Comonomer gewählten Modellverbindungen Bisphenol-A, 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und Anilin verfügen jeweils über zwei primäre Reaktionszentren, die sich aus sterischer Sicht dadurch unterscheiden, daß sie bei den Bisphenolen räumlich voneinander getrennt sind und sich beim Anilin in unmittelbarer Nachbarschaft befinden. Neben dem Comonomeren wird auch die Rolle eines in niedriger Konzentration zugesetzten Beschleunigers näher betrachtet. Während die Bisphenol-A-Glycidylether-Reaktion in Abwesenheit eines Beschleunigers bei 120°C nicht stattfindet, reagiert Anilin mit der Glycidylverbindung in einem autokatalytischen Prozeß.

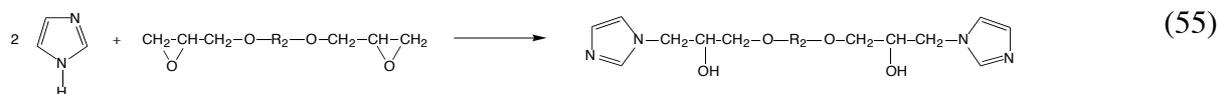
3.1.1. *Epoxid-OH-Reaktionen*

Die zwischen Glycidylverbindungen und phenolischen Hydroxylgruppen in Gegenwart eines Beschleunigers ablaufenden Reaktionen sind aus der Literatur [76, 85, 88, 96, 347-356] gut bekannt. Danach reagieren phenolische Hydroxylgruppen wesentlich schneller mit Glycidylgruppen (Gleichung 53) als die in diesem ersten Reaktionsschritt gebildeten sekundären

Hydroxylgruppen (Gleichung 54).



Die Selektivität der Katalyse ist dabei abhängig vom eingesetzten Beschleuniger [356] und dessen Konzentration [76]. So wird in Gegenwart einer sehr niedrigen Imidazol-Konzentration (z.B. 0,75 Ma-%) im wesentlichen die Reaktion zwischen der phenolischen Hydroxylgruppe und der Epoxidgruppe beschleunigt, während eine Erhöhung der Konzentration des Imidazolderivates (z.B. auf 1,49 Ma-%) die Weiterreaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppe bewirkt [76]. Beim Einsatz von in 1-Stellung unsubstituierten Imidazolderivaten ist außerdem deren Reaktion mit dem Glycidylether unter Bildung von Additionsprodukten zu berücksichtigen, die ebenfalls effektive Beschleuniger darstellen [357, 358] (Gleichung 55).



Die Umsetzung von Bisphenol-A mit einem Diglycidylether bei Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen in Gegenwart einer niedrigen Imidazolkonzentration (0,65 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) führt zu löslichen Reaktionsprodukten (Gl. 53). Der Konzentrationsverlauf an nicht umgesetzten Epoxidgruppen während dieser Reaktion als Funktion der Zeit ist in Abbildung 1 dargestellt. Wird dagegen ein Novolak auf der Basis von Bisphenol-A als Reaktionspartner für den Diglycidylether unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, so ist eine langsamere Reaktion im Vergleich zu reinem Bisphenol-A zu beobachten (Abb. 1). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der Bisphenol-A-Novolak neben den Oligomeren nicht umgesetztes Bisphenol-A enthält [359]. Das Auftreten einer Induktionsperiode im Falle der Bisphenol-A-Novolake und deren niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Bisphenol A kann somit nicht auf die etwas geringere Löslichkeit der Bisphenol-A-Novolake zurückgeführt werden. Die Ursache für diesen Effekt sollte vor allem in der Struktur dieser Novolake zu suchen sein.

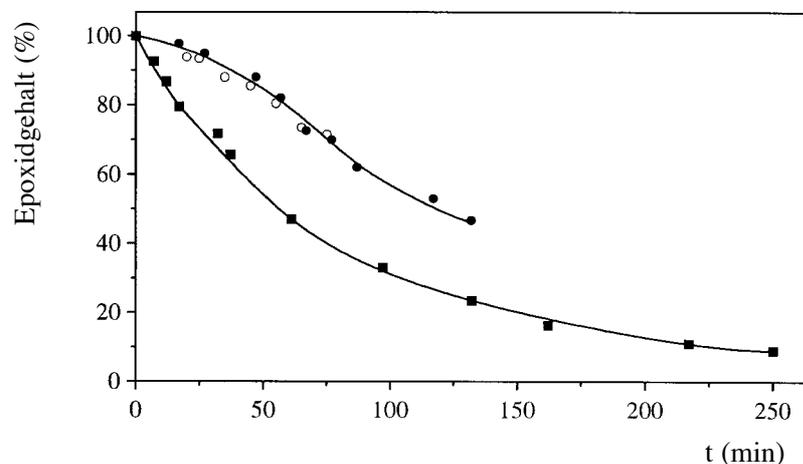
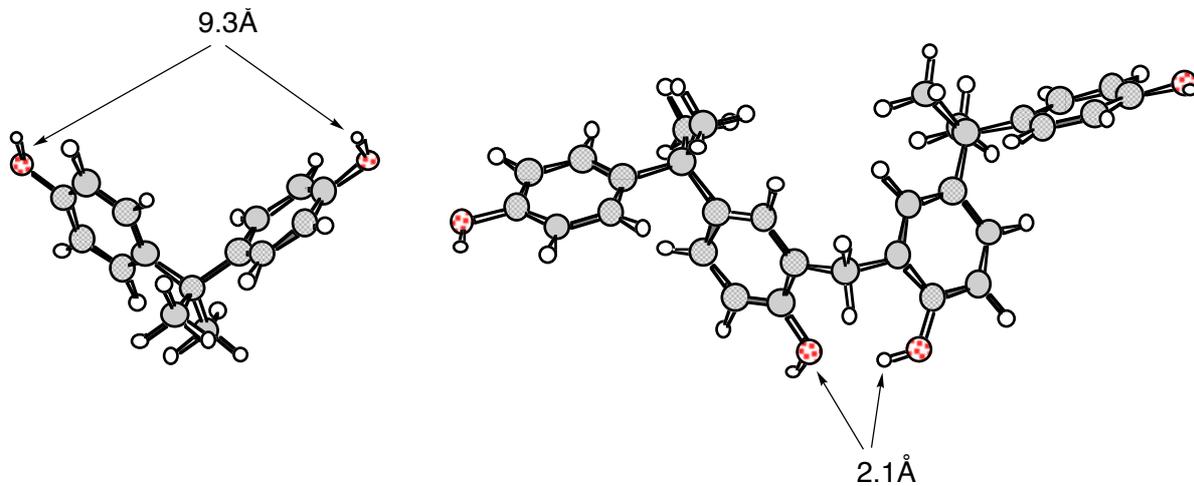


Abbildung 1: Zeitabhängiger Verlauf der Konzentration der nicht umgesetzten Epoxidgruppen während der Umsetzung des Diglycidylethers des Butandiol-1,4 mit Bisphenol-A (■) bzw. mit Bisphenol-A-Novolaken (Gehalt an Methylenbrücken in Bezug auf Bisphenol-A-Strukturen in den Bisphenol-A-Novolaken: 0,38 (•) und 0,85 (o)) bei einer Temperatur von 100 °C unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen und einer Beschleunigerkonzentration von 0,65 mol-% Imidazol bezogen auf die Epoxidgruppen [360]



Schema 10: Mittels AM1-Rechnung optimierte sterische Struktur des Bisphenol-A (energieminimierte Konformation, Bildungswärme $-201,3$ kJ/mol) und von methylenverbrückten Bisphenol-A-Strukturen als einfaches Modell für die in den Bisphenol-A-Novolaken enthaltenen Oligomeren (energieminimierte Konformation, Bildungswärme $-412,4$ kJ/mol) [360]

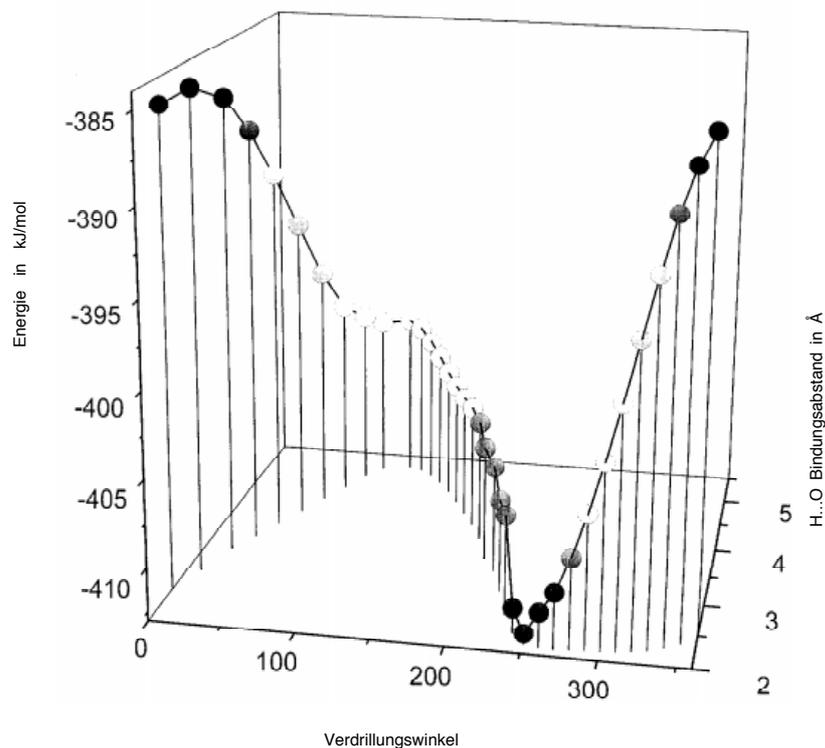


Abbildung 2: Zusammenhang zwischen der mit Hilfe des AM1-Verfahrens berechneten Energie, dem Abstand der benachbarten phenolischen Hydroxylgruppen und der Variation des Tetraederwinkels zwischen der Phenylgruppe und der $C(CH_3)_2$ -Gruppe in der methylenverbrückten Bisphenol-A-Struktur aus Schema 10, wobei für jede Geometrieoptimierung bei dem entsprechenden Tetraederwinkel der Abstand der benachbarten phenolischen Hydroxylgruppen berechnet wurde [360]

Zur Diskussion sterischer Effekte wurde die Struktur des Bisphenol-A-Moleküls (Schema 10) mit der Struktur von methylenverbrückten Bisphenol-A-Strukturen (Schema 10) als einfaches Modell für die in dem Novolak enthaltenen Oligomere verglichen. Der mit Hilfe von AM1-Rechnungen ermittelte Abstand beträgt zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen in dem Bisphenol-A-Molekül $9,3 \text{ \AA}$ (Schema 10), woraus geschlußfolgert werden kann, daß die Reaktivität des Bisphenol-A hauptsächlich durch die Acidität der phenolischen Hydroxylgruppen bestimmt wird und sterische Behinderungen ausgeschlossen werden können. Der zwischen den beiden ortho-ständigen phenolischen Hydroxylgruppen der methylenverbrückten Bisphenol-A-Struktur ebenfalls mittels AM1-Rechnungen ermittelte Abstand beträgt etwa $2,1 \text{ \AA}$ und ist im Vergleich zum Bisphenol-A wesentlich geringer. Das rechtfertigt die Diskussion von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den Bisphenol-A-Novolaken. In der Literatur wird das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen bei einem Abstand von weniger als $2,9 \text{ \AA}$ diskutiert [361]. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen mit der AM1-Methode zeigen deutlich, daß zwischen dem Diederwinkel der Phenyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Struktur, dem Abstand der benachbarten phenolischen Hydroxylgruppen und der Energie der optimierten Struktur ein Energieminimum bei einem Diederwinkel von 250° zwischen der Phenylgruppe und der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in der methylenverbrückten Bisphenol-A-Struktur (Abbildung 2) existiert, wobei die phenolischen Hydroxylgruppen den geringsten Abstand voneinander haben. Eine Veränderung des Verdrillungswinkels in beiden Richtungen bewirkt einen Anstieg der für das Molekül berechneten Energie. Ein weiteres lokales Energieminimum wurde bei einem Diederwinkel von 100° zwischen der Phenylgruppe und der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in der methylenverbrückten Bisphenol-A-Struktur gefunden, wobei zwar die geringste sterische Behinderung bei den Phenylringen auftritt, aber die phenolischen Hydroxylgruppen den größten Abstand voneinander haben [360]. Ein Vergleich der IR-Spektren des Bisphenol-A mit dem der Bisphenol-A-Novolake [359] zeigt eine wesentlich breitere Bande zwischen 3200 und 3500 cm^{-1} im Fall der Bisphenol-A-Novolake (Abbildung 3) und bestätigt somit die Ergebnisse der AM1 Rechnungen und die daraus gezogene Schlußfolgerung. Die Verbreiterung der Hydroxylgruppenschwingung in den Bisphenol-A-Novolaken ist auf die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die sich infolge der Verknüpfung der Bisphenol-A-Strukturen durch Methylenbrücken¹ ausbilden [359].

¹Die Methylenbrücken sind im IR-Spektrum als Schwingung zwischen 850 und 900 cm^{-1} und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisbar. Außerdem geben HPLC- und GPC-Untersuchungen Auskunft über das Vorhandensein von höhermolekularen Reaktionsprodukten in den Bisphenol-A-Novolaken [359].

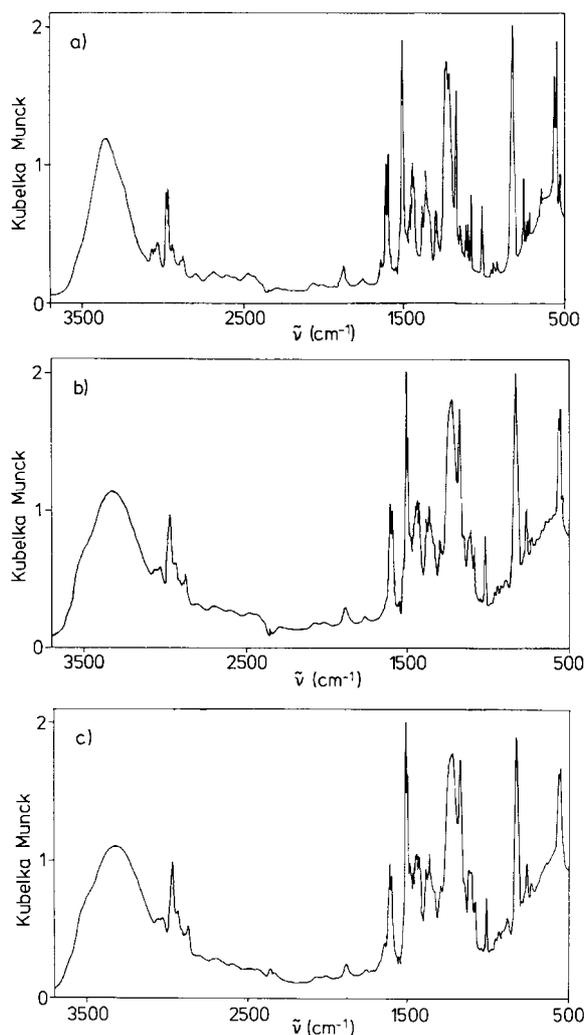


Abbildung 3: FT-IR-Spektren von Bisphenol-A (a) und von Bisphenol-A-Novolaken mit einem mittleren Gehalt an Methylenbrücken von 0,38 (b) und 0,76 (c) bezogen auf Bisphenol-A-Strukturen [359]

Die langsamere Reaktion der Novolake mit dem Diglycidylether kann daher auf die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den Bisphenol-A-Novolaken zurückgeführt werden, die erst aufgebrochen werden müssen, bevor eine Reaktion mit dem Epoxid erfolgen kann. Die Ausbildung von stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen infolge der zur phenolischen Hydroxylgruppe orthoständigen Methylenbrücken ist auch bei anderen Phenolharzen gefunden worden [362, 363]. Strukturelle Veränderungen des Bisphenol-A-Moleküls durch Verbrückung von Bisphenol-A-Strukturen mit einer Methylengruppe in ortho-Stellung zu den phenolischen Hydroxylgruppen können als Ursache für die Reaktivitätsunterschiede zwischen Bisphenol-A und den Bisphenol-A-Novolaken angesehen werden. Außer den

betrachteten Reaktivitätsunterschieden zwischen dem Bisphenol und dem Novolak wurden Unterschiede im Hinblick auf die Produktbildung beobachtet. Während bei der Reaktion von Bisphenol-A mit einem Diglycidylether unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausschließlich lösliche Produkte gebildet werden und demzufolge die Reaktion bis zu einem relativ hohen Umsatz mittels klassischer Methoden verfolgt werden kann, treten bei der Umsetzung der Bisphenol-A-Novolake mit dem Diglycidylether unlösliche Produkte bereits bei wesentlich niedrigeren Umsätzen auf. Dabei ist die Zeit des Auftretens unlöslicher Produkte von der Zahl der Methylenbrücken in dem jeweiligen Bisphenol-A-Novolak abhängig^[360]. Mit der Zahl der Methylenbrücken in den Novolaken variiert auch die Zahl der phenolischen Hydroxylgruppen in den betrachteten Novolakmolekülen und damit die Funktionalität (Kapitel 3.2.3).

Neben der Strukturvariation des phenolischen Comonomeren durch Verbrückung gleicher Moleküle mit Hilfe von Methylenbrücken kann dessen Struktur durch Variation der zentralen Brückenstruktur zwischen den Phenylringen variiert werden. Dieses Prinzip wird am Beispiel des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats gezeigt, welches eine Esterstruktur als halbstarre Brückenstruktur zwischen den Phenylringen enthält. Bisphenol-A besitzt dagegen mit der Isopropylengruppe eine drehbare Brückenstruktur zwischen den starren Strukturelementen (vergleiche Schema 1). Diese Strukturvariation bewirkt auch Änderungen in der chemischen Reaktivität der phenolischen Hydroxylgruppen des Bisphenols, die besonders im Anfangsbereich der Reaktion der Bisphenole mit einem Glycidylether sichtbar werden (Abbildung 4)^[364].

Im Gegensatz zu Bisphenol-A ist das 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat ein unsymmetrisches Molekül, dessen phenolische Hydroxylgruppen eine unterschiedliche Reaktivität in Bezug auf den Glycidylether besitzen^[364]. Modelluntersuchungen zur Reaktion von 4-Methoxyphenylglycidylether mit 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat bzw. 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat zeigen eine deutlich langsamere Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppe in para-Stellung zur Carbonylstruktur der Estergruppe (Abbildung 5). Diese Carbonylgruppe verursacht zwar eine höhere Acidität der phenolischen Hydroxylgruppe des 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoats im Vergleich zu der des 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoats, bewirkt aber gleichzeitig eine Mesomeriestabilisierung, so daß die Nucleophilie des aus 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und Imidazol gebildeten reaktiven Intermediates (Schema 11) verringert wird.

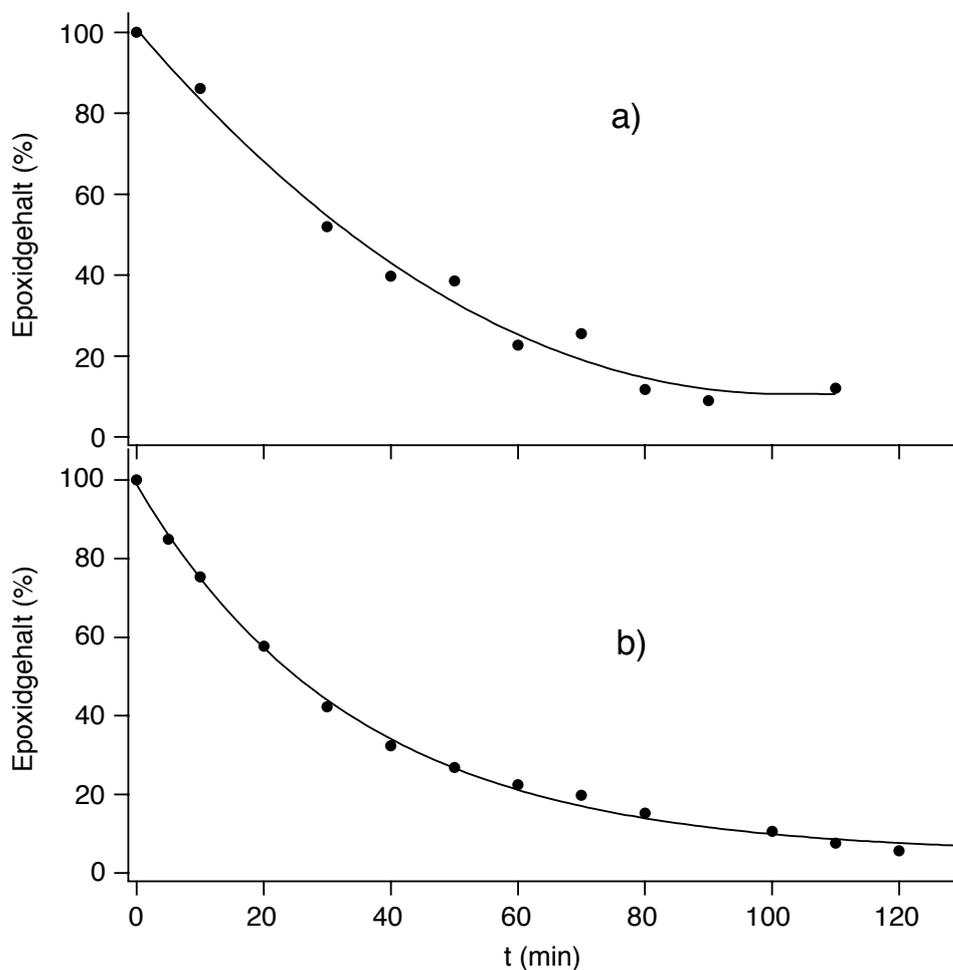


Abbildung 4: Zeitabhängiger Verlauf der Epoxidkonzentration (%) während der Reaktion eines Bisphenols (4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat (a); Bisphenol-A (b)) mit Phenylglycidylether bei 120°C in Gegenwart von 0,5 mol-% Imidazol bezogen auf die Epoxidgruppen und unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses der phenolischen Hydroxylgruppen zu den Epoxidgruppen [364]

Das aus 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und Imidazol gebildete nucleophile Agens ist dagegen nicht mesomeriestabilisiert. Ähnliche Reaktivitätsunterschiede wurden auch beim Vergleich von Phenyl-4-aminobenzoat und 4-Aminophenylbenzoat gefunden, wobei sich das 4-Aminophenylbenzoat als das reaktivere Comonomer in der Reaktion mit einem Glycidylether erwies [365].

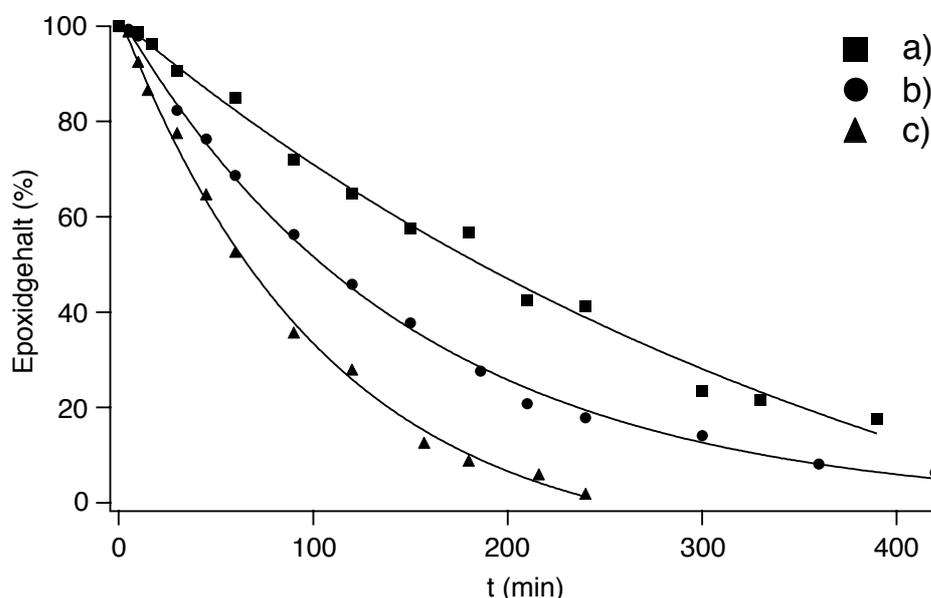
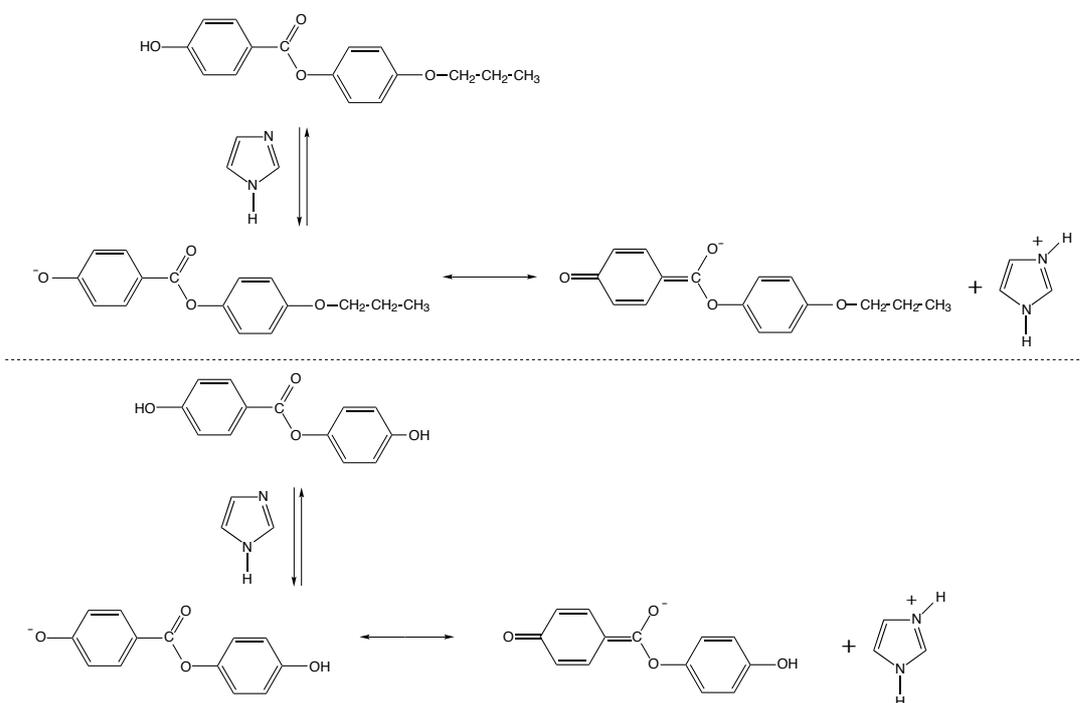


Abbildung 5: Zeitabhängiger Verlauf der Epoxidkonzentration (%) während der Reaktion verschiedener substituierter Phenylbenzoate (4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat (a); 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat (b); 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat (c)) mit 4-Methoxyphenylglycidylether bei 120°C in Gegenwart von 0,5 mol-% Imidazol bezogen auf die Epoxidgruppen und unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses der phenolischen Hydroxylgruppen zu den Epoxidgruppen [364]

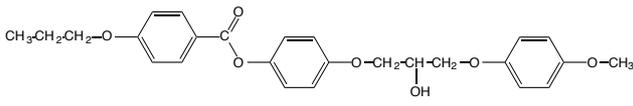
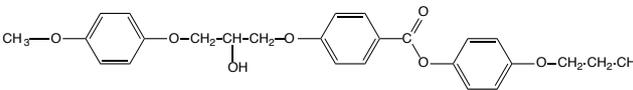
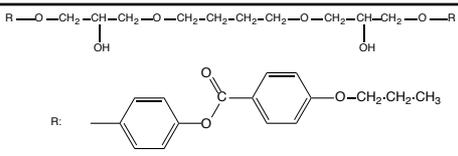
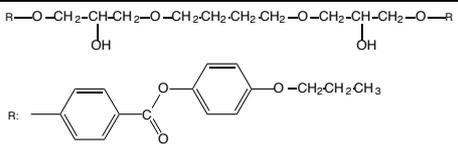
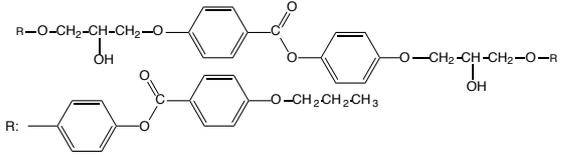
Die aus der Reaktion der betrachteten Modellverbindungen resultierenden Produkte können auch als Modelle für im Netzwerkbildungsprozess gebildete chemische Strukturen betrachtet werden. Diese Strukturen beeinflussen neben anderen Faktoren, zu denen beispielsweise die Reaktionstemperatur und der Einsatz von Orientierungshilfen während der Netzwerkbildung^[9] gehören, das Ordnungsverhalten der polymeren Netzwerke. Die betrachteten Modellverbindungen (Tabelle 2) zeigen deutlich den Einfluß der Position und der Anzahl der an die Substituenten gebundenen sekundären Hydroxylgruppen auf die Temperatur der flüssigkristallinen Phasenübergänge (Tabelle 2) und die gebildete Mesophase (siehe Abbildungen 6 - 10). Modellverbindungen, die nur ein Phenylbenzoatmesogen und zwei Hydroxylgruppen an den beidseitigen kurzen Alkylsubstituenten enthalten, zeigen kein mesomorphes Verhalten. Dagegen ist die Modellverbindung mit drei Phenylbenzoatmesogenen, die ebenfalls über kurze aliphatische Ketten, welche jeweils eine sekundäre Hydroxylgruppe enthalten, miteinander verbunden sind, mesomorph [364].



Schema 11: Mesomerieeffekt der Carbonylgruppe des 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoats und des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats in Gegenwart von Imidazol ^[364]

Die nematische Ordnungsstruktur des (4-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)carboxyloxy-4-phenyleneoxy)-propoxyphenyl)-4'-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)carboxyloxy-4-phenyleneoxy)propoxyphenylbenzoats ist in Abbildung 6 veranschaulicht. Dagegen ist die mesomorphe Struktur der Phenylbenzoate, die in nur einem der kurzen aliphatischen Alkylsubstituenten eine sekundäre Hydroxylgruppe enthalten, abhängig von der Stellung dieser Hydroxylgruppe zu dem Mesogen (Abbildungen 7 und 8). So zeigt das 4-Propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxybenzoat eine smektische Textur (Abbildung 7), während bei dem 4-(2-Hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))-propoxyphenyl-4'-propoxybenzoat eine andere Textur beobachtet wird (Abbildung 8). Weitere Informationen könnten mittels Röntgenstrukturuntersuchungen erhalten werden. Sind dagegen zwei Phenylbenzoatstrukturen über eine längere aliphatische Kette, die durch zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, miteinander verbunden, so ist die beobachtete Textur ebenfalls von der Stellung der sekundären Hydroxylgruppe zu der Phenylbenzoatstruktur abhängig. Ist die Hydroxylgruppe an der aliphatischen Kette in Nachbarschaft zur Hydrochinonstruktur des Phenylbenzoats positioniert, so wird eine Bâtonnet-Textur unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet (Abbildung 9). Eine nematische Textur zeigt dagegen die Modellverbindung, welche die Hydroxylgruppen an der längeren aliphatischen Kette in para-Stellung zur Carbonylgruppe gebunden trägt (Abbildung 10).

Tabelle 2: Mittels DSC bestimmte Phasenübergänge von flüssigkristallinen Modellverbindungen, die durch Reaktion eines Glycidylethers und eines substituierten Phenylbenzoats gebildet werden (Heiz- und Kühlraten = 10 K/min) [364] (ΔH in kJ mol⁻¹, ΔS in J mol⁻¹K⁻¹, Peakmaximum (T_{\max}) in °C)

Verbindungen	Heizlauf			Kühllauf		
	T_{\max}	ΔH	ΔS	T_{\max}	ΔH	ΔS
	105.7 130.5	28.73 2.15	75.8 5.3	94.4 56.8	- 2.9 -19.53	- 7.9 -59.2
	77.6 88.8	9.26 21.94	26.4 60.6	- *) -	- *) -	- *) -
	131.3 145.7	43.54 6.34	107.7 15.1	123.9 89.4	- 6.73 -36.57	- 16.7 -100.9
	77.6 92.0	6.84 3.74	19.5 10.2	75.3 51.5	- 0.70 - 0.10	- 2.0 - 0.3
	148.5 159.2	14.57 40.28	34.57 93.21	127.8 114.0	-36.19 - 2.58	- 90.3 - 6.7

*) 4-Propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxybenzoat zeigt während des Abkühlens aus der Schmelze keinen Peak. Während des darauf folgenden Heizlaufes treten dafür zwei Kristallisationspeaks auf.



Abbildung 6: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von (4-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)-carbonyloxy-4-phenyleneoxy)-propoxyphenyl)-4'-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)carbonyloxy-4-phenyleneoxy)propoxyphenylbenzoat während des Abkühlens aus der Schmelze bei 132°C [364]

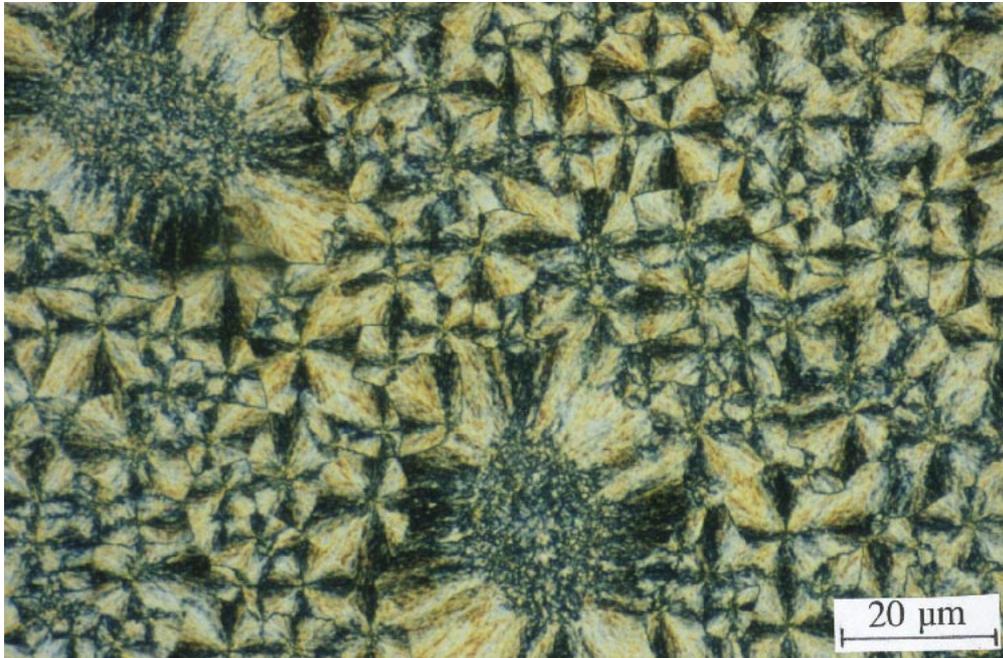


Abbildung 7: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von 4-Propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxybenzoat während des Aufheizens bei 86°C [364]

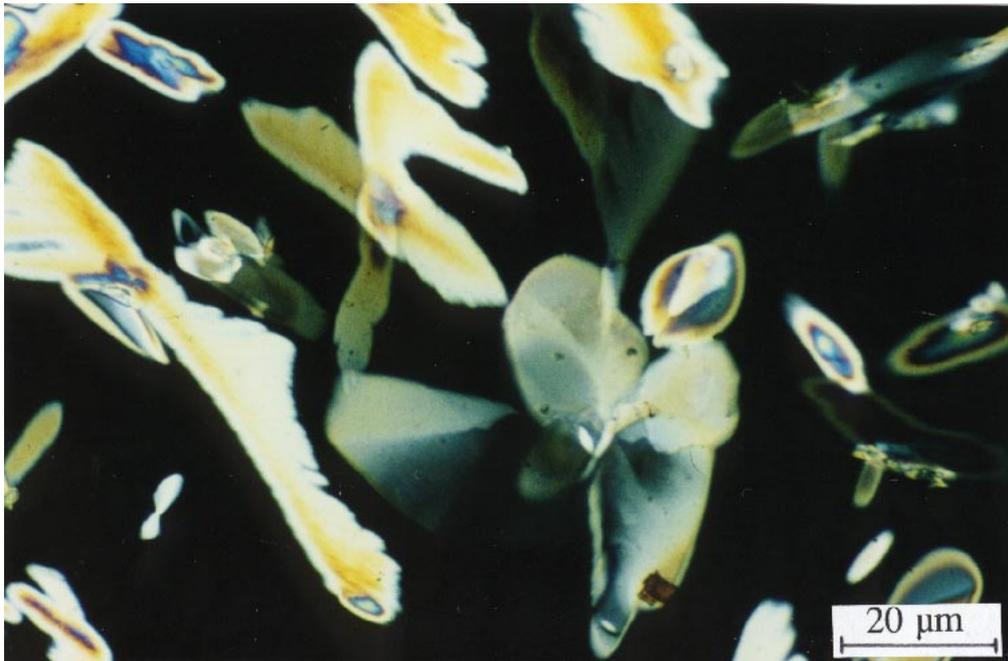


Abbildung 8: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von 4-(2-Hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))-propoxyphenyl-4'-prooxybenzoat während des Abkühlens aus der Schmelze bei 98°C [364]

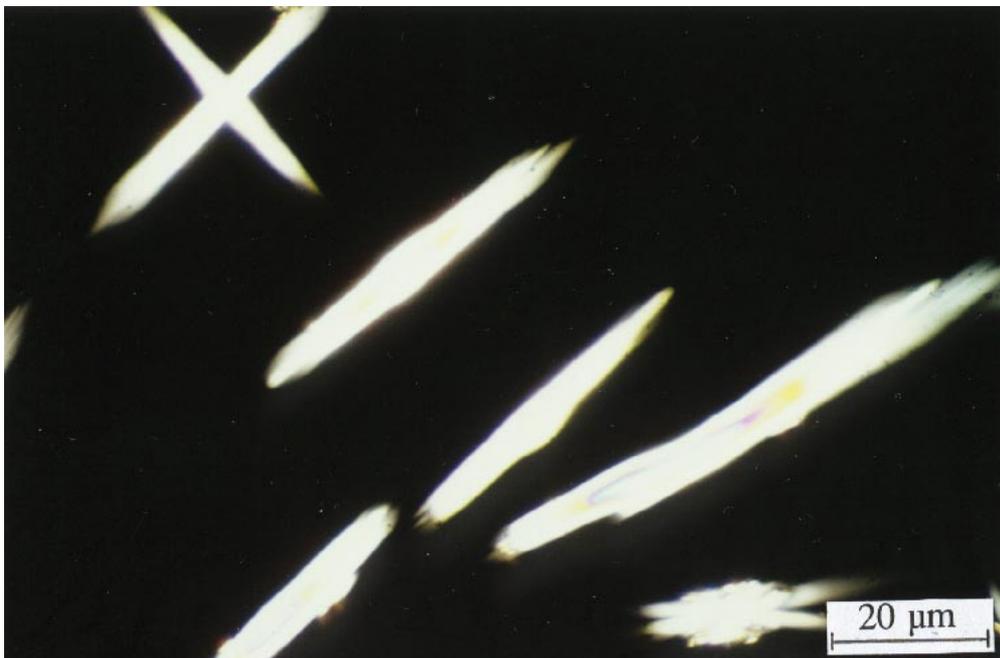


Abbildung 9: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von 1,4-Bis-(2-hydroxy-3-((4-propoxybenzoyloxy)-4-phenylen)-propoxybutan während des Abkühlens aus der Schmelze bei 123°C [364]

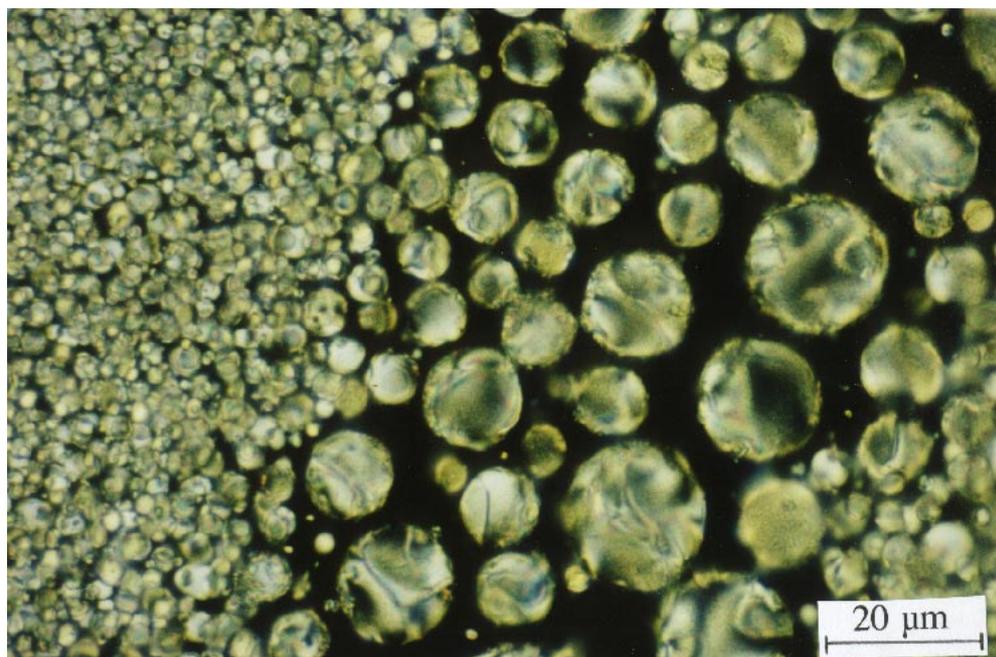
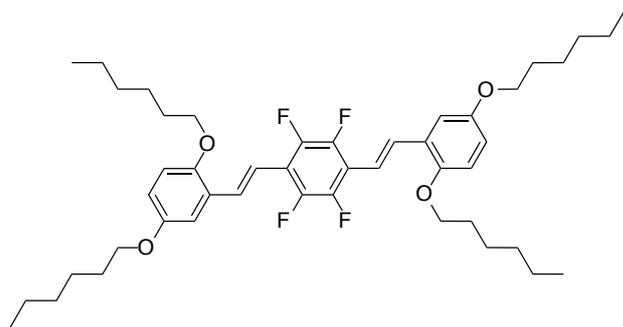
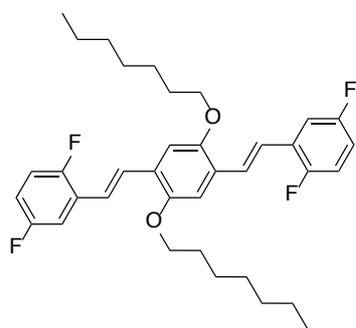


Abbildung 10: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von 1,4-Bis-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)oxy-(4-carbonylphenoxy)propoxybutan während des Aufheizens bei 79°C [364]

Generell kann eine Substitution an den Mesogenen durch Chlor [366], Fluor [367, 368] oder Alkoxyarylgruppen [369] in der geordneten Phase eine spezifische Ordnung induzieren. Wie an den folgenden Verbindungen gezeigt wird, kann dieses Prinzip universell eingesetzt werden. Durch sogenanntes “ π -stacking” können gebildete Ordnungsstrukturen zusätzlich beeinflusst werden. Dieses konnte am Beispiel von *trans,trans*-1,4-Bis-[2-(2',5'-dihexyloxy)phenylethenyl]-2,3,5,6-tetrafluorobenzen und von *trans,trans*-1,4-Bis-[2-(2',5'-difluoro)phenylethenyl]-2,5-diheptyloxybenzen gezeigt werden [370]. Die lange Alkoxygruppe und die Fluorsubstitution sind verantwortlich für die Ausbildung diskotischer Texturen. Die diskotische Anordnung dieser Verbindungen sollte ausreichend sein, um geordnete Photoprodukte über eine [2+2]-Cycloaddition der Doppelbindung zu synthetisieren. Bei vergleichbaren Derivaten wie beispielsweise des *trans,trans*-1,4-Bis-(2-phenylethenyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzens konnte gezeigt werden, daß diese Cycloaddition in kristalliner Phase unter der Ausbildung unlöslicher Produkte abläuft [368]. Eine Substitution der langen Alkoxygruppe durch eine lange Alkylgruppe führt zu einem Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften. Diese alkoxysubstituierten fluorinierten Verbindungen zeigen neue Wege für die Entwicklung neuartiger Materialien. Die erzielten Ergebnisse können beispielsweise in weiteren Arbeiten als Grundlage für die Konzipierung von Epoxidmonomeren mit “ π -stacking” dienen.



trans,trans-1,4-Bis-[2-(2',5'-dihexyloxy)phenylethenyl]-2,3,5,6-tetrafluorobenzen



trans,trans-1,4-Bis-[2-(2',5'-difluoro)phenylethenyl]-2,5-diheptyloxybenzen



trans,trans-1,4-Bis-(2-phenylethenyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzen

Ein Vergleich des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats mit den beiden Modellphenolen (Abbildung 5) zeigt eine deutlich schnellere Reaktion des Bisphenols im Vergleich zu den Modellsubstanzen. Auch im Falle des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats kann eine durch die Carbonylgruppe in para-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe verursachte Mesomeriestabilisierung diskutiert werden, die hier zu einer Erhöhung der Nucleophilie der Hydroxylgruppe in para-Stellung zur Etherfunktion der Esterbrücke führt (Schema 11). Die höhere Nucleophilie der phenolischen Hydroxylgruppe der Hydrochinonstruktur des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats in Gegenwart von Imidazol kann somit als eine Ursache für die im Vergleich zu den Modellphenolen höhere Reaktivität des Bisphenols angesehen werden [364].

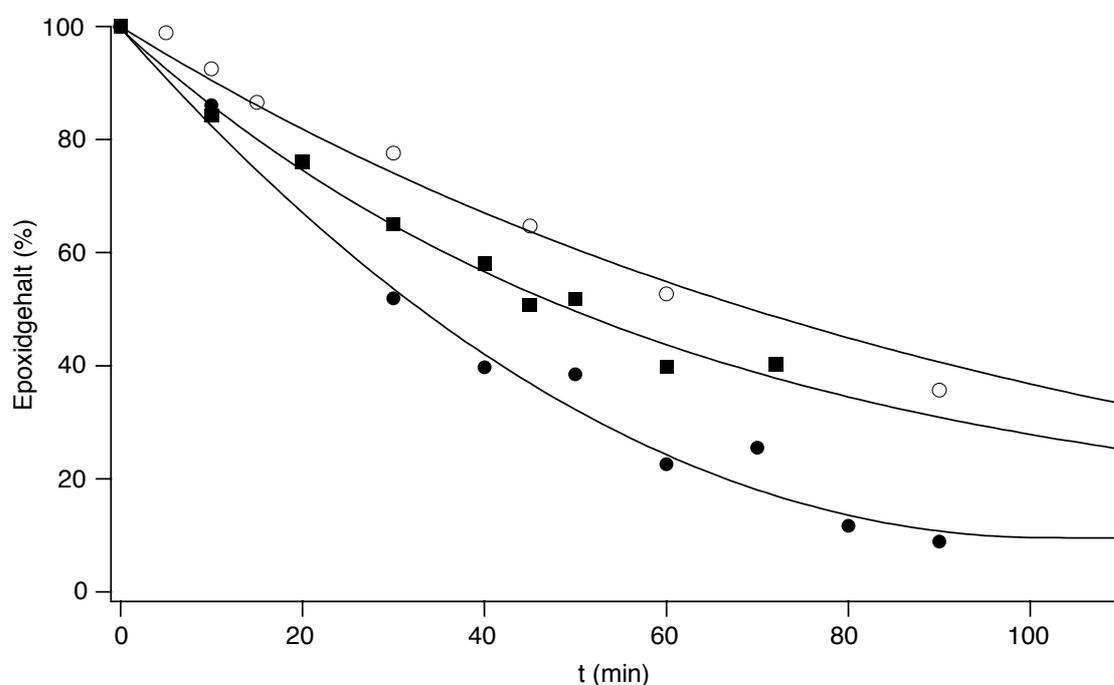


Abbildung 11: Zeitabhängiger Verlauf der Epoxidkonzentration (%) während der Reaktion von 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat mit verschiedenen Glycidylethern (Phenylglycidylether (●), 4-Methoxyphenylglycidylether (○) und Diglycidylether des Bisphenol-A (■)) bei 120°C in Gegenwart von 0,5 mol-% Imidazol bezogen auf die Epoxidgruppen und unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses der phenolischen Hydroxylgruppen zu den Epoxidgruppen [364]

Neben der Struktur des phenolischen Comonomeren beeinflusst aber auch der Glycidylether die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen phenolischer Hydroxylgruppe und Epoxidgruppe. So ist beispielsweise der Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) in der Reaktion mit 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat reaktiver als der 4-Methoxyphenylglycidylether, aber weniger reaktiv als der Phenylglycidylether (Abbildung 11). Dieses Ergebnis ist auf die

unterschiedliche Elektrophilie der Epoxidgruppe in den Glycidylethern zurückzuführen, die offensichtlich durch die Substituenten in para-Stellung zur Glycidylethergruppe beeinflusst wird, obwohl diese nicht in Konjugation mit der Epoxidgruppe treten. Der desaktivierende Einfluß der Substituenten am Phenylring in para-Stellung ^[371] zur Glycidylethergruppe steigt in der Reihenfolge:



Als weiterer Einflußfaktor auf die Reaktion zwischen einer phenolischen Hydroxylgruppe und einer Epoxidgruppe soll das Molverhältnis der reagierenden Gruppen betrachtet werden.

Abbildung 12 zeigt hierzu einen geringen Unterschied in der Reaktion zwischen stöchiometrischem Verhältnis der funktionellen Gruppen und einem Überschuß an phenolischen Hydroxylgruppen. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion in ihrer Geschwindigkeit bei Verwendung eines Epoxidüberschusses stark verzögert, was auf eine wesentlich langsamere Reaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen mit weiteren Epoxidgruppen im Vergleich zur Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppen zurückzuführen ist ^[372].

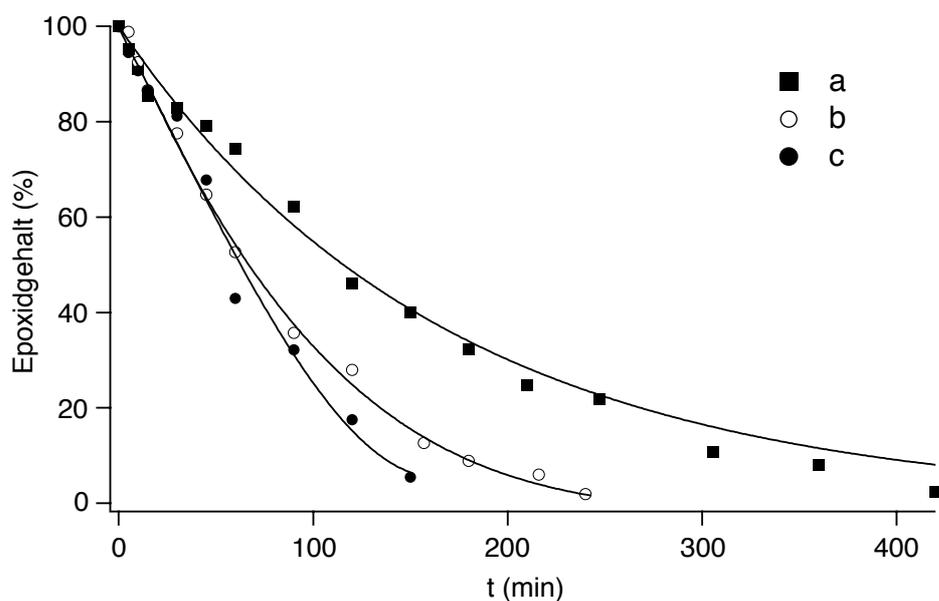
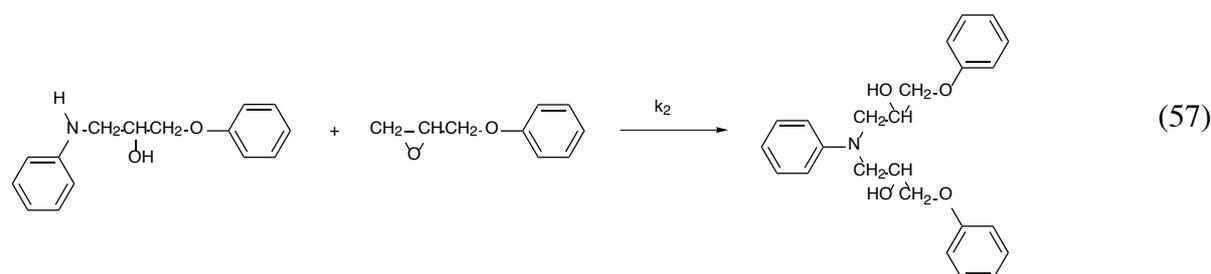
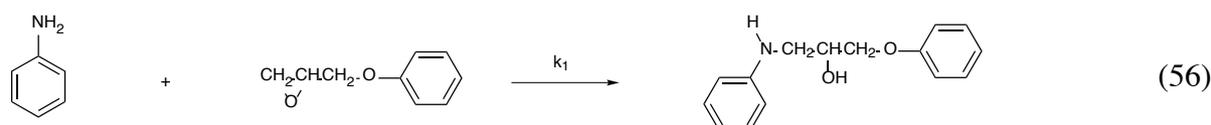


Abbildung 12: Zeitabhängiger Verlauf der Epoxidkonzentration (%) während der Reaktion von 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat mit 4-Methoxyphenylglycidylether bei 120°C in Gegenwart von 0,5 mol-% Imidazol und einem Molverhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen von 2:1 (a); 1:1 (b) und 1:2 (c) ^[364]

Im Gegensatz zu den diskutierten Reaktionen des Bisphenol-A mit einem Glycidylether, welche die Anwesenheit eines Beschleunigers erfordern, können Amine sowohl in Abwesenheit eines Beschleunigers als auch in dessen Gegenwart mit den Glycidylgruppen reagieren. Dabei bewirkt der Beschleuniger nicht nur eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern kann auch aktiv in das Reaktionsgeschehen eingreifen [373-379]. Auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der autokatalytischen Epoxid-Amin-Reaktion und der durch Imidazol beschleunigten Reaktion soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

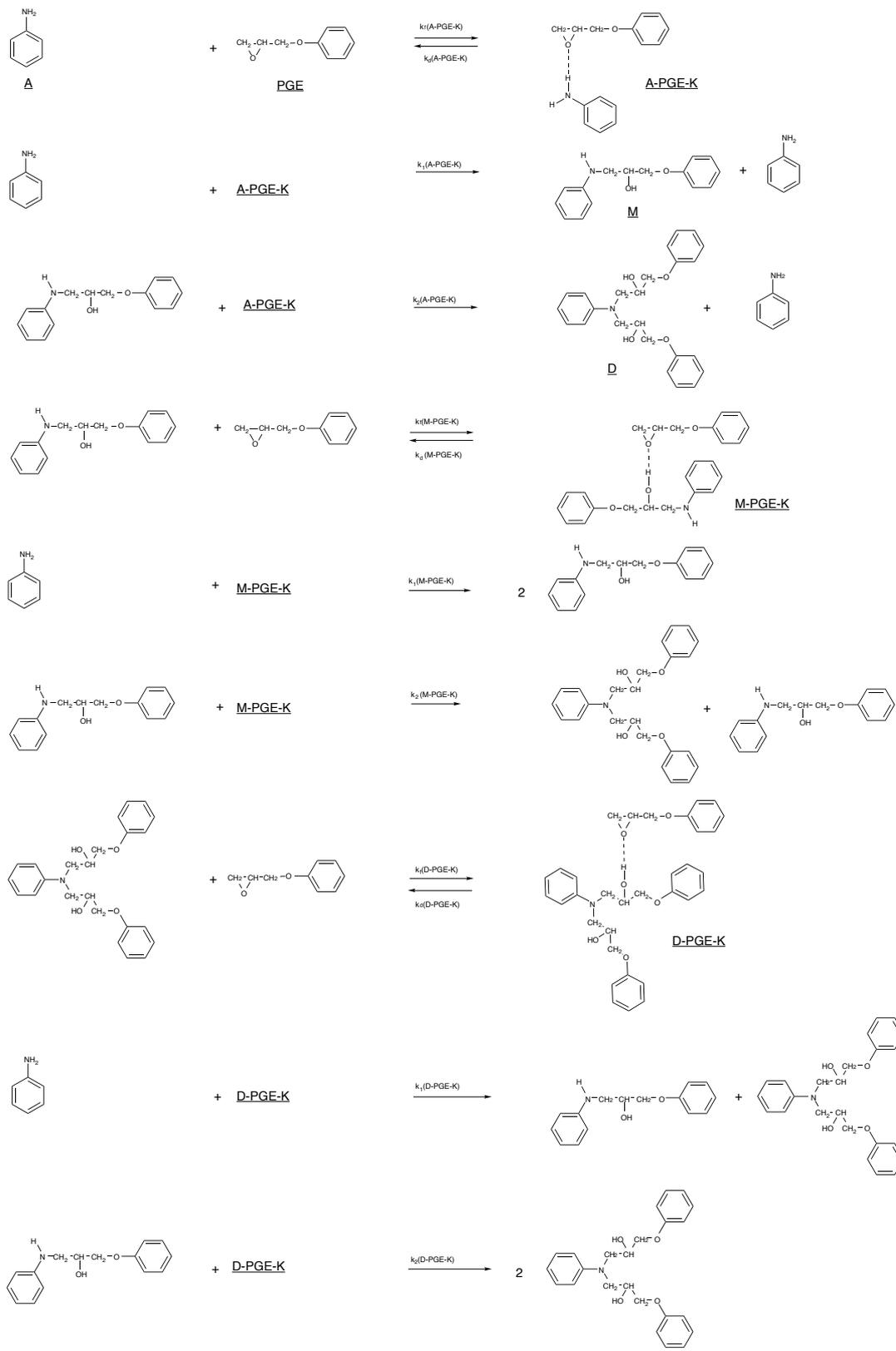
3.1.2. Epoxid-Amin-Reaktionen

Die Reaktionen zwischen Aminen und Glycidylethern in Abwesenheit eines Beschleunigers sind ausführlich in der Literatur [35, 380-409] diskutiert worden. Wesentlich weniger Originalarbeiten existieren dagegen zur beschleunigten Reaktion zwischen Aminen und Glycidylethern [375, 376, 379, 404, 410, 411]. Im Fall der Reaktion zwischen einem Glycidylether und Anilin in Abwesenheit eines Beschleunigers erfolgt im ersten Schritt die Addition der Epoxidgruppe an die primäre Aminogruppe des Anilins unter Bildung eines Additionsproduktes mit einer sekundären Aminogruppe und einer sekundären Hydroxylgruppe (Gleichung 56). In einem Folgeschritt reagiert diese sekundäre Aminogruppe mit einer weiteren Epoxidgruppe unter Ausbildung einer tertiären Aminstruktur (Gleichung 57).



Eine Reaktion der sekundären Hydroxylgruppen der Additionsprodukte findet in Abwesenheit eines Beschleunigers unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht statt. Das bedeutet, daß

auch bei Einsatz eines Überschusses an dem Glycidylether nur die in den Gleichungen 56 und 57 beschriebenen Reaktionsprodukte gebildet werden und der eingesetzte Glycidyletherüberschuß unumgesetzt im Reaktionsgemisch verbleibt [380, 412]. Die Kinetik der Anilin-Glycidylether-Reaktion ist jedoch wesentlich komplizierter als die Bruttoreaktionsgleichungen 56 und 57 beschreiben, da Protonendonatoren die Kinetik dieser Reaktion beeinflussen [380, 381, 388, 390, 391, 393, 400, 401, 403, 405-407]. Die während der Reaktion von Anilin mit einem Glycidylether gebildeten Reaktionsprodukte enthalten Hydroxylgruppen und katalysieren demzufolge als Protonendonatoren die Epoxid-Amin-Reaktionen. Daher wird dieser Prozeß auch als eine autokatalytische Reaktion betrachtet. Das Anilin wird dagegen nur von einigen Autoren als Protonendonator angesehen [379, 388]. Andere Autoren diskutieren die Funktion des Anilins als Protonendonator lediglich zu Beginn der Reaktion und vernachlässigen diese mögliche Funktion des Anilin im kinetischen Modell [405, 406]. Eigene Untersuchungen zur kinetischen Beschreibung der autokatalytischen Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion auf der Basis der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte, bei denen die einzelnen Protonendonatoren schrittweise in das kinetische Modell einbezogen wurden, haben gezeigt, daß sowohl das Anilin als auch die beiden Reaktionsprodukte die Geschwindigkeit der genannten Reaktion beeinflussen. Das verwendete kinetische Modell ist im Schema 12 dargestellt. Mit Hilfe einer Optimierung war es möglich, das resultierende Differentialgleichungssystem numerisch zu lösen [379, 413]. Durch vorgelagerte Gleichgewichtsreaktionen zwischen Protonendonator und Epoxidgruppe wird das Epoxid für den nucleophilen Angriff der Amine aktiviert. Hierbei hat sich die Einführung von drei vorgelagerten Gleichgewichten, die das Anilin und die nach den Gleichungen 56 und 57 gebildeten Reaktionsprodukte als Protonendonator beschreiben, als notwendig und hinreichend erwiesen. Wie die Abbildungen 13 bis 15 zeigen, ist das im Schema 12 dargestellte kinetische Modell gut geeignet, um den Verlauf der Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte während der Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion sowohl im Fall eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu aminischem Wasserstoff (Abbildung 13) als auch bei einem Überschuß an Epoxidgruppen (Abbildungen 14 und 15) zu beschreiben.



Schema 12: Kinetisches Modell zur Beschreibung der autokatalytischen Glycidylether-Anilin-Reaktion

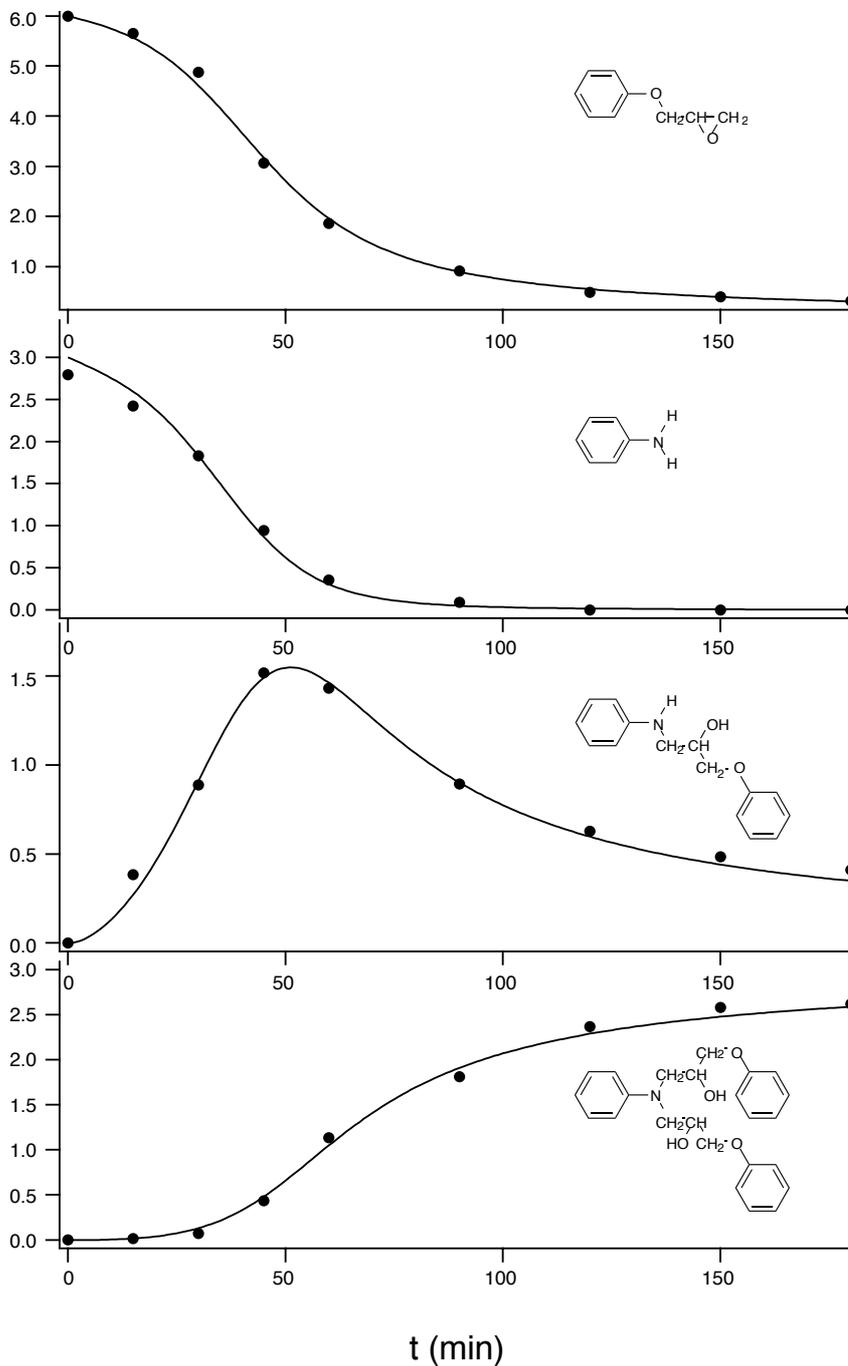


Abbildung 13: Unter Verwendung des im Schema 12 dargestellten kinetischen Modells berechneter zeitabhängiger Konzentrationsverlauf (in mol/l) der Edukte und der Produkte (durchgezogene Linie) für die Reaktion von Phenylglycidylether mit Anilin (Molverhältnis 2:1) bei 120°C im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen (in mol/l) der Reaktanden und der Produkte (Punkte)

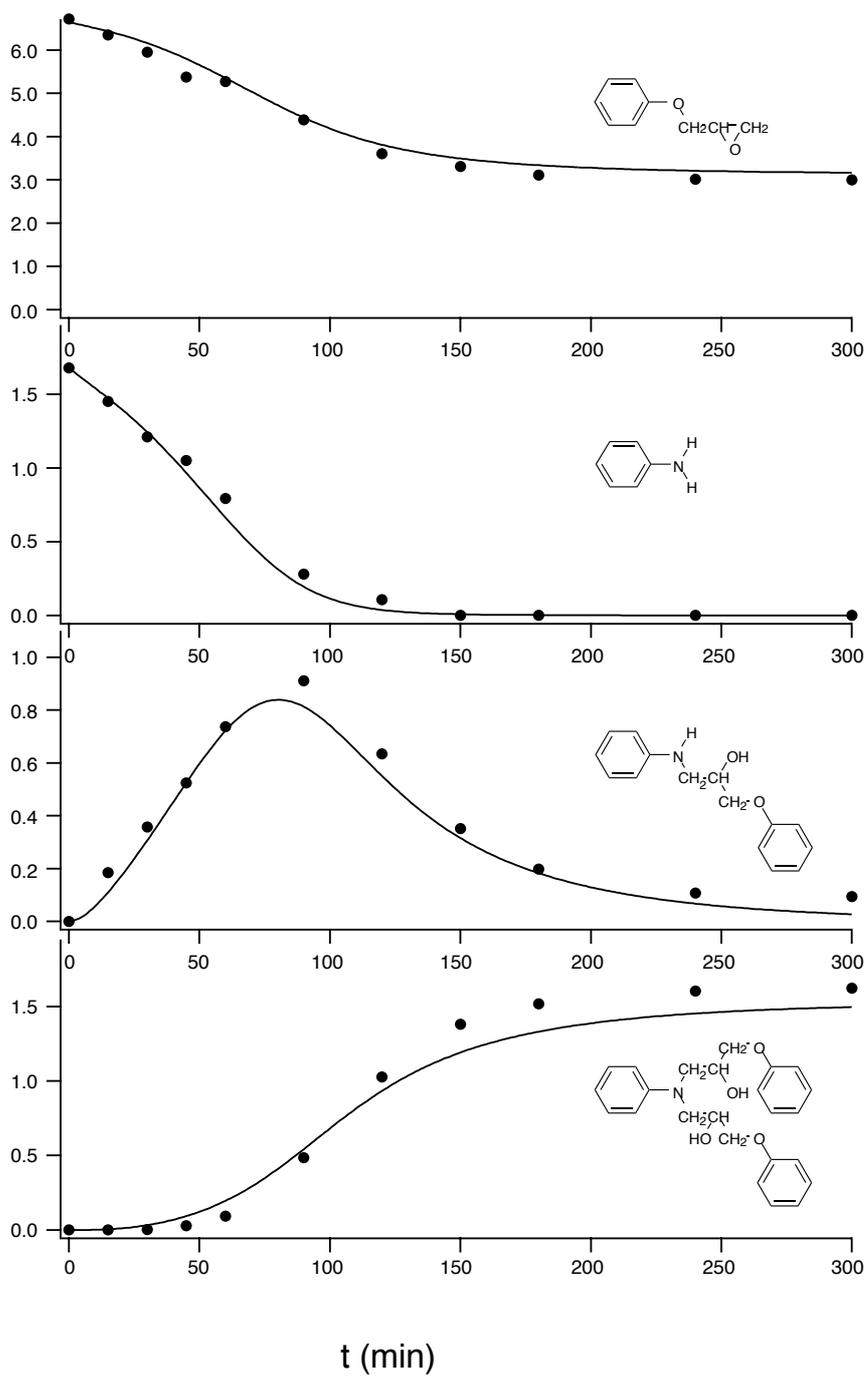


Abbildung 14: Unter Verwendung des im Schema 12 dargestellten kinetischen Modells berechneter zeitabhängiger Konzentrationsverlauf (in mol/l) der Edukte und der Produkte (durchgezogene Linie) für die Reaktion von Phenylglycidylether mit Anilin (Molverhältnis 4:1) bei 120°C im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen (in mol/l) der Reaktanden und der Produkte (Punkte)

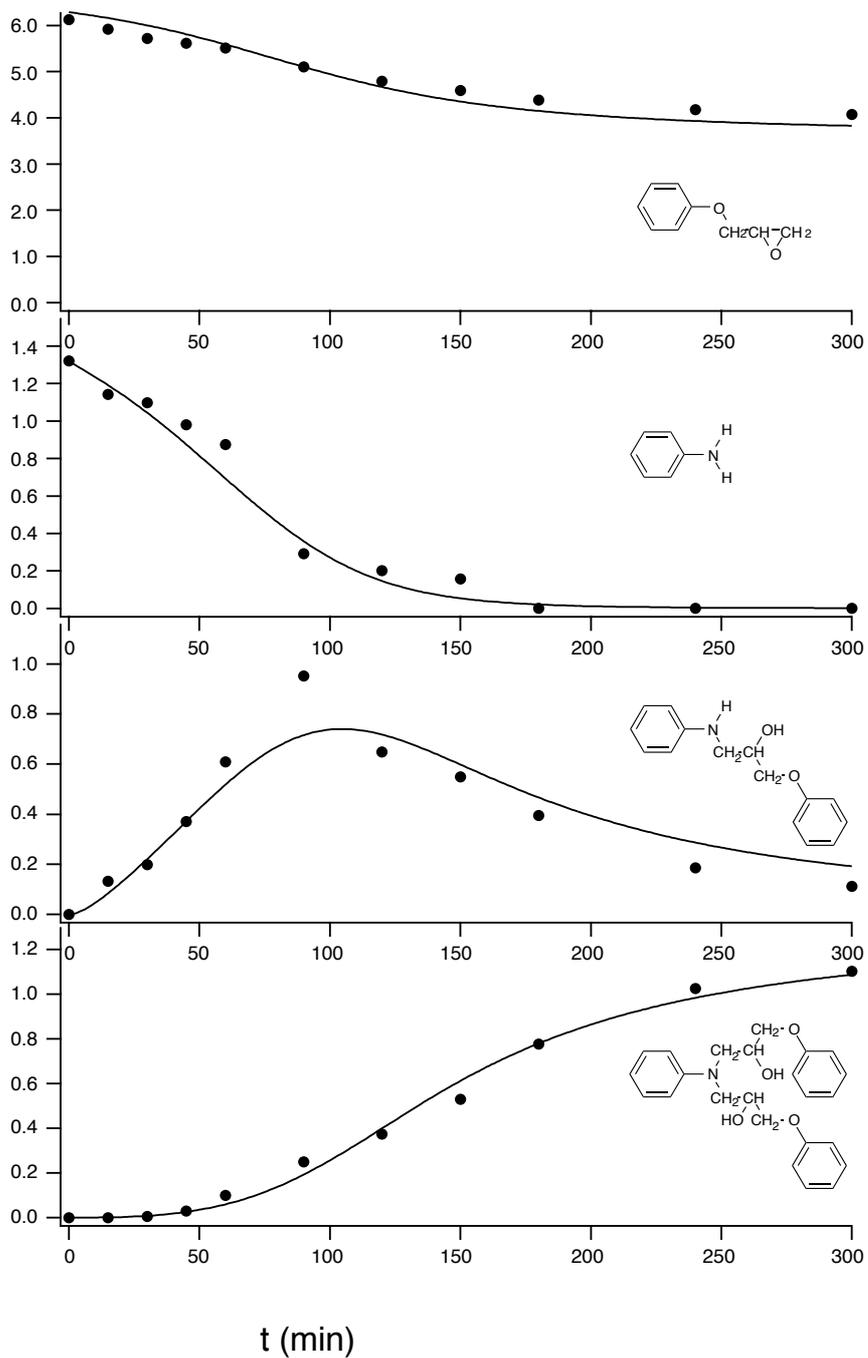
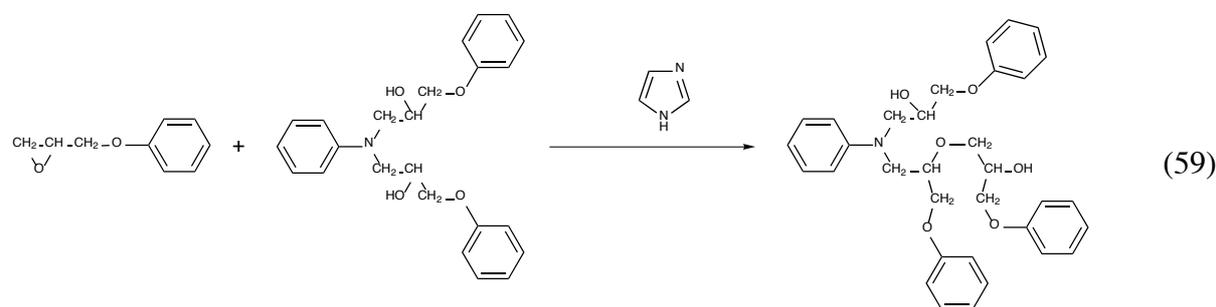
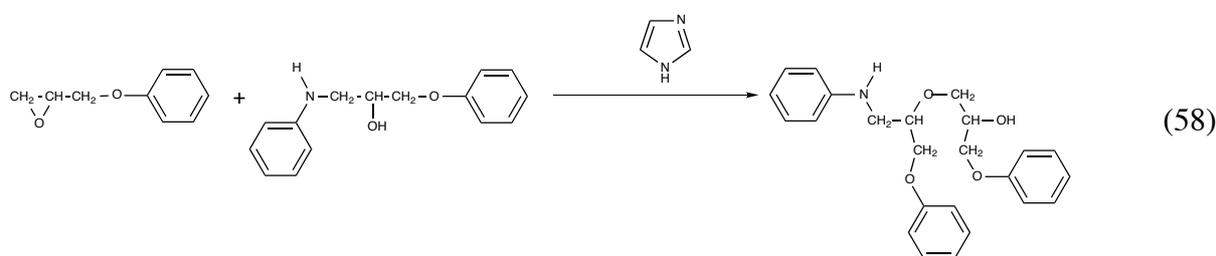
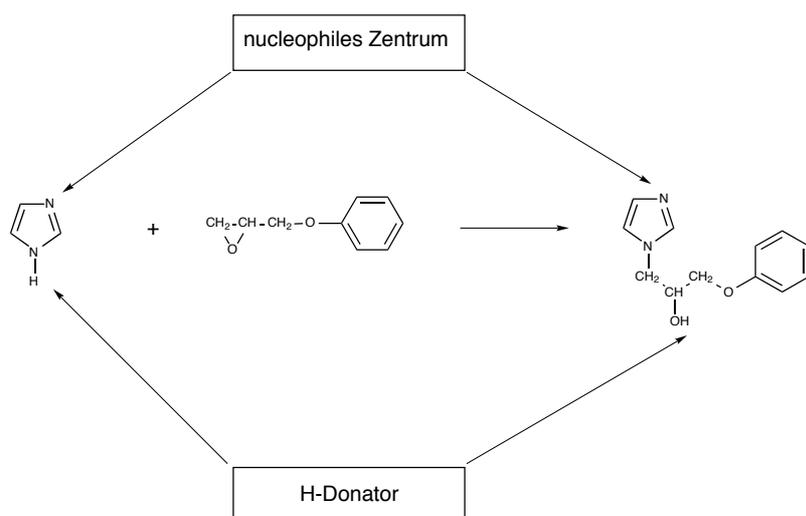


Abbildung 15: Unter Verwendung des im Schema 12 dargestellten kinetischen Modells berechneter zeitabhängiger Konzentrationsverlauf (in mol/l) der Edukte und der Produkte (durchgezogene Linie) für die Reaktion von Phenylglycidylether mit Anilin (Molverhältnis 6:1) bei 120°C im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen (in mol/l) der Reaktanden und der Produkte (Punkte)

Die Arbeiten zur autokatalytischen Epoxid-Amin-Reaktion bilden die Grundlage für die Untersuchung der durch Imidazol beschleunigten Glycidylether-Anilin-Reaktion. Wie bei dem autokatalytischen Prozeß addiert sich auch hier die Epoxidgruppe an die primäre Aminogruppe unter Bildung einer sekundären Aminogruppe (Gleichung 56), die mit einer weiteren Epoxidgruppe ebenfalls zu einer tertiären Aminstruktur reagiert (Gleichung 57). Die Anwesenheit von Imidazol bewirkt darüber hinaus auch Veretherungsreaktionen der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen (Gleichungen 58 und 59), die in Abwesenheit eines Beschleunigers unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht ablaufen^[377]. Das in Gleichung 59 formulierte Reaktionsprodukt stellt dabei ein mögliches Oligomeres dar, das an den beiden Hydroxylgruppen mit weiteren Epoxidgruppen reagieren kann.



Das in 1-Stellung unsubstituierte Imidazol reagiert sehr schnell mit dem Glycidylether unter Bildung des entsprechenden Additionsproduktes (Gleichung 55), das ebenfalls ein effektiver Beschleuniger ist^[357, 358]. Zur Vereinfachung wird daher nicht zwischen dem Imidazol und seinem Additionsprodukt mit dem Glycidylether unterschieden, da beide Verbindungen sowohl über eine Protonendonatorfunktion als auch über ein nucleophiles Reaktionszentrum verfügen (Schema 13). Damit ist in der durch Imidazol beschleunigten Glycidylether-Anilin-Reaktion ein effektiver Protonendonator bereits zu Anfang der Reaktion gegenwärtig. Die Reaktion verläuft somit nicht mehr rein autokatalytisch, sondern katalysiert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß auch die Reaktionsprodukte im Hinblick auf ihre katalytische Funktion aufgrund ihrer wesentlich höheren Konzentration nicht vernachlässigt werden sollten.

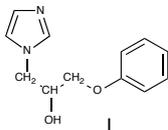


Schema 13: Imidazol und sein Additionsprodukt mit einem Glycidylether als nucleophile Agentien und als Protonendonatoren

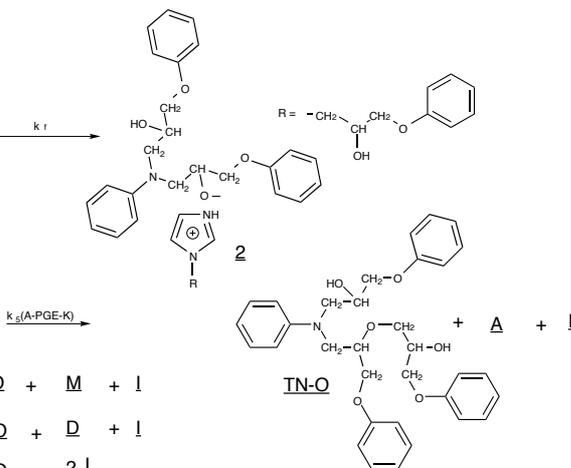
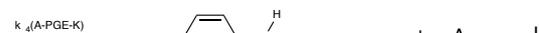
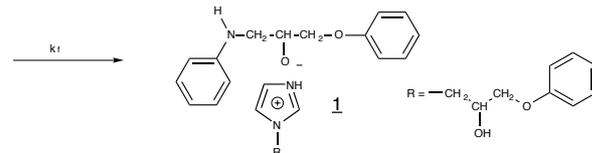
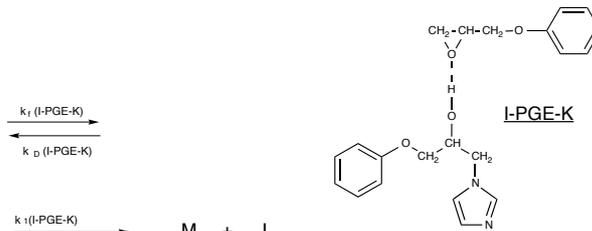
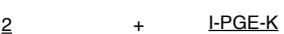
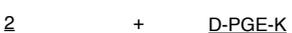
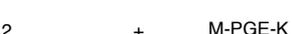
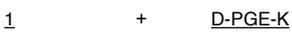
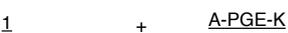
Das zur quantitativen Beschreibung des Reaktionsverlaufes der durch Imidazol beschleunigten Glycidylether-Anilin-Reaktion entwickelte kinetische Modell ist im Schema 14 dargestellt. Dieses kinetische Modell beinhaltet sowohl die Teilreaktionen des autokatalytischen Prozesses (siehe Schema 12) als auch weitere Reaktionen, die nur in Gegenwart dieses Beschleunigers ablaufen. Dazu gehören die Beschleunigung der Epoxid-Amin-Reaktionen durch das Imidazol als Protonendonator und durch gebildete Oligomere, die ebenfalls Protonendonatoren darstellen, und die Wirkung von Imidazol als Akzeptor. In Gegenwart einer niedrigen Imidazolkonzentration kann die Beschleunigung der Epoxid-Amin-Reaktion durch die Oligomeren, die infolge der Reaktion der sekundären Hydroxylgruppe der Reaktionsprodukte gebildet werden, aufgrund ihrer sehr niedrigen Konzentration vernachlässigt werden^[379]. Die Ergebnisse der Anwendung dieses kinetischen Modells auf die Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion in Gegenwart einer niedrigen Beschleunigerkonzentration sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Lösung des Differentialgleichungssystems, das sich aus dem im Schema 14 dargestellten Modell ergibt, erfolgte hierbei ebenfalls numerisch. Auch in diesem Beispiel wird eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte und den unter Verwendung des Modells theoretisch berechneten Werten festgestellt.

Autokatalytischer Prozeß: siehe Schema 12

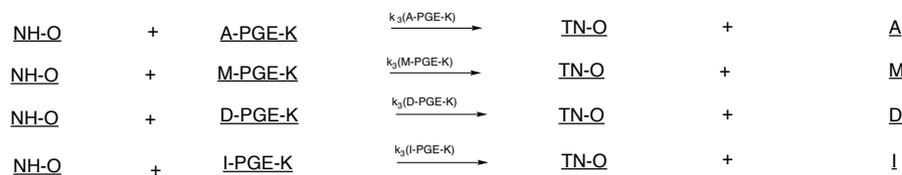
Donorfunktion des Imidazols



Akzeptorfunktion des Imidazols



Reaktion der sekundären Aminogruppe des Oligomeren, welches durch Veretherung des N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins gebildet wurde



Schema 14: Kinetisches Modell zur Beschreibung der durch Imidazol beschleunigten Reaktion zwischen einem Glycidylether und einem aromatischen Amin (weitere Abkürzungen siehe Schema 12)

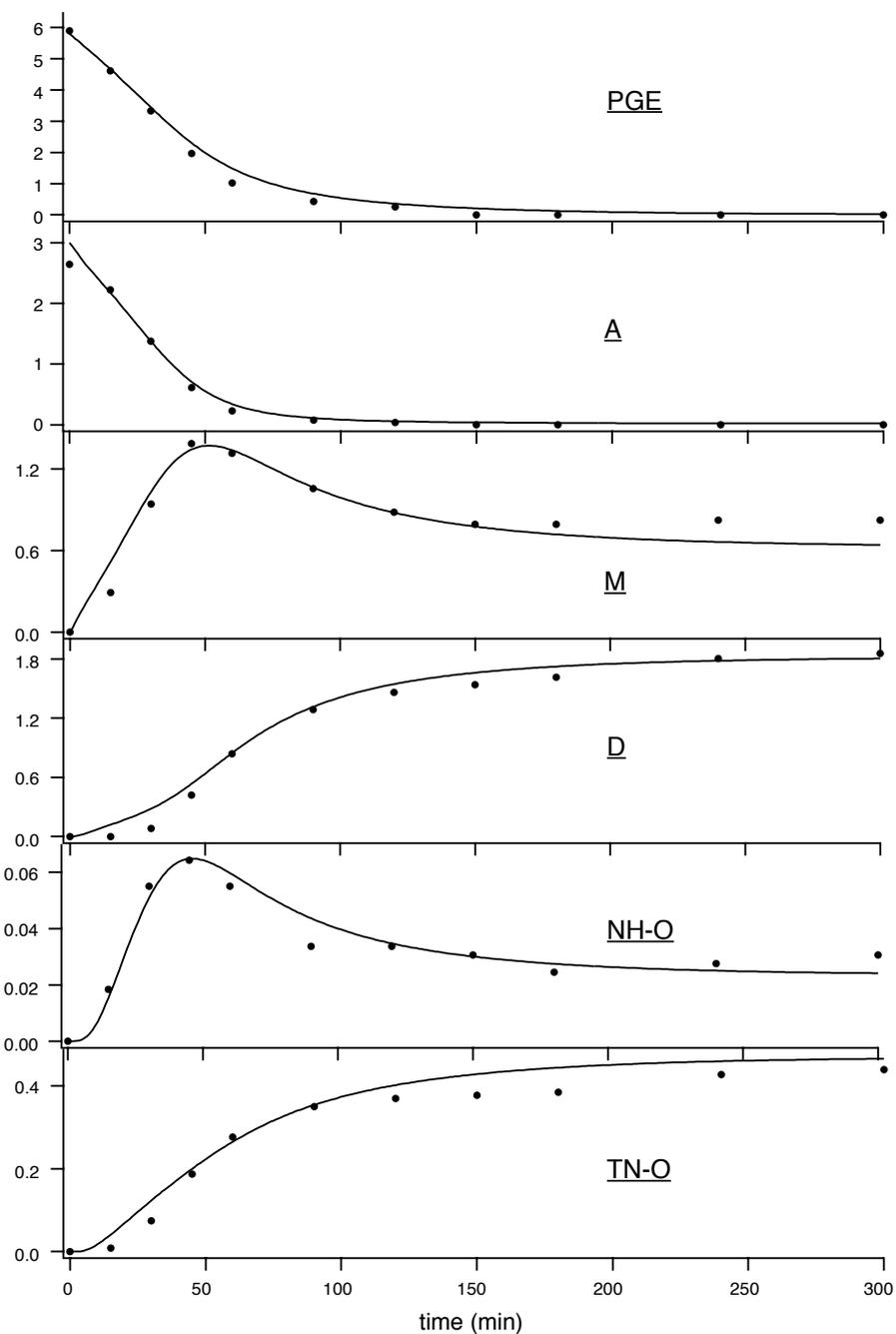


Abbildung 16: Unter Verwendung des im Schema 14 dargestellten kinetischen Modells berechneter zeitabhängiger Konzentrationsverlauf (in mol/l) der Edukte und der Produkte (durchgezogene Linie) für die Reaktion von Phenylglycidylether mit Anilin (Molverhältnis 2:1) in Gegenwart einer niedrigen Imidazolkonzentration (0,65 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) bei 120°C im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen (in mol/l) der Reaktanden und Produkte (Punkte) [379]

Bei der kinetischen Modellierung wurde angenommen, daß die beim autokatalytischen Prozeß ablaufenden Teilreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit auch bei der durch Imidazol beschleunigten Epoxid-Amin-Reaktion ablaufen. Beide Reaktionssysteme unterscheiden sich somit lediglich in der Geschwindigkeit der durch Imidazol katalysierten Teilreaktionen. Die Akzeptorfunktion des Imidazols verursacht die weitere Veretherung der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen. Der Anteil dieser Oligomeren ist dabei abhängig von der eingesetzten Imidazolkonzentration [412]. Wird die Imidazolkonzentration erhöht (z.B. auf 2 - 2,5 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen) so sind die Oligomeren, die sich durch Reaktion der sekundären Hydroxylgruppen mit weiteren Epoxidgruppen bilden, aufgrund ihrer höheren Konzentration im Reaktionsgemisch als weitere Protonendonatoren ebenfalls zu berücksichtigen. Zu den Ergebnissen der kinetischen Modellierung der Epoxid-Amin-Reaktion gehören auch die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen für den autokatalytischen Prozeß (Abbildung 17) und für die durch Imidazol beschleunigte Reaktion (Abbildung 18).

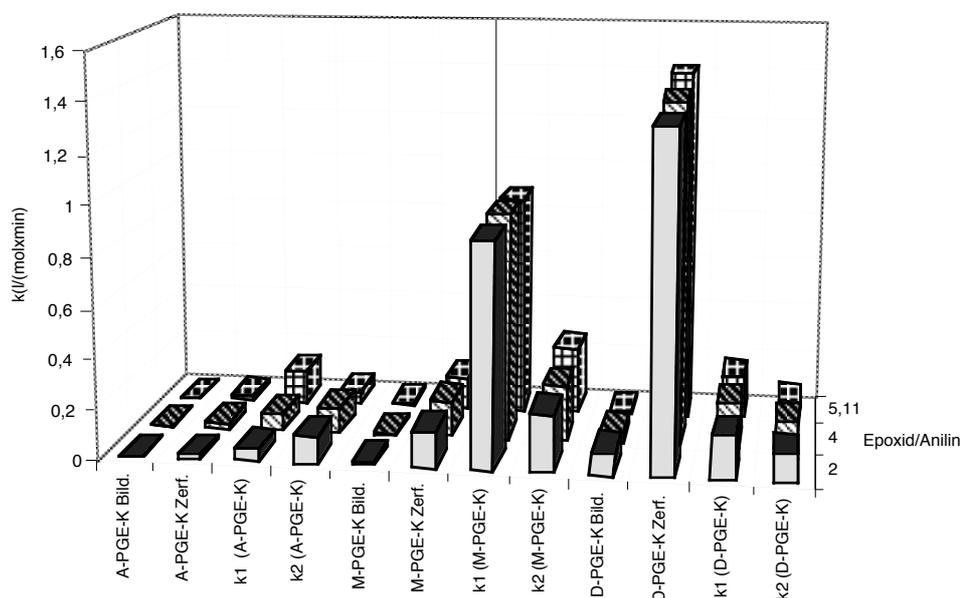


Abbildung 17: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten, die unter Verwendung des im Schema 12 dargestellten kinetischen Modells für die Reaktion von Phenylglycidylether mit Anilin (Molverhältnis = 2:1; 4:1; 6:1) bei 120°C erhalten wurden

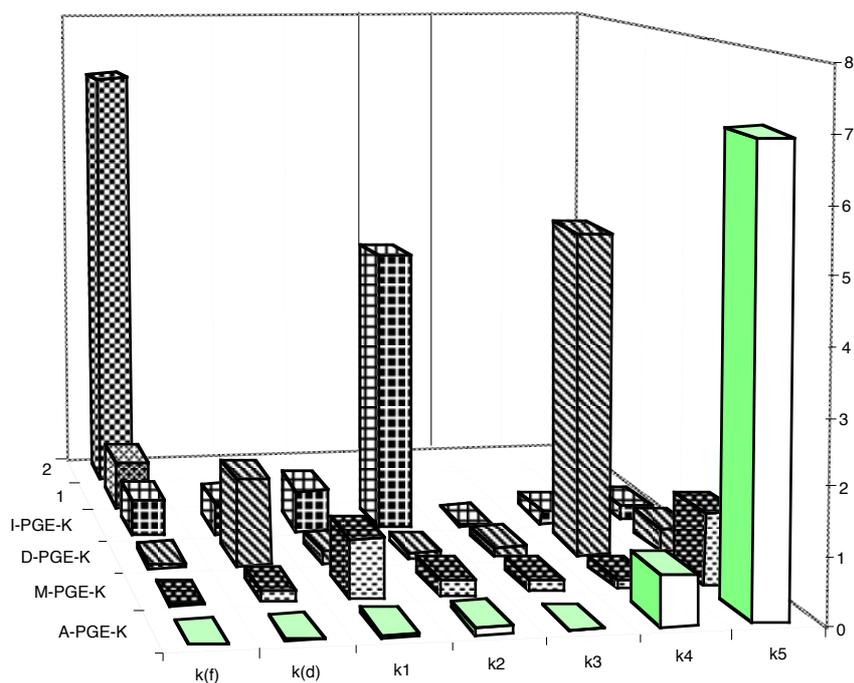


Abbildung 18: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten (in $l/(mol \cdot min)$), die unter Verwendung des im Schema 14 dargestellten kinetischen Modells für die Reaktion von Phenylglycidylether mit Anilin (Molverhältnis 2:1) in Gegenwart einer niedrigen Imidazolkonzentration (0,65 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) bei $120^\circ C$ erhalten wurden [379]

Die Geschwindigkeitskonstanten sind für die autokatalytische und für die durch Imidazol beschleunigte Glycidylether-Anilin-Reaktion in ihrer Größenordnung sehr unterschiedlich. Zu den langsamsten Reaktionen gehört die Bildung des H-Donatorkomplexes aus Anilin und dem Glycidylether. Die langsame Bildung des Glycidylether-Anilin-Komplexes ist die Ursache für die Induktionsperiode bei dem autokatalytischen Prozeß. Die aus den Reaktionsprodukten bzw. Imidazol und dem Glycidylether gebildeten H-Donatorkomplexe werden im Vergleich dazu mit höherer Geschwindigkeit gebildet. Da auch die entsprechenden Rückreaktionen in ihrer Geschwindigkeit bedeutend schneller sind, ist die Größenordnung der Gleichgewichtskonstanten für die aus den Reaktionsprodukten und dem Epoxid gebildeten H-Donatorkomplexe mit der Gleichgewichtskonstanten des Anilin-Phenylglycidylether-Komplexes vergleichbar (Tabelle 3). Der Einsatz von Phenylglycidyletherüberschuß in Abwesenheit eines Beschleunigers bewirkt aufgrund der niedrigeren Konzentration der Protonendonatoren mit zunehmendem Epoxidüberschuß eine Verringerung der Gleichgewichtskonstanten für die H-Donatorkomplexe (Tabelle 3).

Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten für die während der Reaktion von Anilin mit Phenylglycidylether (PGE) bei 120°C gebildeten H-Donatorkomplexe

Komplex	Molverhältnis PGE : Anilin	Imidazol (mol-% bezogen auf Epoxidgruppen)	$K = \frac{k_{\text{Hinreaktion}}}{k_{\text{Rückreaktion}}}$ (1/mol)
Anilin-PGE-Komplex	2:1	-	0,079
	4:1	-	0,071
	6:1	-	0,055
N-H/OH...O-Komplex (Monoadditionsprodukt-PGE- Komplex)	2:1	-	0,107
	4:1	-	0,045
	6:1	-	0,036
OH...O-Komplex (Diadditionsprodukt-PGE- Komplex)	2:1	-	0,067
	4:1	-	0,032
	6:1	-	0,005
Imidazol-PGE-Komplex	2:1	0,65	1,269
Oligomere	2:1	0,65	0,167

Die Gleichgewichtskonstante für den aus Imidazol und dem Epoxid gebildeten H-Donatorkomplex ist wesentlich größer als die bisher betrachteten Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 3). Außerdem sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der primären Aminogruppe und der sekundären Aminogruppen mit diesem Komplex (Abbildung 18) höher als beim autokatalytischen Prozeß (Abbildung 17). Neben den genannten H-Donatoren sind in Gegenwart einer höheren Beschleunigerkonzentration (2,0 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) auch die durch die Reaktion der sekundären Hydroxylgruppe gebildeten Oligomeren für den katalytischen Prozeß von Bedeutung.

Zu den Reaktionen, die bei der durch Imidazol beschleunigten Anilin-Phenylglycidylether-Reaktion mit beachtenswerter Geschwindigkeit ablaufen (Abbildung 18), zählen auch die Bildung der für die Veretherungsreaktionen wichtigen aktiven Spezies aus den Hydroxylgruppen und Imidazol (Schema 14). Dabei bildet sich das für Veretherungsreaktionen wichtige aktive Spezies aus dem N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilin und Imidazol mit wesentlich höherer Geschwindigkeit als das entsprechende aktive Spezies aus dem N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilin (Abbildung 18). Während eine Weiterreaktion bei dem N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilin ausschließlich durch Veretherung der sekundären Hydroxylgruppen möglich ist, stellen bei dem N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilin die Reaktion der sekundären Aminogruppe und die Veretherung der sekundären Hydroxylgruppe Konkurrenzreaktionen dar.

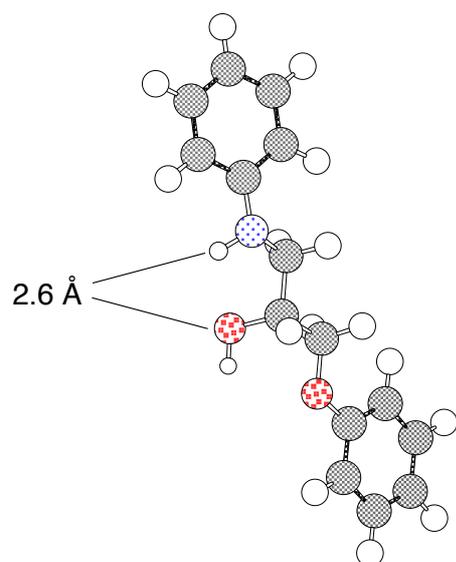


Abbildung 19: Mittels PM3-Hamiltonian optimierte sterische Struktur des N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (energieminimierte Konformation, Bildungswärme -135.1 KJ/mol)

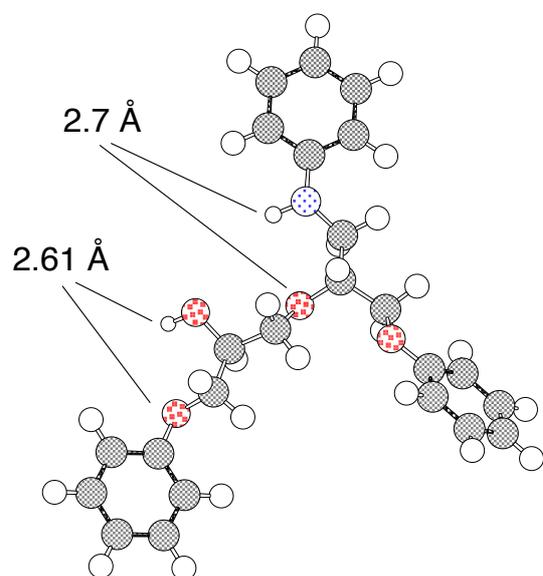


Abbildung 20: Mittels PM3-Hamiltonian optimierte sterische Struktur des Veretherungsproduktes des N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (energieminimierte Konformation, Bildungswärme -312.4 KJ/mol)

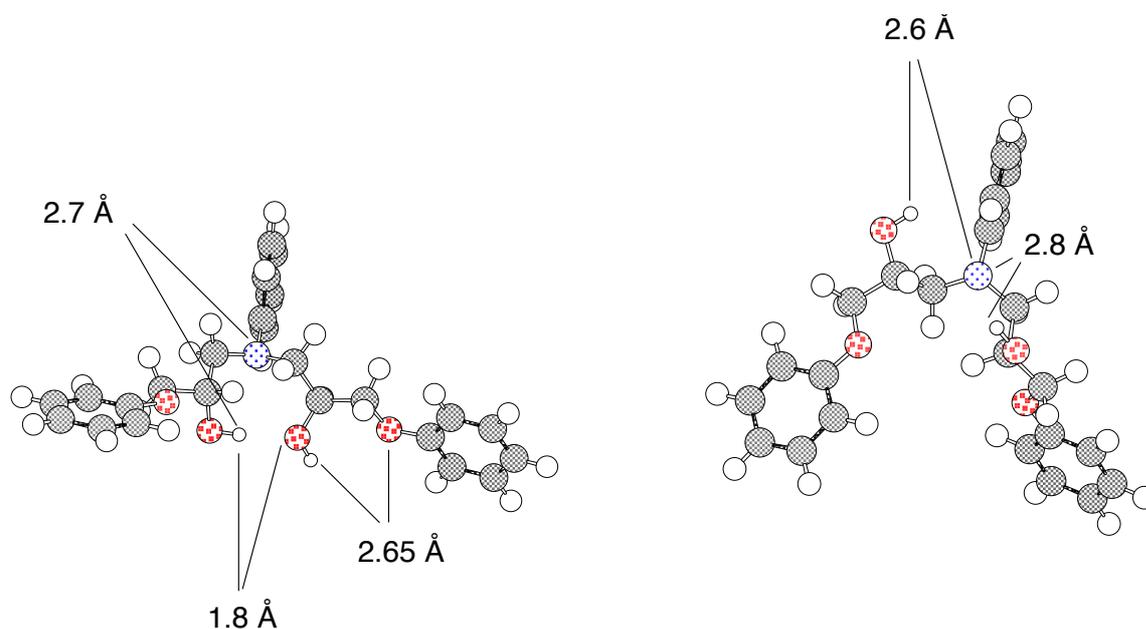


Abbildung 21: Mittels PM3-Hamiltonian optimierte sterische Struktur des N,N-Bis-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (energieminimierte Konformation, Bildungswärmen -334.9 und -338.6 KJ/mol)

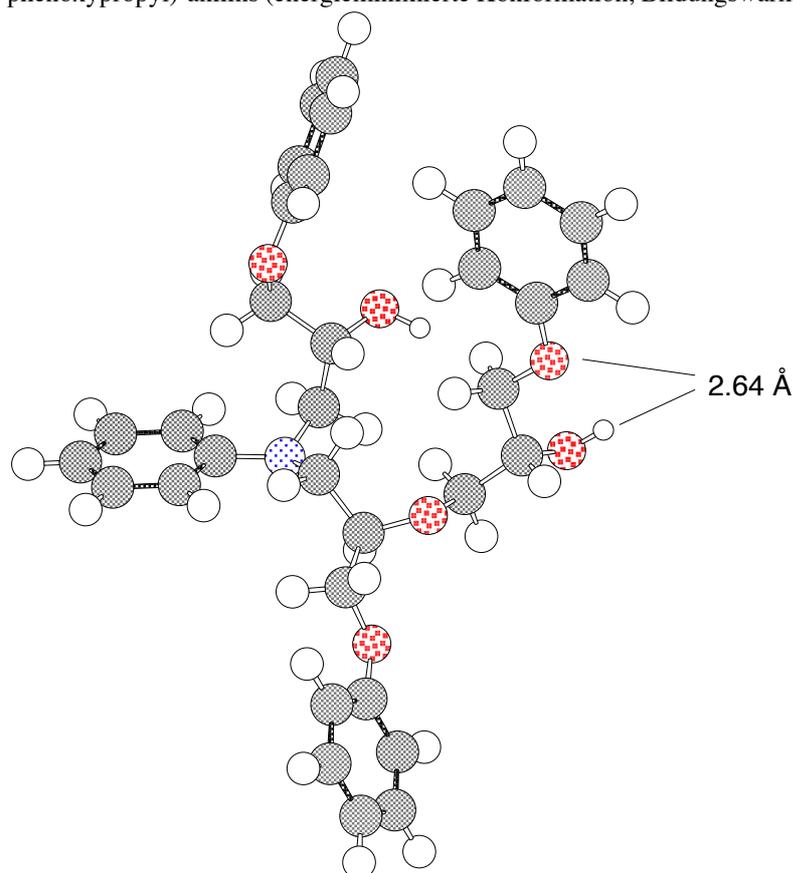


Abbildung 22: Mittels PM3-Hamiltonian optimierte sterische Struktur des Veretherungsproduktes des N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (energieminimierte Konformation, Bildungswärme -541.4 kJ/mol)

Das durch Veretherung des N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins gebildete Oligomere enthält ebenfalls eine sekundäre Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe, die beide für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Die sekundäre Aminogruppe dieser Oligomerenstruktur reagiert mit vielen H-Donatorkomplexen langsamer als die des N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (Abbildung 18), was auf sterische Effekte zurückgeführt werden kann, da die elektronischen Verhältnisse beider Moleküle vergleichbar sind. Neben den betrachteten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die zur kinetischen Beschreibung der ablaufenden chemischen Reaktionen herangezogen wurden, gibt es eine Vielzahl weiterer Wasserstoffbrückenbindungen, zu denen auch die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den Reaktionsprodukten (Abbildungen 19-22) gehören.

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden in den Reaktionsprodukten im allgemeinen zwischen dem Wasserstoff einer Hydroxylgruppe und dem nahegelegenen, am Phenylring gebundenen Ethersauerstoff ausgebildet. Darüber hinaus können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Aminwasserstoff und dem Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe beim N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilin (Abbildung 19) bzw. der aliphatischen Etherstruktur bei dem Veretherungsprodukt des N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (Abbildung 20) diskutiert werden. Im Falle des N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (Abbildung 21) wurden zwei stabile Konformere gefunden, wobei bei einem Konformer ein kürzerer Abstand zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und dem Sauerstoffatom der zweiten Hydroxylgruppe gefunden wurde. Bei dem Veretherungsprodukt des N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilins (Abbildung 22) treten dagegen nur Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen und der aliphatischen Etherstruktur bzw. dem an den Phenylring gebundenem Ethersauerstoff auf. Im Reaktionsgemisch vorhandenes Imidazol wirkt sowohl als Protonendonator als auch als Protonenakzeptor und beeinflusst daher auch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen im System der Komponenten. Die Auswertung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die im Schema 14 formulierten Teilreaktionen zur Beschreibung der durch Imidazol beschleunigten Reaktion zwischen einem Glycidylether und einem aromatischen Amin unterstreichen die beschleunigende Rolle des Imidazols im Gesamtreaktionsprozeß. Aus der guten Vergleichbarkeit der theoretisch berechneten Konzentrationsverläufe der Edukte und der Produkte mit den experimentell bestimmten Werten kann geschlußfolgert werden, daß das in dieser Arbeit diskutierte kinetische Modell geeignet ist, um die betrachtete Reaktion quantitativ zu beschreiben. Eine Anwendung dieses Modells auf andere Beschleuniger ist prinzipiell möglich, wenn vergleichbare Reaktionsprodukte gebildet werden.

Die Ergebnisse der kinetischen Modellierung der durch Imidazol beschleunigten

Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion stellen eine wichtige Grundlage für die theoretische Beschreibung von vergleichbaren Reaktionen dar, die zur Bildung von Epoxid-Amin-Netzwerken in Gegenwart eines Beschleunigers führen, da die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten eine Voraussetzung für die Anwendung moderner Modelle (Kapitel 2.1.3.) zur theoretischen Beschreibung der Netzwerkbildungsprozesse ist.

Werden der Monoglycidylether durch einen Diglycidylether und das Anilin durch ein Bis-anilin substituiert, so erhält man im Verlauf der Reaktion aus dem ursprünglich niedrigviskosen Reaktionsgemisch ein Epoxidnetzwerk. Die Bildung eines derartigen Netzwerkes basiert auf sich wechselseitig beeinflussenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen (siehe Kapitel 2.1.1.).

3.2. Untersuchungen zur Bildung von Epoxidnetzwerken

Epoxidnetzwerke werden aus niedermolekularen oder oligomeren epoxidgruppenhaltigen Verbindungen durch Reaktion mit einem Comonomer (Stufenmechanismus) oder mit einem aus einem Initiator gebildeten Kation oder Anion (Kettenmechanismus) gebildet. Dabei wandelt sich das lösliche Ausgangsreaktionsgemisch infolge der chemischen Reaktionen in eine dreidimensionale Netzwerkstruktur um, wobei ein kritisches Phänomen, der Gelpunkt, durchschritten wird. Eine Vielzahl von Epoxidnetzwerkbildungsprozessen wird außerdem durch die zusätzlich stattfindende Verglasung beeinflusst. Die Wechselbeziehungen zwischen den während der Bildung von Epoxidnetzwerken zu berücksichtigenden Prozessen sind im Kapitel 2.1.1 näher erläutert. Dabei sind für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Netzwerkbildungsprozesse die im Kapitel 3.1 vorgestellten chemischen Prozesse von Bedeutung. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrieren sich auf die Bildung von Netzwerken aus einer Glycidylverbindung und einem Comonomeren (Bisphenol, Novolak, Diamin). Im Mittelpunkt steht hierbei die Variation der chemischen Struktur und der Zahl der funktionellen Gruppen der zur Vernetzung eingesetzten Monomeren (Glycidylverbindungen und Comonomere), wobei das Ziel verfolgt wird, den Einfluß dieser Strukturvariation auf den Netzwerkbildungsprozeß und auf die Struktur der sich bildenden Netzwerke zu beschreiben. Der Netzwerkbildungsprozeß stellt hierbei die Grundlage für die sich ausbildenden Netzwerkstrukturen dar. Verschiedene Methoden kamen daher zum Einsatz, um den Prozeß der Bildung dieser Epoxidnetzwerke zu verfolgen.

3.2.1. Analyse des Epoxidnetzwerkbildungsprozesses

Von der Vielzahl der Methoden, die zur Verfolgung von Epoxidnetzwerkbildungsprozessen erfolgreich eingesetzt werden (siehe Kapitel 2.1.2), wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit diejenigen ausgewählt, die eine Aussage zum Gelpunkt, zur Entwicklung des freien Volumens während des Netzwerkbildungsprozesses und zur Schwindung gestatten. Zu diesen Methoden gehören die Analyse der Epoxidgruppen mittels Raman-Spektroskopie [414, 415], die Verfolgung der Netzwerkbildung mittels Scherscheibenviskosimeter [416, 417], die Sol-Gel-Analyse [417], die Fluoreszenzsondentechnik [414, 415, 418], Ultraschallmessungen [415] und Schwindungsmessungen [417]. Dabei werden die genannten Größen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit oder vom Umsatz betrachtet. Wird als Bezugsgröße der Umsatz an Epoxidgruppen gewählt, so ist ein Vergleich der Netzwerkbildungsprozesse besonders im Fall von Ausgangsmonomeren mit unterschiedlicher Reaktivität möglich. Für die Mehrzahl der

Auftragungen wird jedoch die Zeit als Bezugsgröße gewählt, da hierfür der experimentelle Aufwand wesentlich geringer ist.

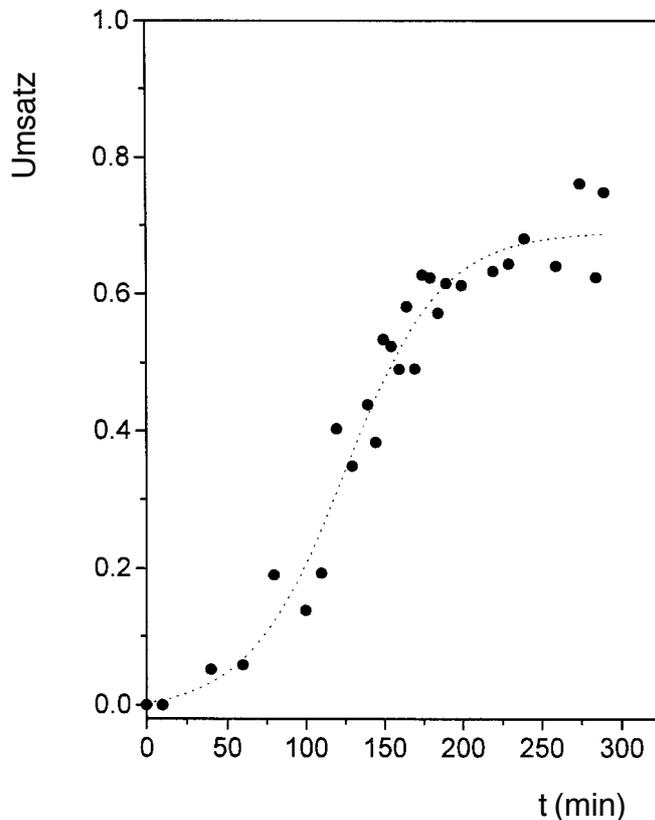


Abbildung 23: Umsatz an Epoxidgruppen als Funktion der Zeit während der Reaktion von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1:1) bei 70°C; Gelzeit = 168 min, Glaszeit = 213 min ^[415]

Der Vergleich der Zeit bis zur Vergelung und bis zur Verglasung während des Epoxid-Amin-Netzwerkbildungsprozesses mit dem Umsatz an Epoxidgruppen zeigt eine deutliche Weiterreaktion der Epoxidgruppen auch nach dem Passieren des Gelpunktes, während nach der Verglasung nur eine geringe Umsatzsteigerung beobachtet wird (Abbildung 23). Die Gelzeit ist der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional (Gleichung 3). Dabei kann nicht zwischen den einzelnen chemischen Reaktionen unterschieden werden. Die Gelzeit spiegelt daher alle chemischen Reaktionen, die zur Ausbildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur führen, in ihrer Gesamtheit wider. Die Zeit bis zur Vergelung ist dabei abhängig von der Reaktionstemperatur ^[417, 359, 364], aber auch von anderen Parametern wie beispielsweise dem Molverhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen ^[376, 417] und der Beschleunigerkonzentration ^[376]. Während die Gelzeit bei einem Aminüberschuß bei höherer Reaktions-

temperatur nur wenig durch das Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff beeinflusst wird, ist ein drastischer Anstieg der Gelzeit und damit eine Verlangsamung der Netzwirkbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Epoxidüberschuß festzustellen. Dabei werden die Unterschiede in den gemessenen Gelzeiten stark von der Reaktionstemperatur beeinflusst (Abbildung 24). Die Gelzeit verkürzt sich darüber hinaus mit der Konzentration an eingesetztem Beschleuniger (Abbildung 25). Doch auch hier hat die Reaktionstemperatur, aber auch das gewählte Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff zusätzlich großen Einfluß auf die Gelzeit. Die Temperaturabhängigkeit des Reziprokwertes der Gelzeit ist mit Hilfe der Arrheniusgleichung auswertbar. Aus den Anstiegen im Arrheniusdiagramm läßt sich die Bruttoaktivierungsenergie für den Vernetzungsprozeß ermitteln [200]. Diese Bruttoaktivierungsenergie ist ein Maß für den Einfluß der Temperatur auf die Summe aller zur Ausbildung des Netzwerkes beitragenden Prozesse, welche sowohl die chemischen Reaktionen als auch die physikalischen Prozesse wie z.B. Diffusionsprozesse einschließen. Die Bruttoaktivierungsenergie wird wie auch die Gelzeit durch eine Vielzahl struktureller Faktoren beeinflusst, die in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 näher diskutiert werden.

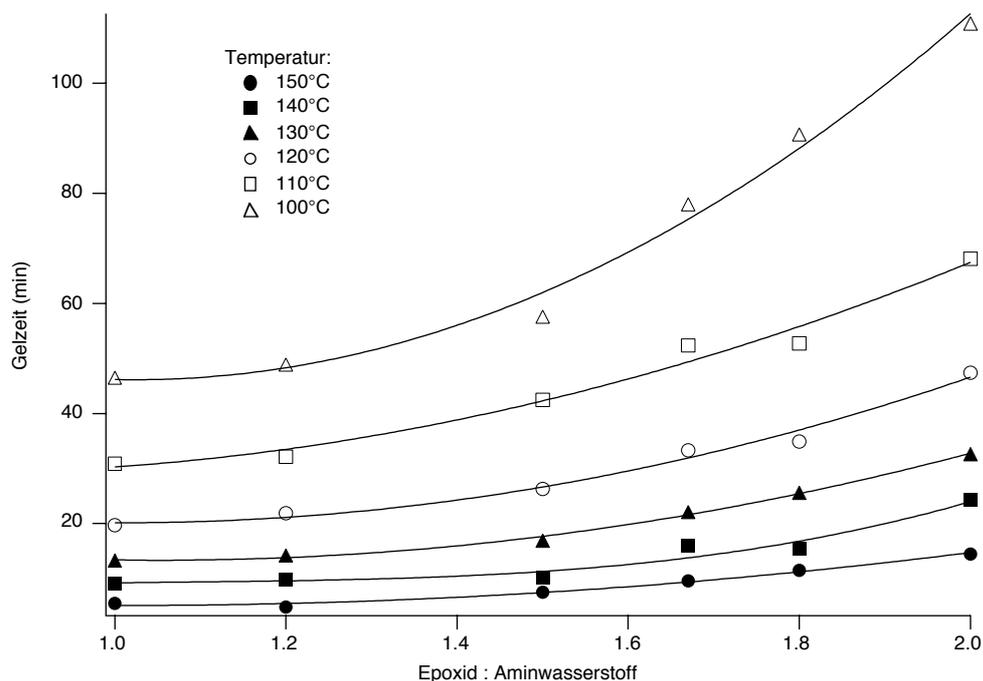


Abbildung 24: Abhängigkeit der Gelzeit vom eingesetzten Molverhältnis der Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff und von der Reaktionstemperatur während der Umsetzung von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan

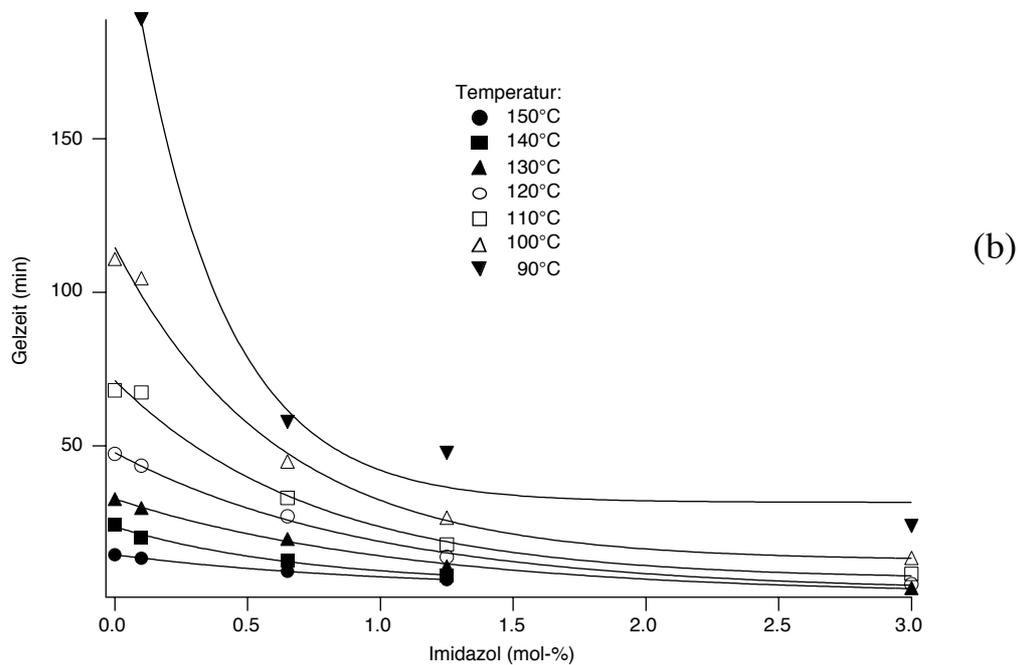
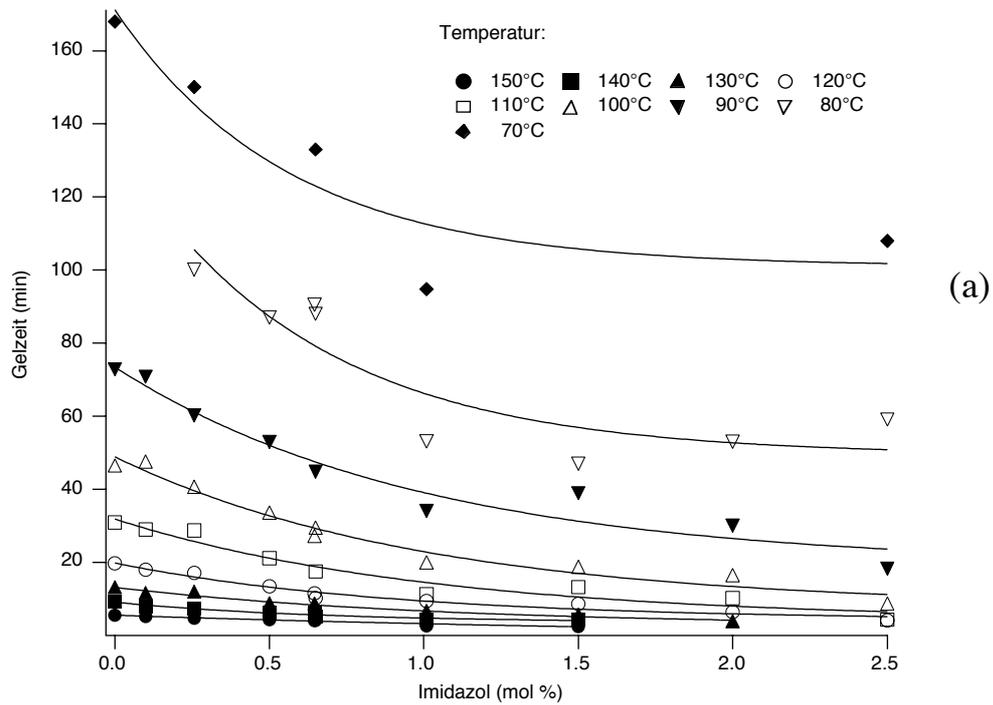


Abbildung 25: Abhängigkeit der Gelzeit von der zur Vernetzung von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1 : 1 (a) bzw. 2 : 1 (b)) eingesetzten Imidazolkonzentration und der gewählten Reaktionstemperatur

Während das gesamte Reaktionsgemisch vor der Vergelung in organischen Lösungsmitteln vollständig löslich ist, treten mit der Vergelung erste unlösliche Reaktionsprodukte auf, deren Anteil im weiteren Reaktionsverlauf zunimmt (Abbildung 26). Dabei ist der lösliche Anteil auch vom Molverhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen abhängig ^[417]. Vernetzte Proben, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß in Abwesenheit eines Beschleunigers hergestellt wurden, enthalten auch bei sehr hohen Umsätzen an Amin einen nicht unerheblichen Anteil an löslichen Reaktionsprodukten, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Abwesenheit eines Beschleunigers keine Veretherungsreaktionen ablaufen und demzufolge überschüssige Epoxidgruppen unumgesetzt bleiben. Es sei darauf hingewiesen, daß die nicht umgesetzten Epoxidgruppen sowohl in den löslichen Produkten als auch im Netzwerk enthalten sind.

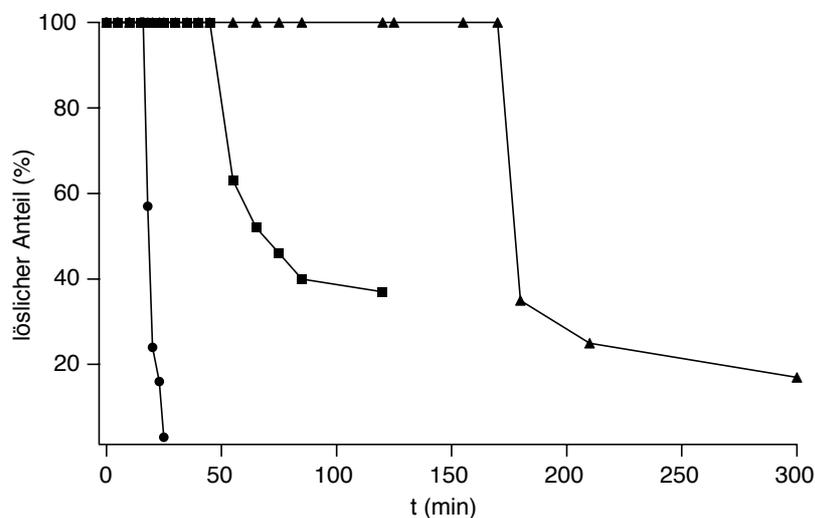


Abbildung 26: Chloroformlösliche Anteile (WS) während der Reaktion von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan, (●) Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1:1, 120°C, (■) Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 2:1, 120°C, (▲) Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1:1, 70°C ^[417]

Mit der Bildung größerer Moleküle während der zur Netzwerkbildung führenden Reaktionen wird auch ein Anstieg der Glasübergangstemperatur ^[84, 95, 98, 99, 101, 102, 104, 113, 120-122] beobachtet. Als Beispiel hierfür ist der Anstieg der Glasübergangstemperatur während der Bildung eines Epoxid-Amin-Netzwerkes in Abbildung 27 gegeben. Die hier ebenfalls betrachtete Gelzeit zeigt deutlich, daß auch nach der Vergelung die Glasübergangstemperatur des Reaktions-gemisches signifikant ansteigt. Nach der Verglasung (siehe Kapitel 2.1.1) ist dagegen nur ein geringer Anstieg der Glasübergangstemperatur der Probe zu beobachten, da die chemischen Reaktionen infolge der drastisch reduzierten Beweglichkeit im Glas mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit ablaufen.

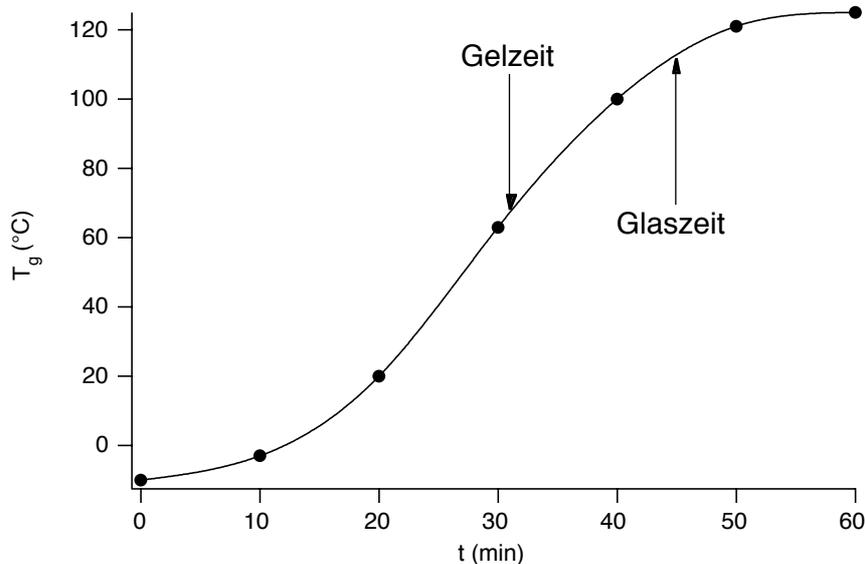


Abbildung 27: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (T_g) von der Zeit (t) während der Reaktion von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei 120°C unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff [417]

Eine Aussage zur Änderung der molekularen Beweglichkeit während der Epoxidnetzwerkbildung ist mittels Fluoreszenzsondentechnik möglich (siehe Kapitel 2.1.2). Hierbei wird der Reziprokwert der Geschwindigkeitskonstanten für die nichtstrahlenden Desaktivierungsprozesse¹ der Fluoreszenzsonde nach erfolgter Lichtanregung ($1/k = \tau$) als charakteristische Größe für den Netzwerkbildungsprozeß angesehen, da für die photochemischen Prozesse freies Volumen zur Verfügung stehen muß, welches sich während des Netzwerkbildungsprozesses ändert. Die während der Netzwerkbildung zunehmende Verknüpfung der einzelnen Moleküle und die damit verbundene Erhöhung des Molekulargewichtes hat eine Verringerung des freien Volumens der Polymermatrix zur Folge. Darüber hinaus ist diese Methode geeignet, um die Glasübergangstemperatur des Ausgangsmaterials zu bestimmen [415, 418, 419].

Grundlage hierfür ist die temperaturabhängige Messung des Beweglichkeitsparameters der Sonde (τ_{rot}) und eine Auftragung der Meßwerte nach Arrhenius. Die Glasübergangstemperatur ergibt sich aus dem Arrhenius-Diagramm aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien für den Relaxationsprozeß der Sonde im viskoelastischen Zustand und im Glas [419]. Von Bedeutung ist diese Methode vor allem für Proben, wo aufgrund der geringen Substanzmenge

¹Unter nichtstrahlender Desaktivierung ist hier die Bildung von Photoprodukten (TICT; trans-cis-Isomere) im angeregten Zustand zu verstehen. Das für die Photoreaktion beanspruchte freie Volumen muß durch die Matrix zur Verfügung gestellt werden [133, 134].

bzw. der Probengeometrie (z. B. dünne Filme) der Einsatz herkömmlicher Methoden zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur nicht geeignet ist. Während der Netzwerkbildung steigt die Fluoreszenzlebensdauer der Sonde infolge der Abnahme der Beweglichkeit in der vernetzenden Matrix an (Abbildung 28). Dabei ist die gemessene Fluoreszenzlebensdauer auch von der Sondenstruktur abhängig. Während bei dem eingesetzten Stilbazoliumfarbstoff (DASPI) die zur Ausbildung von verdrillten intramolekularen Ladungstransferzuständen erforderliche Rotation der zur Doppelbindung benachbarten Einfachbindungen ^[163, 164] durch einen Zylinder beschreibbar ist, entspricht die beim Chinaldinblau im angeregten Zustand ablaufende cis-trans-Photoisomerisierung ^[420] einem Kegel. Die Isomerisierung der Doppelbindung in DASPI spielt eine untergeordnete Rolle im Vergleich zur Rotation der Einfachbindungen ^[163, 164]. Der unterschiedliche räumliche Platzbedarf für die photochemische Reaktion der Sonden im angeregten Zustand ist somit als Ursache für das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Fluoreszenzsonden in dem vernetzenden Reaktionssystem anzusehen ^[418]. Chinaldinblau beansprucht aufgrund der kegelförmigen Rotation bei der trans-cis-Photoisomerisierung ein wesentlich größeres freies Volumen als DASPI, bei dem nur eine zylinderförmige Rotation der Einfachbindung diskutiert wird. Dieser unterschiedliche räumliche Platzbedarf für die Photoreaktion im angeregten Zustand erklärt für die genannten Sonden die unterschiedliche Positionierung der Daten auf der Zeitachse in Abbildung 28. Vergleichende Untersuchungen mittels Sol-Gel-Analyse und die Bestimmung des Gelpunktes aus Drehmomentmessungen zeigen, daß bei dem Stilbazoliumfarbstoff am Gelpunkt ein drastischer Anstieg der Rotationslebensdauer meßbar ist, während bei dem Chinaldinfarbstoff im Bereich des Gelpunktes der größte Anstieg der Tangenten an den Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) gemessen wird. Eine Aussage zum Umsatz an Epoxidgruppen während der Netzwerkbildung ist mittels Fluoreszenzsondentechnik möglich, wenn der Umsatz mit Hilfe einer zweiten Methode (z.B. Raman-Spektroskopie) bestimmt wurde und der gemessene Beweglichkeitsparameter gegen den Epoxidumsatz geeicht worden ist. Dazu wird der Beweglichkeitsparameter gegen den mit Hilfe einer unabhängigen Methode bestimmten Umsatzgrad an Epoxidgruppen aufgetragen (Abbildung 29). Der in Abbildung 29 erhaltene Zusammenhang zwischen dem Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) und dem Umsatz an Epoxidgruppen (x) ist mit Hilfe eines Polynoms höheren Grades (Gleichung 60 für Chinaldinblau und Gleichung 61 für das Stilbazoliumsalz) quantitativ beschreibbar.

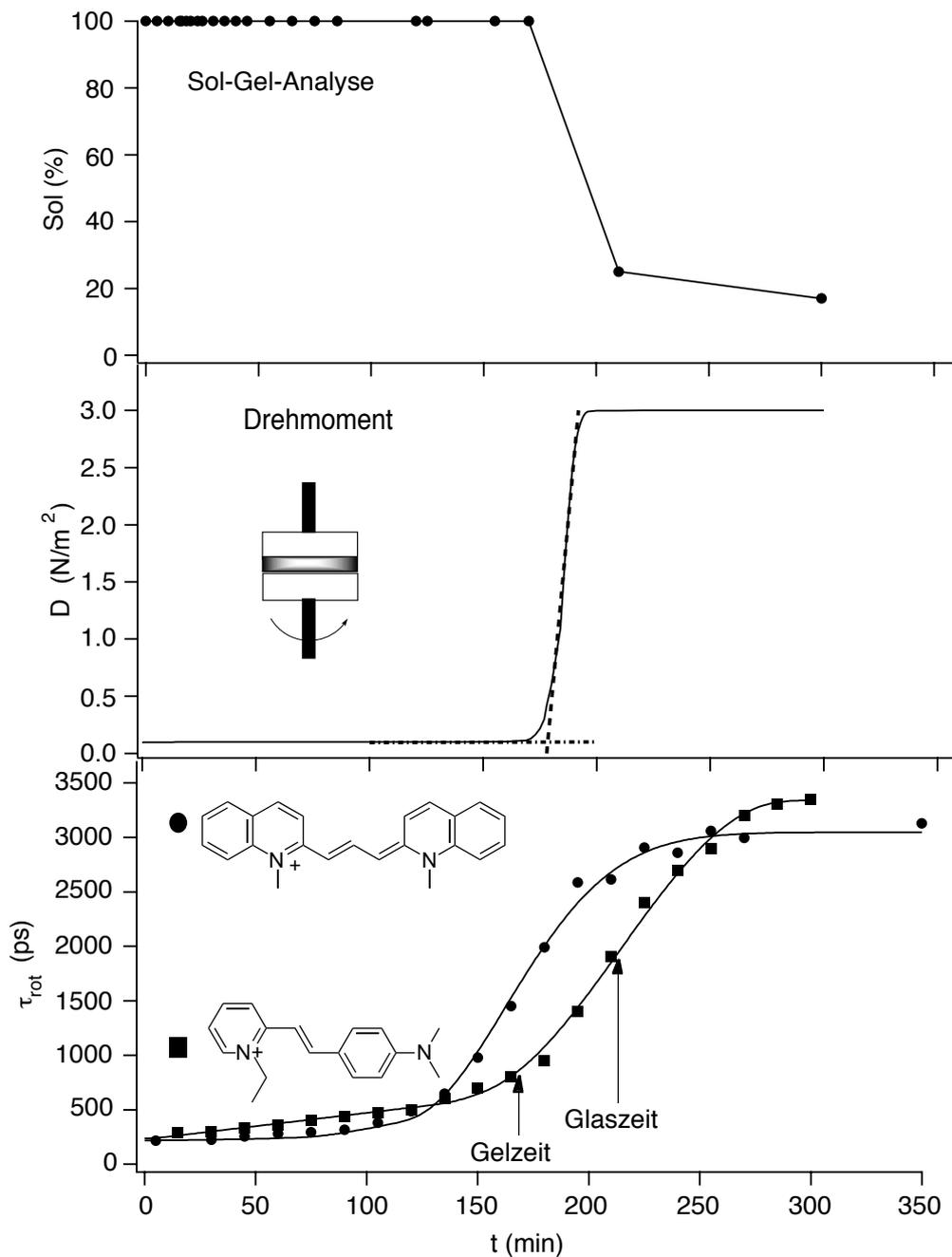


Abbildung 28: Verfolgung des Netzwerkbildungsprozesses während der Reaktion von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1:1) bei 70°C mittels Sol-Gel-Analyse, Drehmomentsmessungen und Fluoreszenzsondentechnik unter Einsatz von zwei Sonden unterschiedlicher Struktur und photochemischer Reaktionen im angeregten Zustand [418]

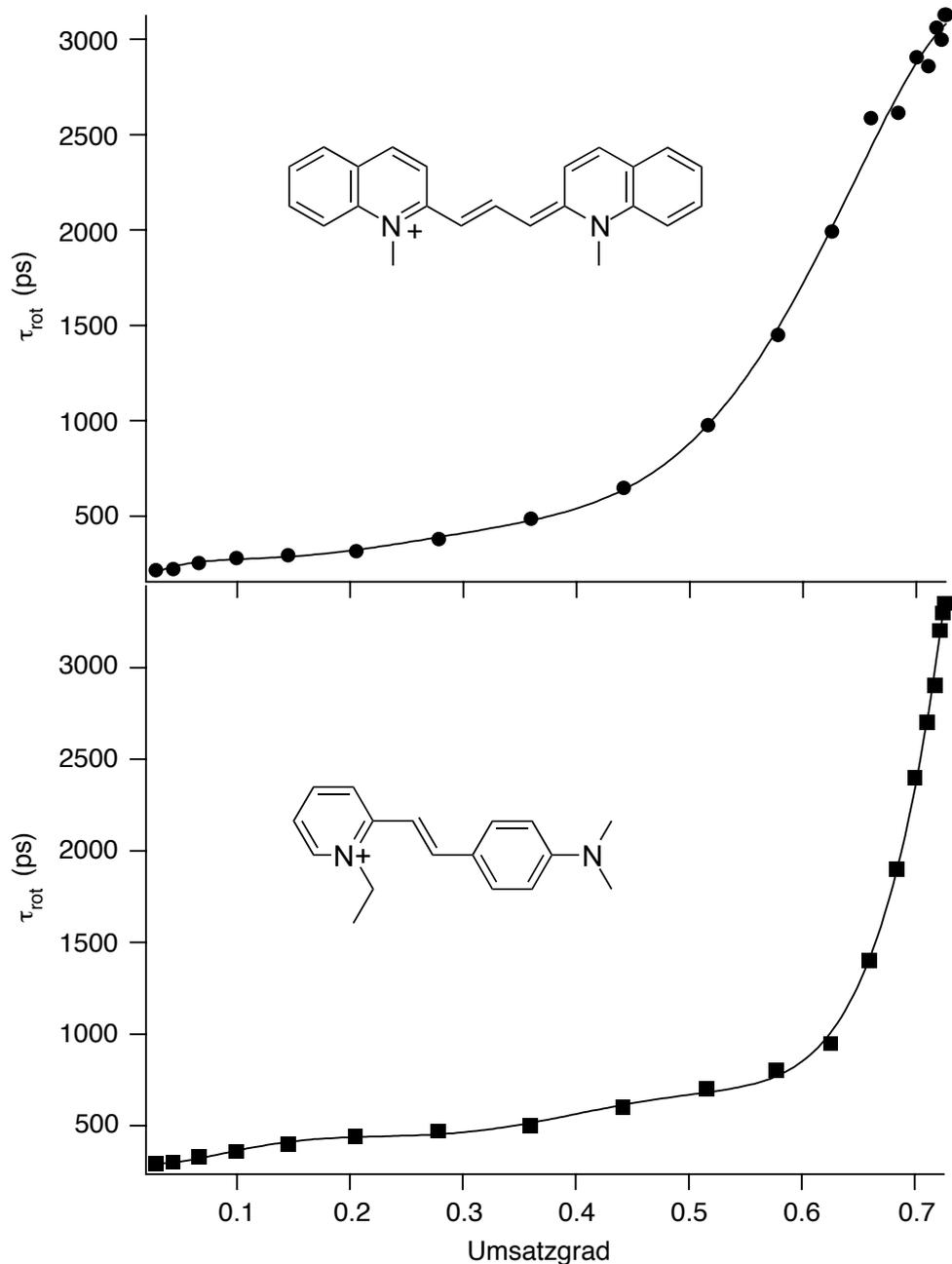


Abbildung 29: Abhängigkeit des Beweglichkeitsparameters (τ_{rot}) der Sonden Chinaldinblau (a) und 4-Dimethylaminostyryl-pyridinium-2-ethyljodid (DASPI) (b) vom Umsatzgrad an Epoxidgruppen für die Reaktion von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1:1) bei 70°C [418].

Die mathematischen Beziehungen (Gleichungen 60-61) können als Kalibrierung für das Reaktionssystem unter den spezifischen Reaktionsbedingungen und der Verwendung einer speziellen Sonde betrachtet werden [133, 418]. Der Einfluß der Matrix und der Struktur der

Sonde auf das Fluoreszenzsignal wurde auch am Beispiel von Oligoimiden und Polyimiden gezeigt, die mit Hilfe des gleichen Stilbazoliumsalzes untersucht wurden oder ein anderes chromophores System kovalent an die Oligoimidkette gebunden hatten [164, 421].

$$\tau = \frac{1}{k} = 327,3 - 2561,4 \cdot x + 57601,4 \cdot x^2 - 394017 \cdot x^3 + 1,23 \cdot 10^6 \cdot x^4 - 1,78 \cdot 10^6 \cdot x^5 + 974862 \cdot x^6 \quad (60)$$

$$\tau = \frac{1}{k} = 111,7 - 2561,4 \cdot x + 4685,3 \cdot x^2 + 321419 \cdot x^3 - 919915 \cdot x^4 + 1,26 \cdot 10^6 \cdot x^5 - 637060 \cdot x^6 \quad (61)$$

Für technologische Prozesse ist neben der Vergelung und der Verglasung auch das Problem der Schwindung von erheblicher Bedeutung (siehe Kapitel 2.1.2) [176-178, 417]. Die Ergebnisse der Schwindungsmessungen im Verlauf des Epoxid-Amin-Netzwerkbildungsprozesses (Abbildung 30) zeigen deutlich, daß sich auch nach der Vergelung das Volumen des Reaktionssystems weiter drastisch verringert. Erst am Glaspunkt kommt die Volumenverringerng im wesentlichen zum Stillstand. Bei höherer Reaktionstemperatur steigt auch die Volumenschwindung während des Netzwerkbildungsprozesses an. Dieser Effekt ist hauptsächlich auf die größere Ausdehnung des Reaktionsgemisches zu Beginn der Reaktion und auf den sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Epoxidnetzwerkes zurückzuführen [176, 312].

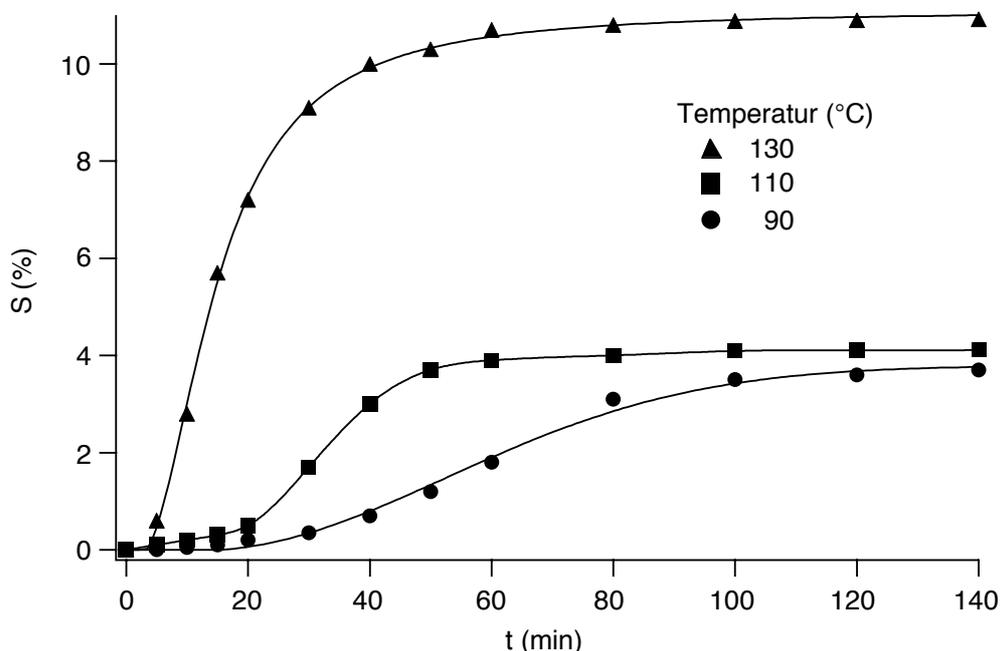


Abbildung 30: Schwindung (S) für die Vernetzung von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Funktion der Reaktionszeit (t) bei Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff bei verschiedenen Reaktionstemperaturen: (●) 90°C: Gelzeit = 73 min, Glaszeit = 85 min; (■) 110°C: Gelzeit = 31 min, Glaszeit = 45 min; (▲) 130°C: Gelzeit = 13 min, Glaszeit = 25 min [417]

Die in diesem Kapitel dargelegten Ergebnisse beinhalten im wesentlichen die Beschreibung des Netzwurkbildungsprozesses unter Verwendung des klassischen Bisphenol-A-Diglycidylethers und eines aromatischen Diamins. Es wird deutlich, daß mehrere unterschiedliche Methoden erforderlich sind, um den Prozeß der Netzwurkbildung in seiner Komplexität zu beschreiben. Da neben dem genannten Diglycidylether eine Vielzahl weiterer Glycidylverbindungen von großer technologischer Bedeutung sind, die sich sowohl im Hinblick auf strukturelle Faktoren als auch in ihrer Funktionalität von dem Bisphenol-A-Diglycidylether unterscheiden, sollen auch diese Aspekte näher betrachtet werden.

3.2.2. *Beeinflussung der Netzwurkbildung durch strukturelle Faktoren*

Der Netzwurkbildungsprozeß wird außer durch die im Kapitel 3.2.1. betrachteten physikalischen Prozesse auch durch die chemische Struktur des Epoxidmonomeren bzw. des eingesetzten Comonomeren beeinflusst. Strukturelemente, die im Rahmen dieser Arbeit variiert wurden, sind im Schema 1 zusammengefaßt. Von den sich daraus ergebenden unterschiedlichen Kombinationen aus dem Epoxidmonomeren und dem Comonomeren (Tabelle 1) sollen zunächst nur die Beispiele mit einer gleichen Funktionalität betrachtet werden. Dazu gehören die Variation der Diglycidyletherstruktur aber auch die Variation der Vernetzerstruktur bei gleicher Funktionalität. Die Netzwurkstrukturvariation infolge des Einsatzes eines Beschleunigers während der Aminvernetzung wird in diesem Kapitel lediglich für das stöchiometrische Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff betrachtet, da in diesem Fall eine Erhöhung der Funktionalität aufgrund der Stöchiometrie der reagierenden funktionellen Gruppen nicht zum Tragen kommt.

Eine einfache Variation der Glycidylether- bzw. der Bisphenolstruktur kann durch Substitution der drehbaren Isopropylenbrückenstruktur im Bisphenol-A-Diglycidylether bzw. im Bisphenol-A durch die halbstarre Esterbrückenstruktur erreicht werden (Tabelle 1). Damit wird nicht nur die sterische Struktur der Moleküle verändert, sondern auch deren Reaktivität (siehe Kapitel 3.1) [364]. Diese Reaktivitätsunterschiede spiegeln sich auch bei der Vernetzung dieser Diglycidylether mittel 4,4'-Diaminodiphenylmethan wider (Abbildung 31 a und b). Hier sind die gemessenen Gelzeiten für den Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats wesentlich kürzer als bei Einsatz des klassischen Bisphenol-A-Diglycidylethers, was auf eine höhere Netzwurkbildungsgeschwindigkeit dieses neuen Diglycidylethers zurückzuführen ist. Die Ursache für diesen Effekt kann in der Eigenreaktion des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats zu suchen sein, die mit steigender Reaktionstemperatur in ihrer Geschwindigkeit zunimmt (Abbildung 32). Als Ursache für die gemessene Reaktion der

Epoxidgruppen in der Schmelze kann beispielsweise die Insertion der Epoxidgruppe in die Phenylbenzoatstruktur^[365, 422] diskutiert werden. Diese Reaktion führt zum Verlust der Ordnungsstruktur. Die Eigenreaktion des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats wird bereits durch eine geringe Imidazolkonzentration stark katalysiert (Abbildung 32) und führt unter diesen Bedingungen ebenfalls zur Vernetzung (Abbildung 31). Im Gegensatz dazu ist die eingesetzte Imidazolkonzentration (0,65 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen) nicht ausreichend, um in akzeptabler Zeit den Bisphenol-A-Diglycidylether zu vernetzen. Unterschiede in der Beeinflussung der Netzwerkbildung durch die Temperatur spiegeln sich auch in der Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß wider, die eine höhere Temperaturempfindlichkeit der Vernetzung des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats mit dem aromatischen Diamin im Vergleich zum Bisphenol-A-Diglycidylether zum Ausdruck bringt (Tabelle 4).

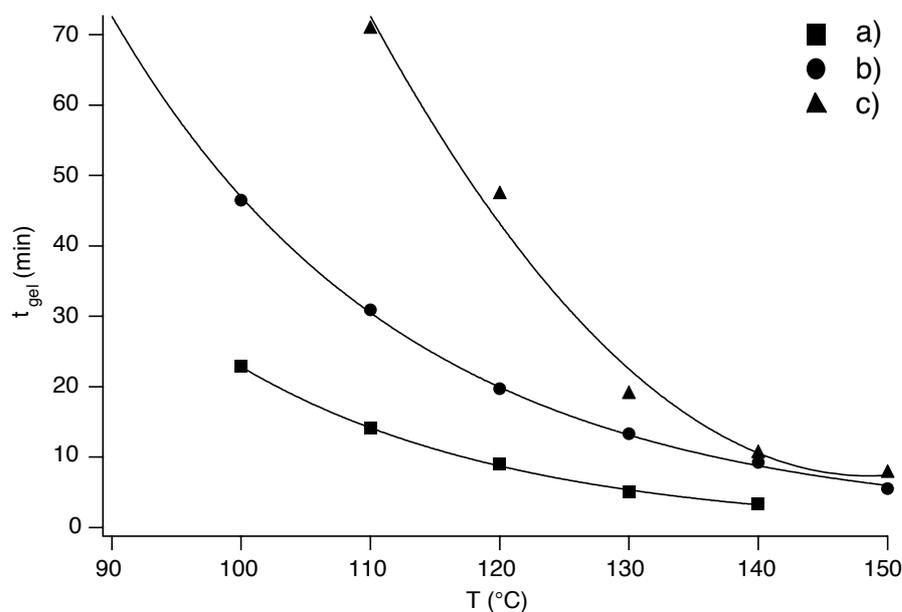


Abbildung 31: Gelzeit als Funktion der Netzwerkbildungstemperatur für die Reaktion von 4,4'-Diaminodiphenylmethan mit a) dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats und b) dem Bisphenol-A-Diglycidylether unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers und c) für die Reaktion des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats mit Imidazol (0,65 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen)^[364]

Tabelle 4: Aus einer Arrhenius-Auftragung ermittelte Bruttoaktivierungsenergie (E_a) für die Bildung von Netzwerken aus einer Glycidylverbindung und einem Comonomer (Verhältnis der Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = EP:NH; Verhältnis der Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen = EP:OH) in Abwesenheit eines Beschleunigers oder in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen ([I] in mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen)

Glycidylverbindung	Comonomer	EP:NH bzw. EP:OH	[I]	E_a (kJ/mol)
Bisphenol-A-Diglycidylether	4,4'-Diaminodiphenylmethan	1 : 1	0	51,2
Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats	4,4'-Diaminodiphenylmethan	1 : 1	0	62,6
Diglycidylanilin	4,4'-Diaminodiphenylmethan	1 : 1	0	55,0
Bisphenol-A-Diglycidylether	4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat	2 : 1	0,325	88,0
Bisphenol-A-Diglycidylether	4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat	2 : 1	0,5	85,5
Bisphenol-A-Diglycidylether	4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat	2 : 1	1,0	87,5
Bisphenol-A-Diglycidylether	Bisphenol-A	2 : 1	0,65	80
Diglycidylether des Butandiol-1,4	4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat	2 : 1	0,325	86,2
Diglycidylether des Butandiol-1,4	4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat	2 : 1	0,5	74,4
Diglycidylether des Butandiol-1,4	4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat	2 : 1	1,0	68,9

Während die Reaktion eines Diglycidylethers mit einem aromatischen Diamin auch in Abwesenheit eines Beschleunigers abläuft, ist für den Einsatz eines Bisphenols als Comonomer ein Beschleuniger erforderlich. Damit ist hierbei als weitere Einflußgröße die Beschleunigerkonzentration zu berücksichtigen (siehe Kapitel 3.1.1). Eine Erhöhung der Beschleunigerkonzentration bewirkt besonders im Temperaturbereich unterhalb von 150°C eine starke Beschleunigung der Netzwerkbildung (Abbildung 33) [364].

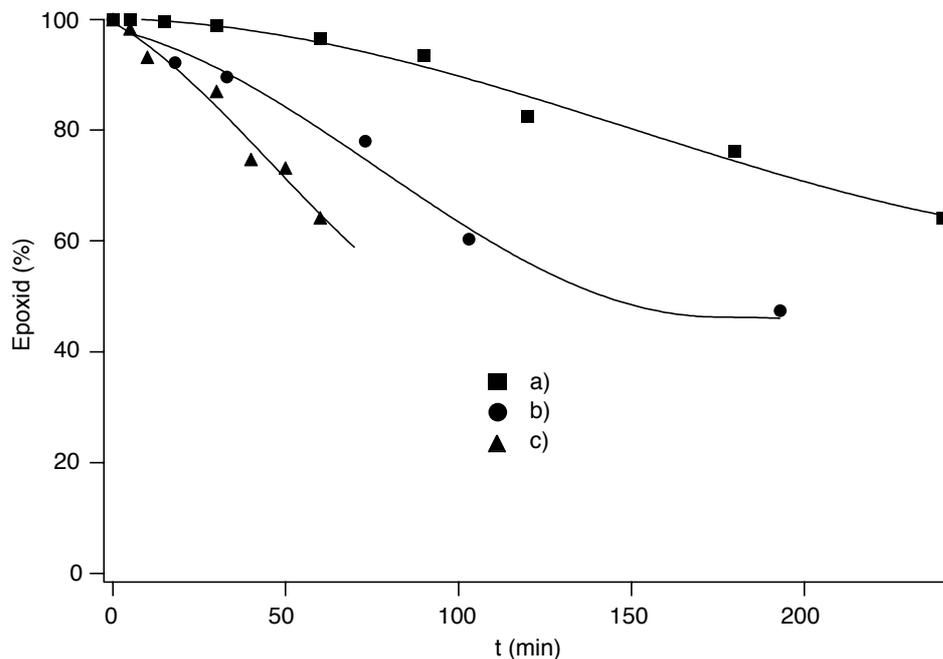


Abbildung 32: Gehalt an Epoxidgruppen während der thermischen Behandlung des reinen Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats bei (a) 120°C; (b) 150°C und (c) 120°C in Gegenwart von 0,65 mol-% Imidazol [364]

Die Bruttoaktivierungsenergie für die Bildung der Netzwerke aus dem Bisphenol-A-Diglycidylether und 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat zeigt keinen signifikanten Einfluß der Beschleunigerkonzentration und ist auch vergleichbar mit den Werten, die für die Bildung der Netzwerke aus Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-A bzw. aus dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 und 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat in Gegenwart einer niedrigen Beschleunigerkonzentration erhalten wurden (Tabelle 4). Bei Einsatz des Diglycidylethers des Butandiol-1,4 wurde eine Abnahme der Bruttoaktivierungsenergie mit steigender Beschleunigerkonzentration gefunden (Tabelle 4), was einer Verringerung der Temperaturempfindlichkeit der Netzwerkbildungsprozesse entspricht. Diese kann auf die geringere Selektivität der Beschleunigung der Reaktion der Epoxidgruppen mit den phenolischen und den gebildeten sekundären Hydroxylgruppen (siehe Kapitel 3.1.1) zurückgeführt werden. Bei Einsatz des flexiblen Diglycidylethers des Butandiol-1,4 wird der Netzwerkbildungsprozeß wesentlich weniger durch Diffusionsprozesse bestimmt als bei dem steiferen Bisphenol-A-Diglycidylether. Daher spiegeln sich Unterschiede in der chemischen Reaktivität bei der Bildung des flexibleren Netzwerkes wider, während bei der Bildung des steiferen Netzwerkes physikalische Prozesse wie z.B. Diffusionsprozesse dominieren.

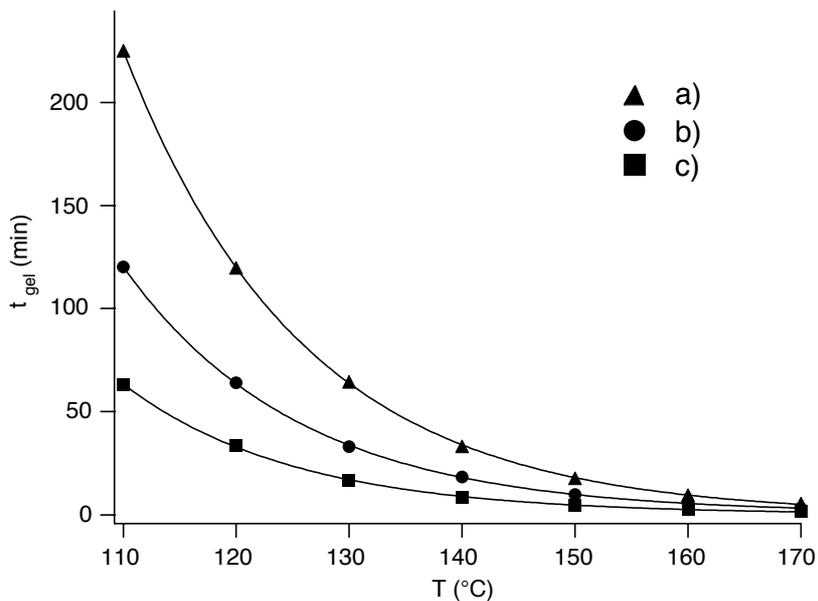


Abbildung 33: Gelzeit als Funktion der Temperatur für die Bildung von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat (Molverhältnis der Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen = 2 : 1) in Gegenwart von Imidazol (a) 0,325 mol-% (▲); b) 0,5 mol-% (●); c) 1,0 mol-% (■) bezogen auf Epoxidgruppen) als Beschleuniger

Wird bei der Vernetzung eines Diglycidylethers mit einem aromatischen Amin ebenfalls ein Beschleuniger eingesetzt, so wird nicht nur die Netzwerkbildungsgeschwindigkeit erhöht (Abbildung 25), sondern auch die Bruttoaktivierungsenergie bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Epoxidgruppen zu dem Aminwasserstoff des Comonomeren in Anwesenheit einer höheren Imidazolkonzentration (>1,5 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) signifikant erhöht (Abbildung 34). Dieser Effekt kann auf die Zunahme der Reaktion der sekundären Hydroxylgruppen und die damit verbundene Abnahme der Reaktion der sekundären Aminogruppen zurückgeführt werden, die als Folge des Beschleunigerzusatzes beobachtet wird (Kapitel 3.1.2). Die sich hierdurch ausbildenden längeren aliphatischen Ketten können eine Erhöhung der Flexibilität der Matrix bewirken im Vergleich zu den sich ausschließlich ausbildenden steifen Strukturen in Abwesenheit eines Beschleunigers. Wird die Netzwerkbildung in Gegenwart einer Imidazolkonzentration von weniger als 1,5 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen durchgeführt, so reicht die Flexibilisierung durch die sich ausbildenden aliphatischen Ketten offenbar nicht aus, um die Dominanz der physikalischen Prozesse zu reduzieren. Erst bei höheren Imidazolkonzentrationen wird hier eine höhere Temperaturempfindlichkeit des Netzwerkbildungsprozesses beobachtet, die auf die chemischen Reaktionen zurückgeführt werden kann. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff stellen die Reaktionen der sekundären Aminogruppe und der

Hydroxylgruppe Konkurrenzreaktionen dar. Die Vernetzung über Hydroxylgruppen ist temperaturempfindlicher als die Netzwerkbildung bei Einsatz von Aminen, was in der höheren Bruttoaktivierungsenergie im Fall der Bisphenole im Vergleich zu dem Diamin zum Ausdruck kommt (siehe Tabelle 4). Dieser Vergleich ist gerechtfertigt, da Bisphenole wie beispielsweise Bisphenol-A mit Diglycidylethern durch Reaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppe mit Epoxidgruppen Netzwerkstrukturen ausbilden (siehe Kapitel 3.1.1). Der Anstieg der Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß ist somit auf die höhere Temperaturempfindlichkeit der Reaktion von gebildeten Hydroxylgruppen mit weiteren Epoxidgruppen im Vergleich zur Amin-Epoxid-Reaktion zurückzuführen. Wesentlich kompliziertere Zusammenhänge werden in Gegenwart von Epoxidüberschuß erhalten, die im Kapitel 3.2.3 diskutiert werden, da in diesen Beispielen zusätzlich die Funktionalität des Diglycidylethers durch den Beschleuniger beeinflusst wird.

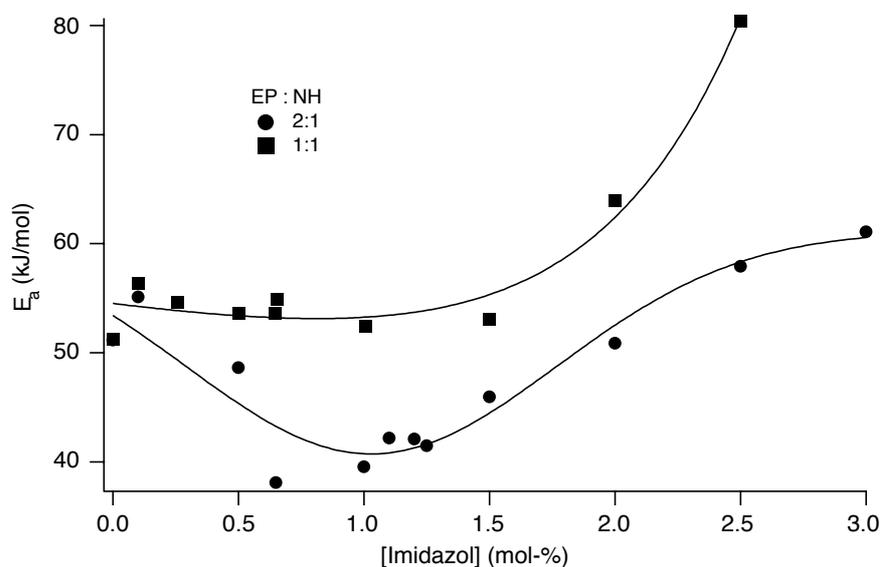


Abbildung 34: Aus Arrhenius-Auftragungen ermittelte Bruttoaktivierungsenergie für die Bildung von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1 : 1 bzw. 2 : 1) in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger in Abhängigkeit von der zur Netzwerkbildung eingesetzten Imidazolkonzentration

Neben der einfachen Variation der Brückenstruktur zwischen den starren Phenytringen, an welche die Glycidylgruppen gebunden sind, kann die gesamte Struktur zwischen den Glycidylgruppen variiert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Vergleich von Bisphenol-A-Diglycidylether und Diglycidylanilin. Diese Diglycidylverbindungen unterscheiden sich in ihrer sterischen Struktur (Abbildung 35) und in ihrer Reaktivität (siehe Abbildungen 23 und 36) aber auch in den sich bildenden Netzwerkstrukturen ^[418]. Während die Epoxidgruppen bei dem

Bisphenol-A-Diglycidylether einen relativ großen Abstand voneinander haben, liegen diese beim Diglycidylanilin relativ eng beieinander (Abbildung 35). Die daraus resultierende Beeinflussung der Reaktionen der Epoxidgruppen beim Diglycidylanilin durch sterische Effekte wird durch den Einfluß elektronischer Effekte der tertiären Aminstruktur ergänzt. Das Diglycidylanilin ist im Vergleich zum Bisphenol-A-Diglycidylether weniger reaktiv [423-425], was bei einem Vergleich des Umsatzes an Epoxidgruppen während der Reaktion dieser Diglycidylverbindungen mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan zum Ausdruck kommt (siehe Abbildungen 23 und 36). Darüber hinaus wird der Prozeß der Bildung von Netzwerken aus Diglycidylanilin und einem aromatischen Diamin durch intramolekulare Cyclisierungsreaktionen (siehe Schema 15) [75, 425-430] beeinflusst, die bei Verwendung des genannten Diglycidylethers nicht ablaufen. Bei der Reaktion des Bisphenol-A-Diglycidylethers mit dem aromatischen Diamin laufen nur die im Kapitel 3.1.2 diskutierten chemischen Reaktionen ab.

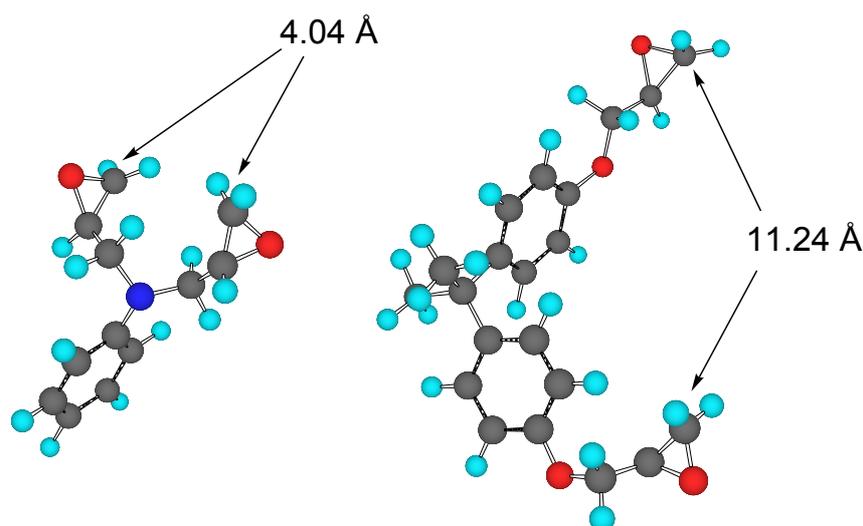


Abbildung 35: Mittels AM1-Hamiltonian optimierte sterische Strukturen des Bisphenol-A-Diglycidylethers (energieminimierte Konformation, Bildungswärme 167,1 kJ/mol) und des Diglycidylanilins (energieminimierte Konformation, Bildungswärme 106,8 kJ/mol) [418]

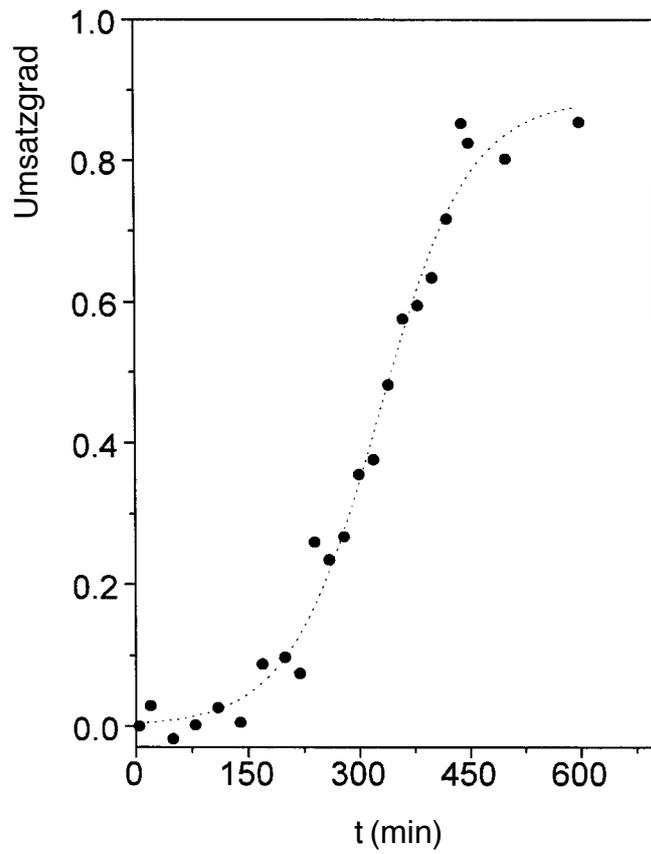
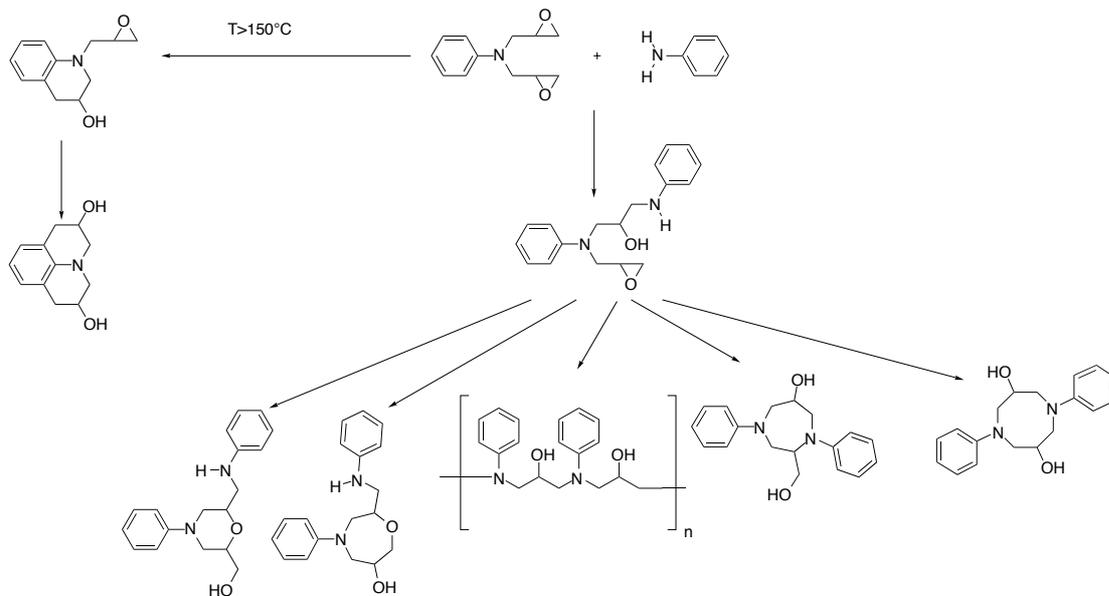


Abbildung 36: Umsatz an Epoxidgruppen als Funktion der Zeit während der Reaktion von Diglycidylanilin mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1:1) bei 70°C [415]



Schema 15: Reaktion von Diglycidylanilin mit Anilin als Modell für die während der Netzwerkbildung zwischen Diglycidylanilin und einem Diamin ablaufenden chemischen Reaktionen [75, 425-427, 430, 431]

Die unterschiedliche sterische Struktur der Diglycidylverbindungen bewirkt Unterschiede im freien Volumen dieser Netzwerke, die mit Hilfe der Fluoreszenzsondentechnik (siehe Kapitel 2.1.2) detektierbar sind. Während der Vernetzung der Diglycidylverbindungen mit einem Diamin in Gegenwart der Sonde DASPI wird ein Anstieg des Beweglichkeitsparameters (τ_{rot}) dieser Sonde während der betrachteten Netzwerkbildungsprozesse beobachtet, da die Beweglichkeit infolge der Netzwerkbildung verringert wird (Abbildung 37). Im Fall des Bisphenol-A-Diglycidylethers ist der Beginn der Veränderung des Beweglichkeitsparameters der Sonde zu kürzeren Reaktionszeiten im Vergleich zur Vernetzung des Diglycidylanilins verschoben, was auf eine höhere Netzwerkbildungsgeschwindigkeit im Fall des untersuchten Diglycidylethers im Vergleich zum Diglycidylanilin (Abbildung 38) zurückzuführen ist. Dagegen veranschaulicht die für beide Netzwerkbildungsprozesse in der gleichen Größenordnung liegende Bruttoaktivierungsenergie (Tabelle 4) starke Ähnlichkeiten im Einfluß der Temperatur auf diese Netzwerkbildungsprozesse.

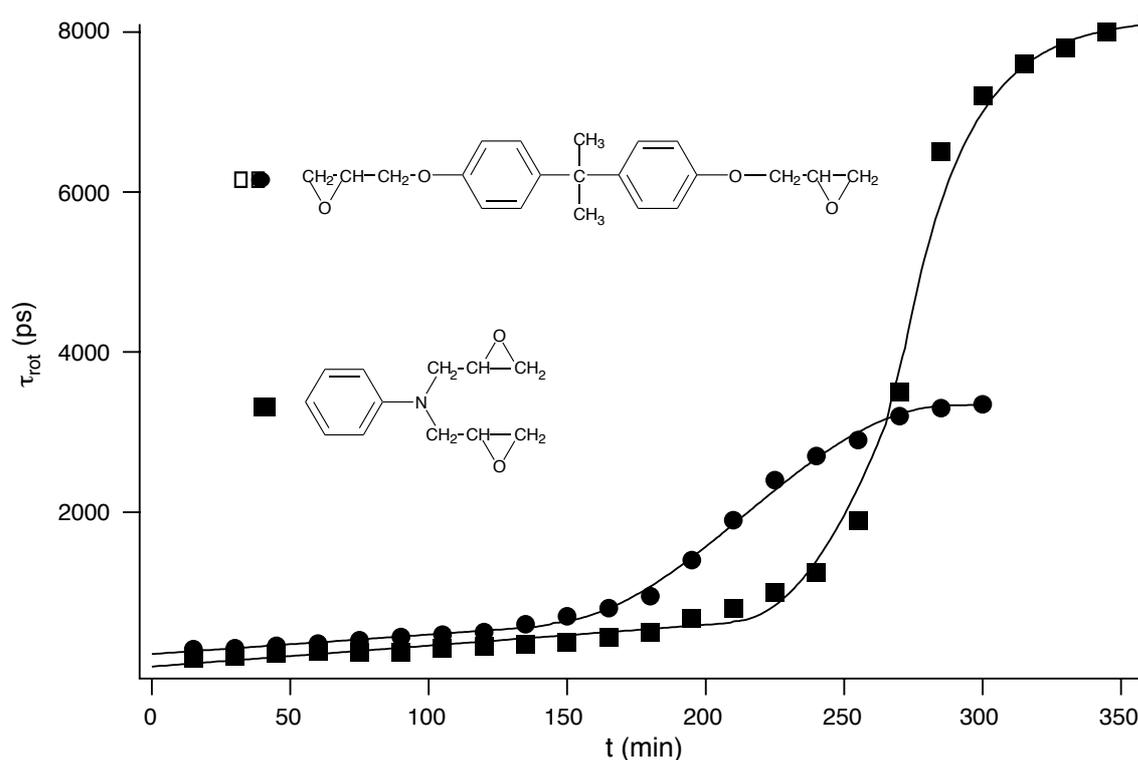


Abbildung 37: Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) für die Sonde 4-Dimethylaminostyryl-pyridinium-2-ethyljodid (DASPI) als Funktion der Reaktionszeit für die Netzwerkbildung aus Bisphenol-A-Diglycidylether bzw. Diglycidylanilin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis = 2:1) bei 70°C ($\lambda_{\text{exc}} = 476$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 580$ nm) [418]

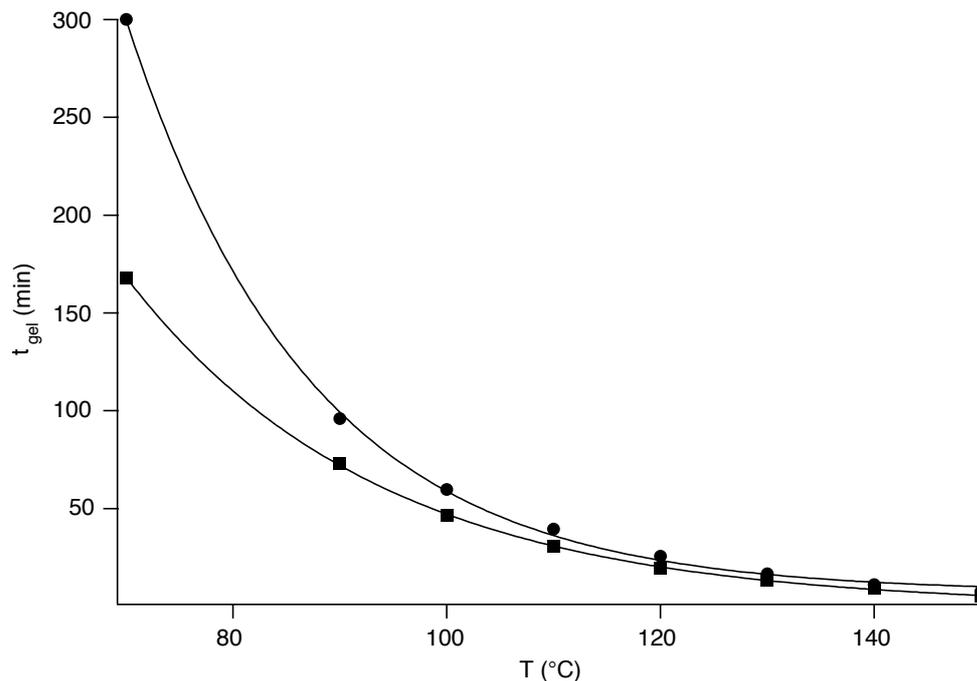


Abbildung 38: Gelzeit als Funktion der für die Netzwerkbildung gewählten Temperatur für die Reaktion eines Diglycidylethers mit 4,4-Diaminodiphenylmethan unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers; (■) Bisphenol-A-Diglycidylether; (●) Diglycidylanilin

Weiterhin ist der maximal meßbare Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) für Diglycidylanilin-Amin-Netzwerke bedeutend höher als für die Diglycidylether-Amin-Netzwerke (Abbildung 37). Die unterschiedliche Stufenhöhe der Kurven in Abbildung 37 ist auf die Unterschiede im freien Volumen der sich bildenden Netzwerke zurückzuführen. Je geringer das freie Volumen in den sich bildenden Netzwerken ist, umso geringer ist die Beweglichkeit der Sonde in dieser Matrix und umso größer muß der Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) für die Sonde im vernetzten System sein. Diese Betrachtungsweise stimmt mit den unterschiedlichen Abständen zwischen den Glycidylgruppen in den oben diskutierten Verbindungen (Abbildung 35) überein.

Eine weitere Möglichkeit der Strukturmodifizierung besteht in der Verknüpfung von Bisphenol-A-Strukturen über Methylenbrücken. Die hierzu gehörenden Bisphenol-A-Novolake bzw. die daraus hergestellten Bisphenol-A-Novolak-Epoxidharze enthalten im Mittel mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül und werden daher im folgenden Kapitel aus der Sicht der Funktionalität näher betrachtet.

3.2.3. *Einfluß der Funktionalität auf den Netzwerkbildungsprozeß*

Die Funktionalität eines Monomeren entspricht der Anzahl der reaktionsfähigen Zentren dieser Moleküle unter den spezifischen Bedingungen der betrachteten Reaktion, zu denen der Reaktionspartner, die Reaktionsbedingungen und die Reaktivität der funktionellen Gruppen dieses Monomeren und der gebildeten Produkte gehören [2]. Unter den Bedingungen ausbleibender Nebenreaktionen kann bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Epoxidgruppen zu den reaktionsfähigen Zentren des Comonomeren als mittlere Funktionalität der Epoxidkomponente die Zahl der Epoxidgruppen in diesem Molekül angesehen werden. Diese Bedingungen sind beispielsweise bei Abwesenheit eines Beschleunigers bei der Vernetzung einer nicht zu weiteren Nebenreaktionen (z.B. Oligomerisierung, intramolekulare Cyclisierung) neigenden Glycidylverbindung gegeben. Demzufolge ist der Bisphenol-A-Diglycidylether in der Reaktion mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Comonomer bifunktionell. Das als Comonomer eingesetzte 4,4'-Diaminodiphenylmethan ist tetrafunktionell. Wird dasselbe Comonomer mit einem Überschuß an Bisphenol-A-Diglycidylether in Gegenwart eines Beschleunigers umgesetzt, so laufen zusätzlich zu den Epoxid-Amin-Reaktionen Veretherungsreaktionen der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen mit dem Epoxidüberschuß ab. Die Funktionalität des Bisphenol-A-Diglycidylethers erhöht sich demzufolge unter diesen Bedingungen. Wird der Bisphenol-A-Diglycidylether dagegen mit Bisphenol-A unter Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses der beiden Monomeren und einer niedrigen Beschleunigerkonzentration umgesetzt, so wird aufgrund der Bifunktionalität beider Monomere unter diesen Reaktionsbedingungen kein Netzwerk gebildet. Die Ausbildung eines Netzwerkes erfordert in diesem Fall einen Überschuß an dem gewählten Diglycidylether, wobei die Netzwerkbildung durch Reaktion des Diglycidyletherüberschusses mit den gebildeten sekundären Hydroxylgruppen erfolgt. Dem Diglycidylether ist unter den Bedingungen der Netzwerkbildung durch Reaktion von Bisphenol-A-Diglycidylether mit Bisphenol-A ebenfalls eine höhere Funktionalität als 2 zuzuordnen. Die für den betrachteten Diglycidylether maximal erreichbare Funktionalität beträgt 4. Wesentlich übersichtlicher erscheinen Betrachtungen zur Funktionalität der Epoxide bei vernetzenden Polymerisationen nach einem Kettenmechanismus. Wird ein Monoglycidylether kationisch oder anionisch polymerisiert, so bilden sich längerkettige Oligomere oder Polymere [25, 54]. Der Monoglycidylether ist demzufolge unter den Bedingungen der kationischen oder anionischen Polymerisation bereits bifunktionell. Wird ein Diglycidylether unter diesen Bedingungen polymerisiert, so bilden sich hieraus stets polymere Netzwerke.

Da die nach einem Stufenmechanismus ablaufenden Epoxidnetzwerkbildungsprozesse von außerordentlich hoher technologischer Bedeutung sind, konzentrieren sich die folgenden

Betrachtungen zur Funktionalität ausschließlich auf die Netzwerkbildung durch Stufenwachstumsreaktionen und die hierbei eingesetzten Monomere. Dabei werden insbesondere die durch Imidazol beschleunigte Epoxid-Amin-Vernetzung in Gegenwart von Epoxidüberschuß sowie die Netzwerkbildung unter Einsatz von Bisphenol-A-Novolaken bzw. von Bisphenol-A-Novolakepoxidharzen betrachtet.

Imidazol, das zur Bildung von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in geringer Konzentration eingesetzt wird, führt zu einer Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit, was in kürzeren Reaktionszeiten bis zum Erreichen des Gelpunktes zum Ausdruck kommt (Abbildung 39). Die gemessenen Gelzeiten sind von der Reaktionstemperatur, vom Verhältnis der Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff und von der Beschleunigerkonzentration abhängig. Dabei nehmen die Unterschiede in den gemessenen Gelzeiten mit steigender Reaktionstemperatur ab. Die in der Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß ausgedrückte Temperaturabhängigkeit der Vergelung ist in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart einer sehr kleinen Imidazolkonzentration (0,1 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen) unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis der Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff und beträgt im Durchschnitt 54 kJ/mol. Im Gegensatz dazu sinkt die Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß mit zunehmendem Epoxidüberschuß in Gegenwart einer höheren Imidazolkonzentration (Abbildung 40). Dabei wird die dadurch beschriebene Temperaturabhängigkeit der Vergelung zusätzlich von der Imidazolkonzentration beeinflusst, da das Imidazol bereits bei niedrigerer Temperatur die Reaktion der im Überschuß eingesetzten Epoxidgruppen mit den gebildeten sekundären Hydroxylgruppen zu Netzwerkstrukturen katalysiert. Die komplexen Reaktionsmechanismen bei einem Epoxidüberschuß werden auch in der Temperaturabhängigkeit des Netzwerkbildungsprozesses in Anwesenheit einer unterschiedlichen Beschleunigerkonzentration sichtbar (Abbildung 34). In dem in Abbildung 34 betrachteten Beispiel bewirkt der Einsatz einer niedrigen Beschleunigerkonzentration zunächst eine Verminderung der Temperaturabhängigkeit des Netzwerkbildungsprozesses, eine weitere Erhöhung der Beschleunigerkonzentration über 1,5 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen zeigt dagegen einen stärkeren Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Netzwerkbildung (Anstieg der Aktivierungsenergie).

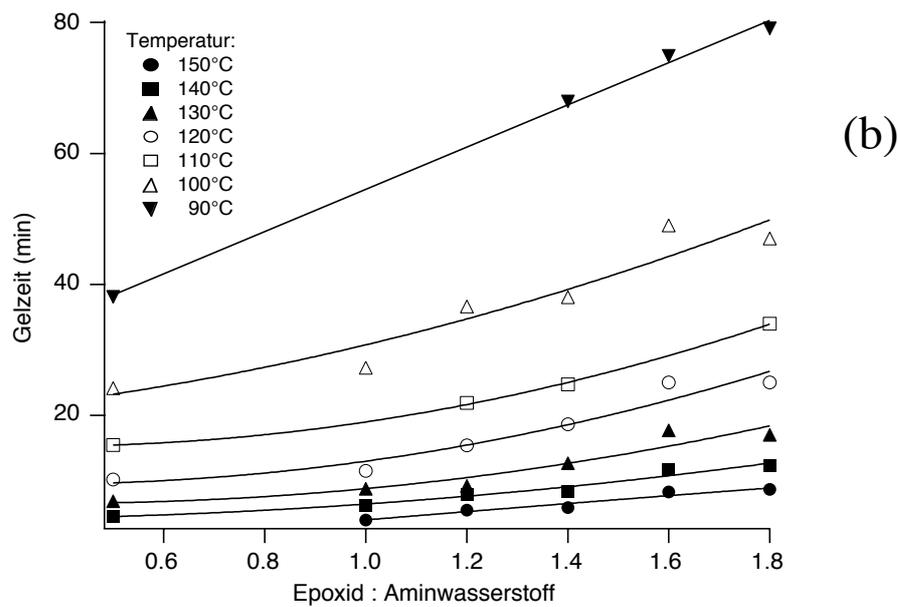
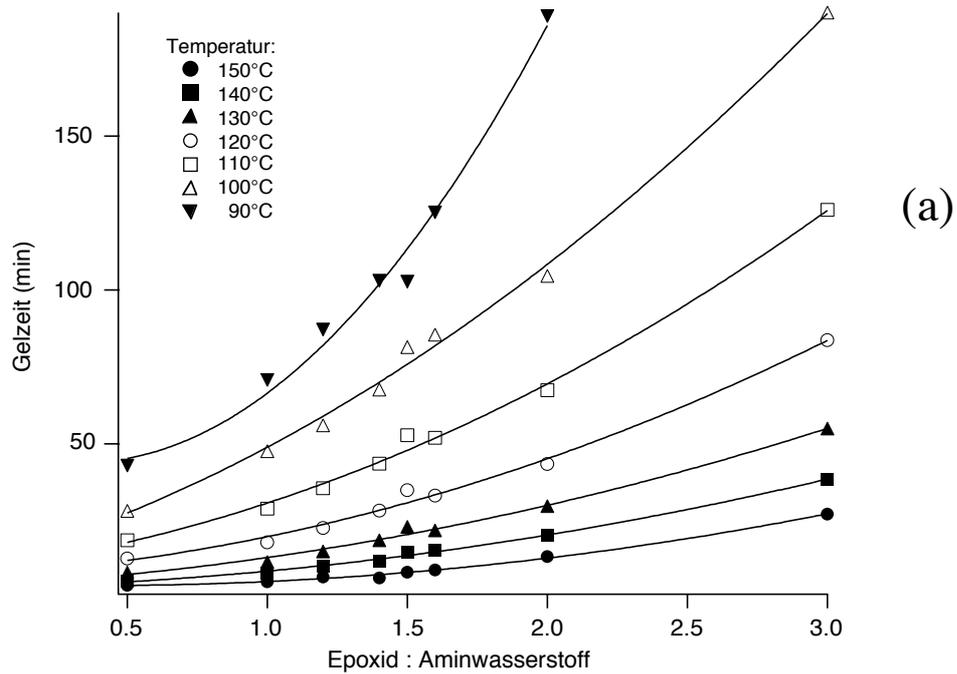


Abbildung 39: Abhängigkeit der Gelzeit vom eingesetzten Molverhältnis an Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff und von der Reaktionstemperatur während der Umsetzung von Bisphenol-A-Diglycidylether mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger; a) 0,1 mol-% und b) 0,65 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen

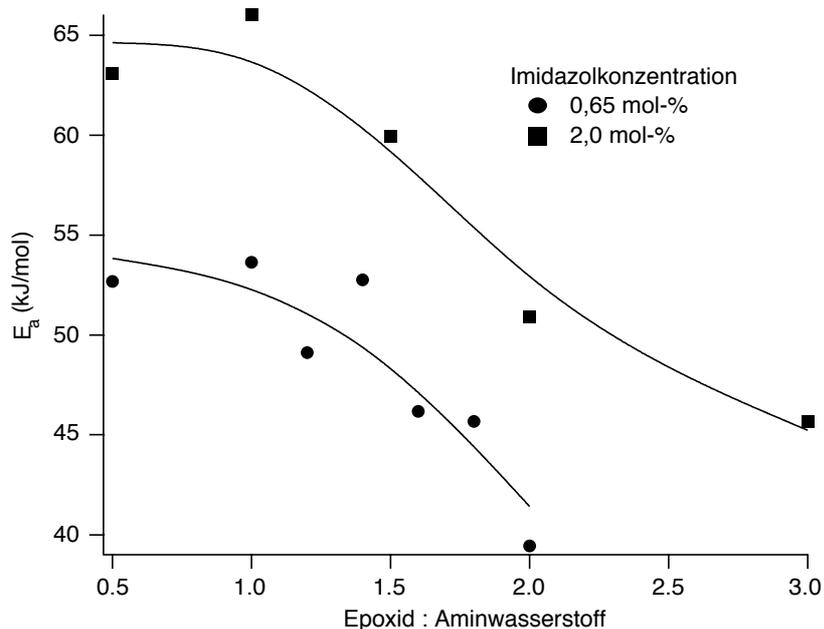


Abbildung 40: Aus Arrhenius-Auftragungen ermittelte Bruttoaktivierungsenergie für die Bildung von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger in Abhängigkeit von dem zur Netzwerkbildung eingesetzten Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff

Ein stärkerer Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Netzwerkbildung wurde auch bei der Netzwerkbildung unter Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff (Abbildung 34) gefunden. Die Abnahme der Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß in Gegenwart einer niedrigen Beschleunigerkonzentration und Epoxidüberschuß ist hier auf die zunehmende Reaktion der im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen zurückzuführen, während bei höheren Beschleunigerkonzentrationen die Konkurrenz der Reaktionen der sekundären Aminogruppe und der Hydroxylgruppe an Bedeutung gewinnt und somit die Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß wieder ansteigt. Hierbei wird deutlich, daß der Prozeß der beschleunigten Epoxid-Amin-Netzwerkbildung sowohl im Hinblick auf das Zusammenwirken von chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen als auch aus der Sicht der chemischen Reaktionsmechanismen außerordentlich komplex ist. Daher sind die Reaktionsbedingungen bei einem Vergleich von Monomeren mit einer unterschiedlichen Anzahl an reaktionsfähigen funktionellen Gruppen von großer Bedeutung.

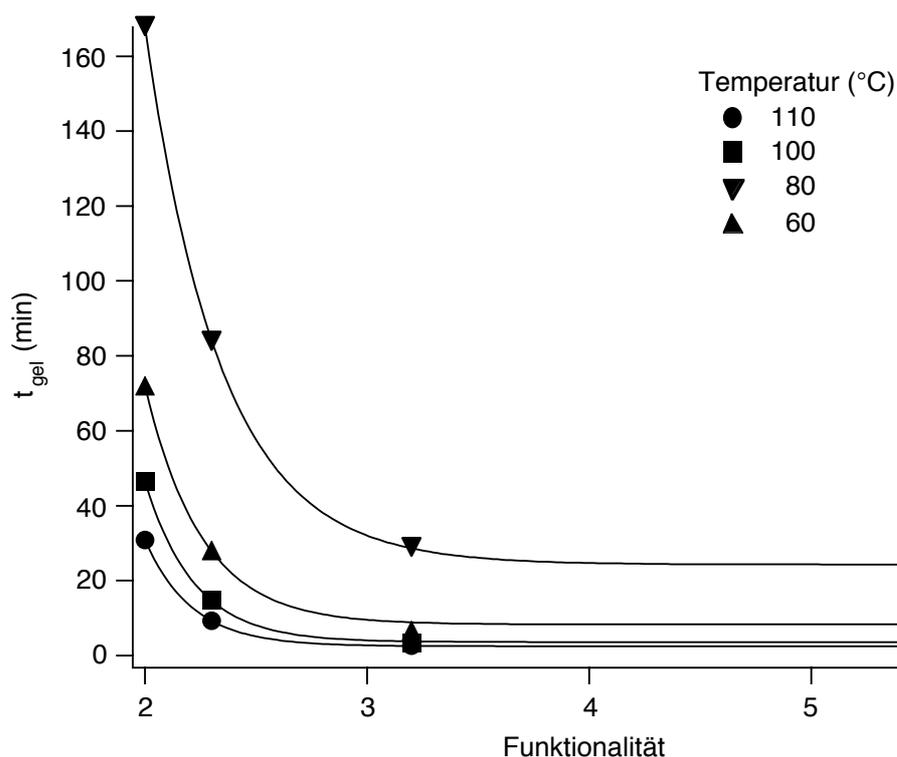


Abbildung 41: Abhängigkeit der Gelzeit von der mittleren Funktionalität der Glycidylether bei der Bildung von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether bzw. Bisphenol-A-Novolakepoxidharzen und 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Einsatz eines stöchiometrischen Molverhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Gegenwart von 0,65 mol-% Imidazol bezogen auf die Epoxidgruppen

Ein Vergleich des Einflusses der mittleren Zahl der Glycidylgruppen ist bei der Betrachtung von Bisphenol-A-Diglycidylether und Epoxidharzen auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken möglich. Andererseits kann die mittlere Zahl der reaktiven Gruppen des Comonomeren durch den Einsatz von Bisphenol-A und von Bisphenol-A-Novolaken variiert werden. Da die genannten Novolakepoxidharze durch Umsetzung von Bisphenol-A-Novolaken mit Epichlorhydrin hergestellt wurden ^[452], ist deren mittlere Zahl an Epoxidgruppen größer als 2. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff entspricht die mittlere Zahl an Epoxidgruppen in Abwesenheit eines Beschleunigers oder im Fall einer niedrigen Beschleunigerkonzentration der Funktionalität der Novolakepoxidharze. Wie aus Abbildung 41 erkennbar ist, verringert sich die Gelzeit für die Vernetzung der Glycidylether mit einem Diamin beim Übergang von einer Funktionalität von 2 auf 3 signifikant, was auf eine Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Funktionalität zurückzuführen ist. Eine weitere Erhöhung der mittleren Funktionalität auf Werte, die höher als 3 sind, hat jedoch keinen weiteren begünstigenden Einfluß auf die Geschwindigkeit des

Netzwerkbildungsprozesses. Die Abhängigkeit der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit von der Funktionalität ist umso größer, je niedriger die gewählte Temperatur für den Netzwerkbildungsprozeß ist. Darüber hinaus zeigen die betrachteten Netzwerkbildungsprozesse im Fall einer höheren mittleren Funktionalität der Glycidylether eine stärkere Temperaturempfindlichkeit als der bifunktionelle Bisphenol-A-Diglycidylether (siehe Abbildung 42). Ein Vergleich der untersuchten Glycidylether mit Glycidylanilinen unterschiedlicher Funktionalität im Hinblick auf die Temperaturempfindlichkeit der Netzwerkbildungsprozesse zeigt keine Unterschiede zwischen den genannten Glycidylverbindungen (Abbildung 42), obwohl die Netzwerkbildungsgeschwindigkeit bei den Glycidylanilinen geringer ist als bei den Glycidylethern gleicher Funktionalität (Abbildung 38).

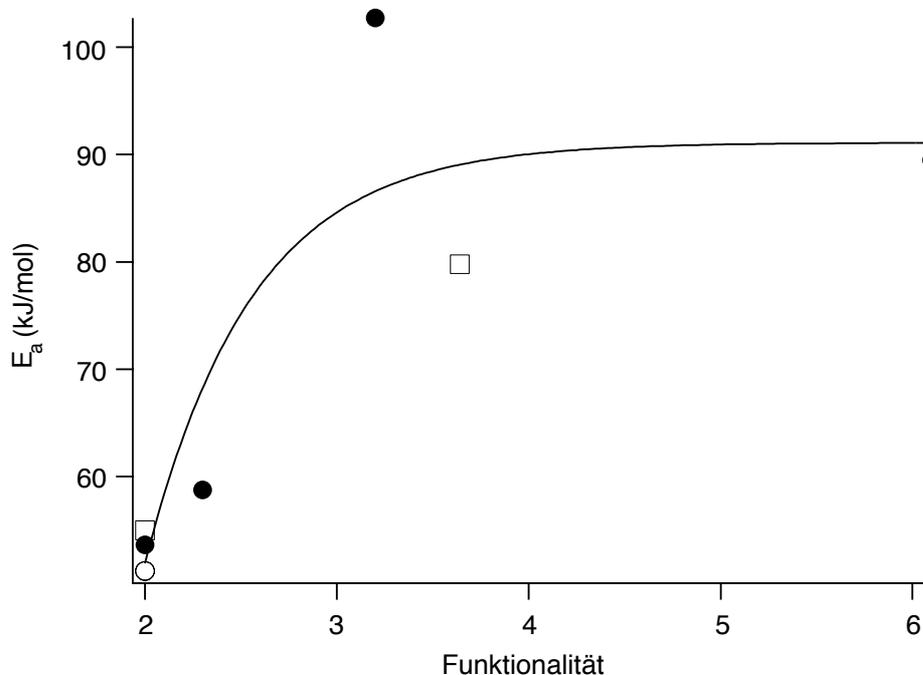


Abbildung 42: Abhängigkeit der Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß (E_a) von der mittleren Funktionalität der eingesetzten Glycidylverbindungen bei der Bildung von Netzwerken aus der Glycidylverbindung (Bisphenol-A-Diglycidylether, Diglycidylanilin, mittels Diglycidylanilin verdünntes 4,4'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan und Bisphenol-A-Novolakepoxidharze) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei Einsatz eines stöchiometrischen Molverhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers im Fall des Diglycidylanilins (\square) und des Bisphenol-A-Diglycidylethers (\circ) und in Gegenwart von 0,65 mol-% Imidazol als Beschleuniger bei Einsatz des Bisphenol-A-Diglycidylethers (\bullet), der Bisphenol-A-Novolakepoxidharze (\bullet) und des mit Diglycidylanilin verdünnten 4,4'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethans (\square)

Die Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit spiegelt sich auch in der Untersuchung der Netzwerkbildungsprozesse mit Hilfe der Fluoreszenzsondentechnik wider (Abbildung 43).

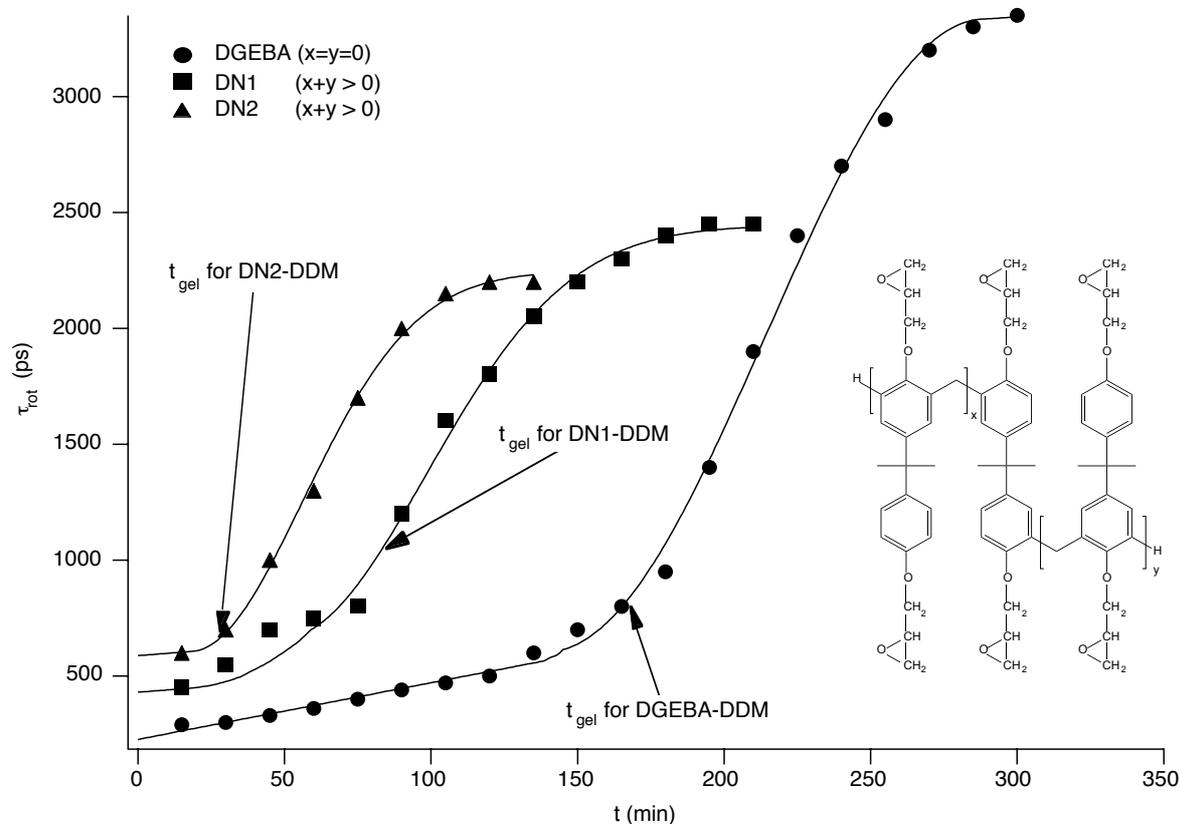


Abbildung 43: Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) für die Sonde 4-Dimethylaminostyryl-pyridinium-2-ethyljodid (DASPI) als Funktion der Reaktionszeit für die Netzwerkbildung aus Bisphenol-A-Diglycidylether bzw. Bisphenol-A-Novolakepoxyharzen (mittlere Funktionalität = 2,3 bzw. 3,2) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis = 2:1) bei 70°C ($\lambda_{\text{exc}} = 476 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) [418]

Der Anstieg des Beweglichkeitsparameters (τ_{rot}) demonstriert die Vergelung und die anschließende Abnahme der Beweglichkeit der Fluoreszenzsonde infolge der Ausbildung von weiteren Netzwerkstrukturen nach der Vergelung. Diese Methode veranschaulicht nicht nur die Verkürzung der Gelzeit mit steigender Funktionalität der eingesetzten Glycidylverbindungen sondern auch die Unterschiede in der Änderung der Beweglichkeit der Sonde in den sich bildenden Netzwerken infolge der Strukturunterschiede der Glycidylether. Zum näheren Verständnis dieser Zusammenhänge wurden einfache Strukturen näher betrachtet, welche Modelle für die sich bildenden Netzwerkstrukturen darstellen. Mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen (MM2) wurde die sterische Struktur dieser Modelle optimiert (Abbildung 44).

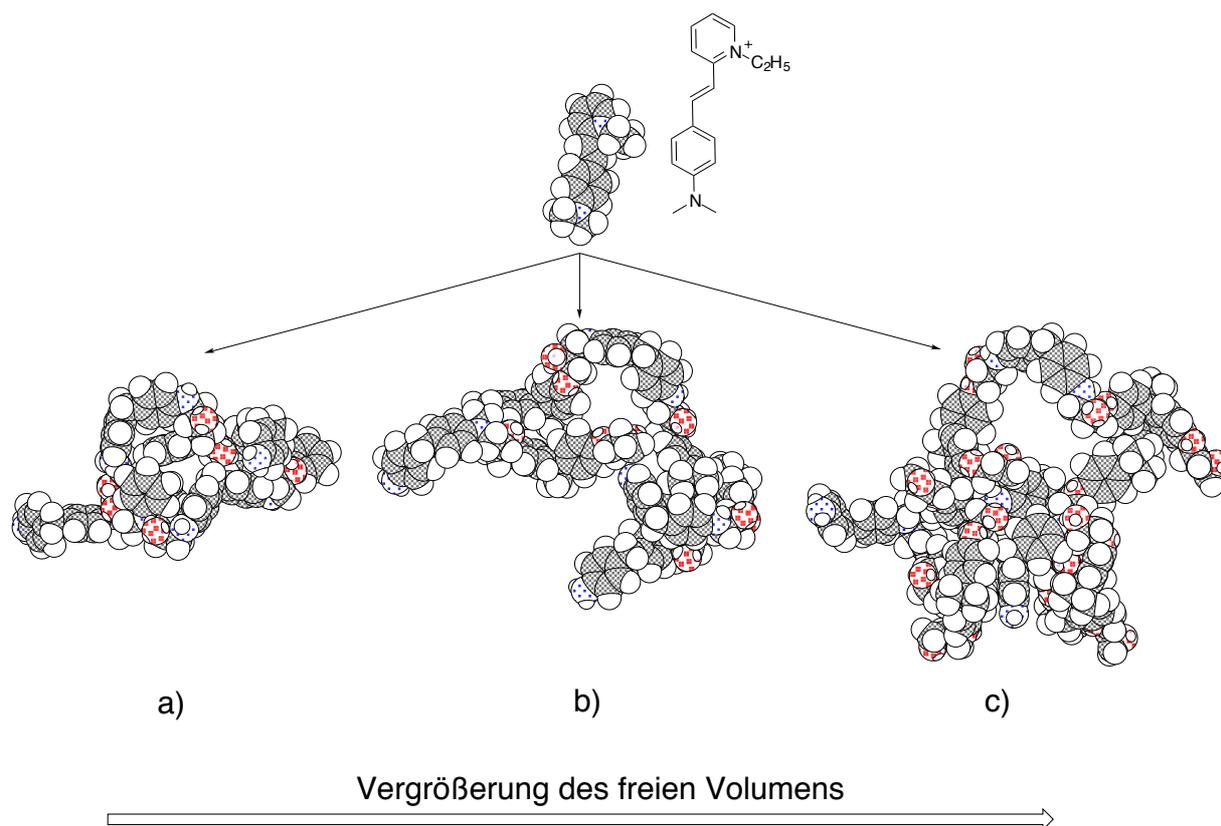


Abbildung 44: Modelle für einfache Strukturen, die während der Bildung von Netzwerken durch Reaktion von 4,4'-Diaminodiphenylmethan mit Bisphenol-A-Novolakepoxidharzen (c), Bisphenol-A-Diglycidylether (b) oder Diglycidylanilin (a) entstehen können, im Vergleich zur Struktur der Sonde DASPI. Die Geometrieoptimierung der Sonde wurde mit dem AM1-Hamiltonian erhalten, während die Geometrie der Netzwerkstrukturmodelle mit der Kraftfeldmethode MM2 optimiert wurde. Als Netzwerkstrukturmodell wurde eine Struktur gewählt, die aus je 4 Molekülen des Diamins und der Glycidylverbindung aufgebaut ist [418]

Die sterische Struktur der eingesetzten Sonde (DASPI) wurde mit dem semiempirischen AM1-Verfahren optimiert. Ein Vergleich der sterischen Verhältnisse zeigt, daß die gewählte Sonde in ihrer Größe durchaus in die Hohlräume, der betrachteten Modellstrukturen hineinpaßt. Die Hohlraumgröße ist jedoch für die gewählten Modelle für die aus dem Diglycidylether bzw. dem Novolakepoxidharz und dem 4,4'-Diaminodiphenylmethan sich ausbildende Netzwerkstrukturen unterschiedlich. Sterische Effekte bewirken einen größeren Hohlraum bei dem Netzwerkstrukturmodell für das Novolakepoxidharz als im Fall des Netzwerkstrukturmodells für den Bisphenol-A-Diglycidylether. Dieser größere Hohlraum symbolisiert mehr freies Volumen in dem Netzwerk auf der Basis des Novolakepoxidharzes im Vergleich zu dem Diglycidylether-Amin-Netzwerk. Mehr freies Volumen in dem Novolakepoxidharz-Amin-Netzwerk bewirkt eine höhere Beweglichkeit der Fluoreszenzsonde in diesem Netzwerk und damit einen kleineren Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}). Wird in diese Betrachtungen das

bifunktionelle Diglycidylanilin ebenfalls einbezogen, so ist eine weitere Verkleinerung des Hohlraumes bei diesem Netzwerkstrukturmodell im Vergleich zu dem für das Bisphenol-A-Diglycidylether-Amin-Netzwerk erkennbar (siehe Abbildung 44). Die damit verbundene Verringerung der Beweglichkeit der Fluoreszenzsonde in dieser vernetzten Matrix gegenüber dem Diglycidylether-Amin-Netzwerk zeigt sich in einer Erhöhung des Beweglichkeitsparameters (τ_{rot}) (siehe Abbildung 37), der ein Maß für die Unbeweglichkeit in der untersuchten Matrix darstellt [418]. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die betrachteten Hohlräume nicht als statisch anzusehen sind, sondern einer ständigen Veränderung unterliegen.

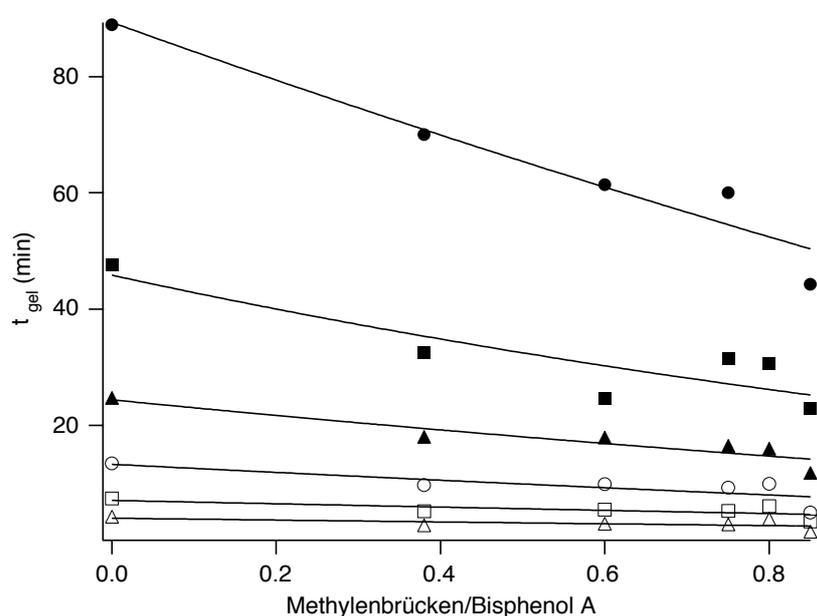


Abbildung 45: Abhängigkeit der Gelzeit für die Bildung von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-A-Novolaken (Molverhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen = 2 : 1; 0,65 mol-% Imidazol bezogen auf die Epoxidgruppen) von der Zahl an Methylenbrücken in den Bisphenol-A-Novolaken (Temperatur in °C: ●=100, ■=110, ▲=120, ○=130, □=140, △=150,) [359]

Auch bei einer Variation der Funktionalität des zur Vernetzung eingesetzten Comonomeren wird eine Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit mit steigender Funktionalität beobachtet (Abbildung 45) [359]. Als Bezugsgröße dient hierbei die Konzentration der Methylenbrücken zwischen den Bisphenol-A-Strukturen der Novolake. Während Bisphenol-A bifunktionell ist, erhöht sich die mittlere Funktionalität mit steigendem Gehalt an Methylenbrücken zwischen den Bisphenol-A-Strukturen dieser Novolake. Während bei der Netzwerkbildung aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Bisphenol-A-Novolakepoxidharzen eine Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit nur bis zu einer Funktionalität der

Epoxidkomponente von 3 beobachtet wurde, ist bei der Vernetzung der Bisphenol-A-Novolake mit Bisphenol-A-Diglycidylether besonders bei niedrigeren Reaktionstemperaturen eine kontinuierliche Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Anteil an Methylenbrücken in den Novolaken feststellbar. Diese Unterschiede sind auf den zweiten Reaktionspartner zurückzuführen. Während bei der betrachteten Epoxidvernetzung unter Einsatz des Diamins aus den steifen Monomeren ausschließlich starre Netzwerkstrukturen gebildet werden, haben die über die Reaktion der sekundären Hydroxylgruppen gebildeten Netzwerkstrukturen eine flexibilisierende Wirkung innerhalb der steifen Netzwerkstrukturen. Die Temperaturabhängigkeit des Netzwerkbildungsprozesses wird im Fall der Vernetzung von Bisphenol-A-Diglycidylether mit Bisphenol-A-Novolaken nicht durch die Funktionalität beeinflusst, was in einer Bruttoaktivierungsenergie von etwa 80 kJ/mol für die hier untersuchten Netzwerkbildungsprozesse zum Ausdruck kommt [359].

Die betrachteten Beispiele zeigen deutlich, daß die Struktur der Epoxidverbindung aber auch die des Comonomeren, die gewählten Reaktionsbedingungen und die während der Netzwerkbildung ablaufenden chemischen Prozesse den Netzwerkbildungsprozeß in komplexer Weise beeinflussen. Inwieweit diese Einflußfaktoren auf die Struktur der gebildeten Epoxidnetzwerke wirken, soll im folgenden Kapitel näher diskutiert werden.

3.3. Struktur vernetzter Epoxide

Grundlage für die Betrachtungen zur Struktur der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Epoxidnetzwerke sind die im Kapitel 2.2 dargelegten allgemeinen Kenntnisse zur Netzwerkstruktur, deren Analyse und theoretische Beschreibung. Im Mittelpunkt der Diskussion stehen dabei eine Strukturvariation der Ausgangsmonomeren und die Variation der gebildeten Polymerstrukturen durch die Beeinflussung der Polymerbildungsreaktionen. Die betrachteten Monomerkombinationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dabei konzentrieren sich die im Rahmen der Netzwerkstrukturvariation diskutierten Einflußfaktoren auf die Beeinflussung der Polymerbildungsreaktionen bei klassischen Epoxid-Amin-Netzwerken, der Ordnungsstruktur bei Netzwerken mit einer Phenylbenzoatstruktur und der Funktionalität bei Bisphenol-A-Novolaken, die als Comonomere verwendet werden. Während die Beeinflussung der Polymerbildungsreaktionen bei den Epoxid-Amin-Netzwerken durch den Zusatz eines Beschleunigers zur Erhöhung des Anteils an flexiblen Strukturen in diesen Netzwerken führt, wird im Fall der Bisphenol-A-Novolake eine Erhöhung der Steifigkeit durch die zusätzliche Verbrückung der Bisphenol-A-Strukturen erzielt, die gleichzeitig eine Erhöhung der Funktionalität bewirkt. Eine Erhöhung der Steifigkeit der Epoxidnetzwerke wird auch durch Substitution der drehbaren Isopropylenbrückenstruktur zwischen den Phenylringen im Bisphenol-A-Diglycidylether durch eine halbstarre Brückenstruktur (siehe Schema 1) erzielt. Diese Substitution ermöglicht darüber hinaus die Ausbildung von Ordnungsstrukturen in den entsprechenden Epoxidnetzwerken. Zum besseren Verständnis der komplexen Zusammenhänge, die auch bei der Netzwerkstrukturuntersuchung (Kapitel 2.2.2) auftreten, werden zunächst die Ergebnisse ausgewählter Methoden zur Untersuchung der Struktur der hier diskutierten Epoxidnetzwerke dargelegt.

3.3.1. Ausgewählte Methoden zur Strukturuntersuchung

Von der Vielzahl der möglichen Methoden, die Aussagen zur Netzwerkstruktur zulassen (siehe Kapitel 2.2.2), wurden im Rahmen dieser Arbeit die Sol-Gel-Analyse^[360, 373, 432], die FT-IR-Spektroskopie im nahen und mittleren Bereich^[378, 433], die uniaxiale Kompression^[373, 432], die Torsionspendelanalyse^[432], die Polarisationsmikroskopie^[52, 364, 434] und die Fluoreszenzspektroskopie^[418] ausgewählt, um Informationen zum Anteil an vernetzten Strukturen, zum Gehalt an einzelnen Strukturelementen, zum Netzbogenabstand, zur Ausbildung geordneter Strukturen und über das für Relaxationsprozesse zur Verfügung stehende freie Volumen in diesen Netzwerken zu erhalten.

Der Anteil an löslichen Produkten in den vernetzten Proben ist besonders bei Einsatz eines Überschusses an Epoxidgruppen stark vom Umsatzgrad abhängig. Je mehr Epoxidgruppen unumgesetzt bleiben, desto größer ist auch der Anteil an löslichen Produkten in den Netzwerken (Abbildung 46), obwohl die epoxidgruppenhaltigen Produkte sowohl im Sol als auch im Gel enthalten sind.

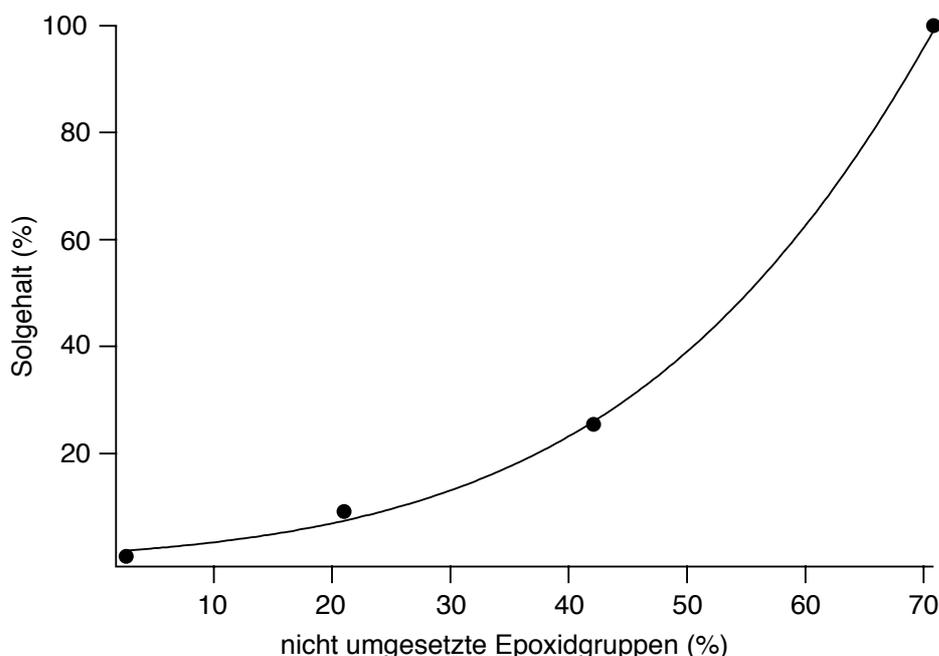


Abbildung 46: Solgehalt in Netzwerken, die auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 3 : 1; Variation der Imidazolkonzentration von 0 bis 2 mol-% Beschleuniger bezogen auf die Epoxidgruppen; Netzwerkbildungsbedingungen: 5 h bei 120°C) synthetisiert wurden, in Abhängigkeit vom Gehalt an nicht umgesetzten Epoxidgruppen in diesen Netzwerken [432]

Die FT-IR-Spektroskopie im mittleren Bereich ermöglicht unter Verwendung der DRIFT-Technik (Kapitel 2.1.2) qualitative Aussagen zum Gehalt an einzelnen Strukturelementen in den untersuchten Epoxidnetzwerken. Darüber hinaus ist eine Quantifizierung der in Epoxid-Amin-Netzwerken enthaltenen einzelnen Strukturelemente durch quantitative Auswertung der im nahen IR-Bereich aufgenommenen Spektren möglich [378]. Dabei ist der Gehalt an nicht umgesetzten Epoxidgruppen [435, 436] in den Netzwerken unter Zuhilfenahme einer Referenzschwingung (aromatische C-H Obertonschwingung bei 5988 cm^{-1}) und des Spektrums des nicht reagierten Ausgangsgemisches quantitativ bestimmbar [378]. Die quantitative Analyse des Gehaltes an nicht umgesetzten primären und sekundären Aminogruppen in diesen Netzwerken erfordert außer der Referenzbande eine Eichung, da die Absorptionskoeffizienten der Obertonschwingungen der primären und sekundären Aminogruppen bei 6500 cm^{-1} [437] unterschiedlich

sind und stark von der Art und der Konzentration des Amins abhängen [438, 439]. Die Kombinationsschwingung bei 5000 cm^{-1} wird im allgemeinen den primären Aminstrukturen zugeordnet. Jedoch zeigen auch sekundäre Amine, wie beispielsweise N-Ethylanilin [438] und das 1-Aminophenyl-3-phenoxypropan-2-ol, welches ein Modell für die sich bildenden sekundären Aminstrukturen darstellt, eine schwache Absorption in dem genannten Wellenzahlbereich, die insbesondere bei höheren Umsätzen an Bedeutung gewinnt. Ein Modellsystem bestehend aus 1-Aminophenyl-3-phenoxypropan-2-ol, Anilin und Anisol (Abbildung 47) wurde daher zur Korrektur der Bande bei 5045 cm^{-1} , die dem primären Amin zugeordnet wird, und zur Kalibrierung der Bande bei 6635 cm^{-1} , die die Summe der primären und der sekundären Aminstrukturen darstellt, herangezogen. Dabei ist wie bei der Epoxidgruppenbestimmung beschrieben zusätzlich eine Referenzbande erforderlich. Die in Abbildung 48 dargestellte Kalibrierkurve wurde verwendet, um aus der Bande bei 6635 cm^{-1} den Gehalt an sekundärem Amin nach vorherigem Abzug des primären Aminanteils zu bestimmen. Der Gehalt an tertiären Aminstrukturen in den Netzwerken ergibt sich als Differenz aus dem Gesamtamingehalt vor der Reaktion und den mittels NIR-Spektroskopie bestimmten Konzentrationen an primären und sekundären Aminstrukturen in den Netzwerken [378].

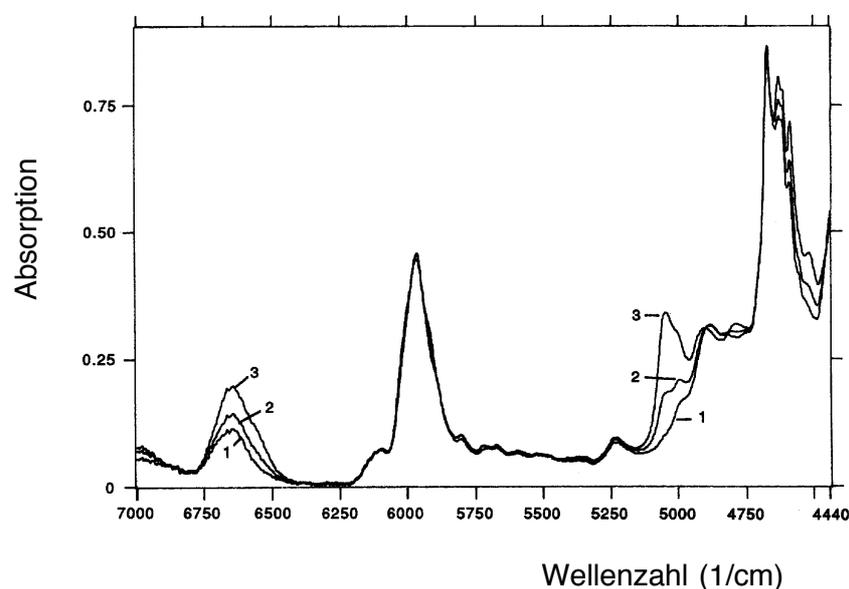


Abbildung 47: N-IR Spektren für ein Modellsystem bestehend aus unterschiedlichen Anilinanteilen in einem äquimolaren Gemisch aus Anisol und 1-Aminophenyl-3-phenoxypropan-2-ol, welches als Hilfe für die Korrektur der Bande bei 5045 cm^{-1} und die Kalibrierung der Bande bei 6635 cm^{-1} einsetzbar ist. Anilinanteile bezogen auf den Gesamtamingruppengehalt: (1) 9,3 mol-%; (2) 28,2 mol-% und (3) 52,2 mol-% [378]

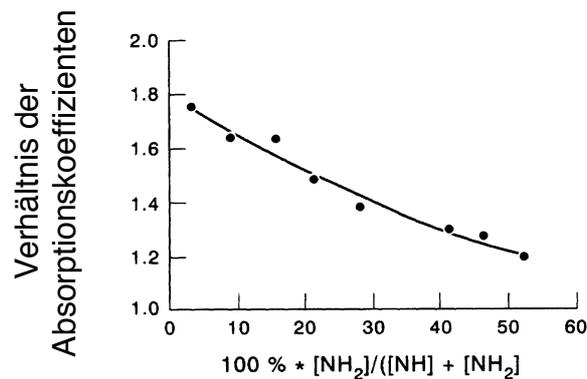


Abbildung 48: Verhältnis der Absorptionskoeffizienten der primären und sekundären Aminogruppen bei 6600 cm^{-1} , die aus den NIR-Spektren des Modellsystems (siehe Abbildung 47) bestehend aus unterschiedlichen Anilinanteilen (mol-% Anilin bezogen auf die Summe aus primärem und sekundärem Amin) in einem äquimolaren Gemisch aus Anisol und 1-Aminophenyl-3-phenoxypropan-2-ol ^[378]

Die Netzwerkdicke ist aus der Messung des Elastizitätsmoduls im kautschukelastischen Zustand zugänglich ^[373, 440]. Aus der Netzwerkdicke und der Dichte des Materials ist nach Gleichung 14 der Netzbogenabstand bestimmbar. Für ausgewählte amorphe Netzwerke wurde der Netzbogenabstand mittels uniaxialer Kompression ^[373, 432] und mittels Torsionspendelmessungen ^[432] bestimmt. Obwohl die mit diesen beiden Methoden erhaltenen Moduli ineinander umrechenbar sind (Gleichung 17), gibt es signifikante Unterschiede hinsichtlich des bestimmten Netzbogenabstandes. Ein Einfluß der unterschiedlichen Probengeometrie konnte durch geschickte Modifizierung der für die Kompressionsmodulmessungen eingesetzten Probekörper ebenfalls ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der ermittelten Netzbogenabstände innerhalb einer Probenserie, die aus der Variation eines Parameters während der Netzwerksynthese resultiert, zeigt zwar signifikante Unterschiede in den berechneten Netzbogenabständen, aber eine vergleichbare Tendenz dieser Netzbogenabstände innerhalb der gewählten Probenserie (Abbildung 49) ^[432]. Daher ist ein Vergleich der Netzbogenabstände innerhalb der betrachteten Probenserie möglich, auch wenn die Absolutwerte sehr unterschiedlich sind. Ein nicht-Gauss'sches Verhalten der sehr kurzen Ketten zwischen den Netzwerkknoten kann zu größeren Abweichungen der experimentellen Werte von den tatsächlichen Netzbogenabständen führen ^[287] und somit beträchtliche Unterschiede zwischen den mittels verschiedener Methoden bestimmten Werten hervorrufen.

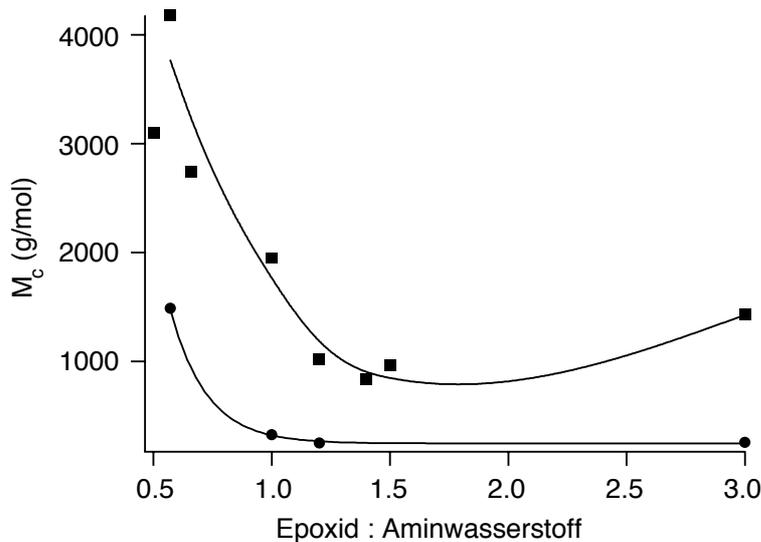


Abbildung 49: Mittels uniaxialer Kompression (■) und Torsionspendelanalyse (●) bestimmte Netzbogenabstände für Netzwerke, die aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Gegenwart von 0,65 mol-% Imidazol hergestellt wurden [432]

Die Fluoreszenzsondentechnik (siehe Kapitel 2.1.2; 3.2.2 und 3.2.3) ist in der Lage, Hinweise über das für Relaxationsprozesse zur Verfügung stehende freie Volumen zu geben. Während der Anstieg des Beweglichkeitsparameters (τ_{rot}) im Verlauf der Netzwerkbildung auf die Abnahme der Beweglichkeit der Fluoreszenzsonde zurückzuführen ist, zeigt der maximal erreichbare Wert für den Beweglichkeitsparameter (τ_{rot}) dieser Sonde eine Beeinflussung durch die Netzwerkstruktur (Abbildungen 37 und 43). Je geringer das zur Verfügung stehende freie Volumen in dem betrachteten Netzwerk ist, umso größer ist der Parameter τ_{rot} , der ein Maß für die Unbeweglichkeit in dem polymeren Netzwerk ist [418]. Die dabei betrachteten Netzwerke unterscheiden sich in der Struktur des eingesetzten Epoxidmonomeren. Eine andere Möglichkeit der Netzwerkstrukturvariation besteht in der Beeinflussung der Epoxidnetzwerkbildungsreaktion durch einen Beschleuniger.

3.3.2 Variation der chemischen Struktur von Epoxid-Amin-Netzwerken durch Beeinflussung der Polymerbildungsreaktionen

Epoxid-Amin-Netzwerke haben als Matrixmaterialien in verschiedenen Compositen, deren Anwendungen von der Sportartikelindustrie bis hin zu Hochleistungsmaterialien für die Luftfahrtindustrie umfassen, weitreichende technologische Bedeutung erlangt [441, 442]. Sehr

übersichtlich sind die während der Epoxid-Amin-Netzwerkbildung ablaufenden chemischen Reaktionen in Abwesenheit eines Beschleunigers, etwas komplizierter dagegen die Reaktionsmechanismen in Gegenwart von Beschleunigern (Kapitel 3.1.2). Dieser Sachverhalt spiegelt sich nicht nur in den Netzwerkbildungsprozessen wider (siehe Kapitel 3.2.2 und 3.2.3) sondern auch in der Netzwerkstruktur.

Werden die Epoxid-Amin-Netzwerke unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers hergestellt, so zeichnen sich die erhaltenen vernetzten Materialien durch einen niedrigen Gehalt an löslichen Produkten aus, der durch den Zusatz eines Beschleunigers während der Netzwerkbildung unbeeinflusst bleibt (Abbildung 50). Ein anderer Zusammenhang wurde bei der Untersuchung von Epoxid-Amin-Netzwerken gefunden, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß in Bezug auf Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers hergestellt wurden. Diese Materialien enthalten einen signifikant höheren löslichen Anteil, der sich infolge des Zusatzes bereits einer niedrigen Imidazolkonzentration während der Netzwerksynthese stark reduzieren läßt (Abbildungen 50 und 51). Eine signifikante Abnahme des löslichen Anteils in den Proben mit der Imidazolkonzentration wurde im Bereich niedriger Beschleunigerkonzentrationen erhalten. Der hierbei erreichbare Grenzwert für den löslichen Anteil in den vernetzten Proben entspricht dem der Netzwerke, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt wurden (Abbildung 50) [373]. Wird der Epoxidüberschuß z.B. auf ein Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff von 3:1 erhöht, so ist in Abwesenheit eines Beschleunigers das resultierende Produkt vollständig löslich (Abbildung 51). Unter diesen Bedingungen kann kein Netzwerk gebildet werden, da die im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen unumgesetzt im Endprodukt vorliegen (Abbildung 46). Im Gegensatz dazu werden in Anwesenheit von Imidazol als Beschleuniger in Abhängigkeit von der gewählten Beschleunigerkonzentration die im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen unter Ausbildung von Etherstrukturen umgesetzt (Abbildungen 52 und 53). Ein Zusatz von Imidazol führt generell zu einer Verringerung des Anteils nicht umgesetzter Epoxidgruppen in den Netzwerken (Abbildungen 52 und 53). Wird die Netzwerksynthese in Gegenwart von Epoxidüberschuß durchgeführt, so verringert sich der lösliche Anteil in den vernetzten Proben ebenfalls (Abbildung 50). Die Zunahme von Etherstrukturen mit steigender Beschleunigerkonzentration wird auch bei den Proben, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt wurden, beobachtet. Hier ist die Konkurrenz der Reaktionen der sekundären Aminogruppe und der sekundären Hydroxylgruppen mit weiteren Epoxidgruppen die Hauptursache für den Intensitätsanstieg der Etherschwingung (Abbildung 52), da bereits in Abwesenheit eines Beschleunigers ein verhältnis-

mäßig hoher Umsatz an Epoxidgruppen erreicht wird [374, 378].

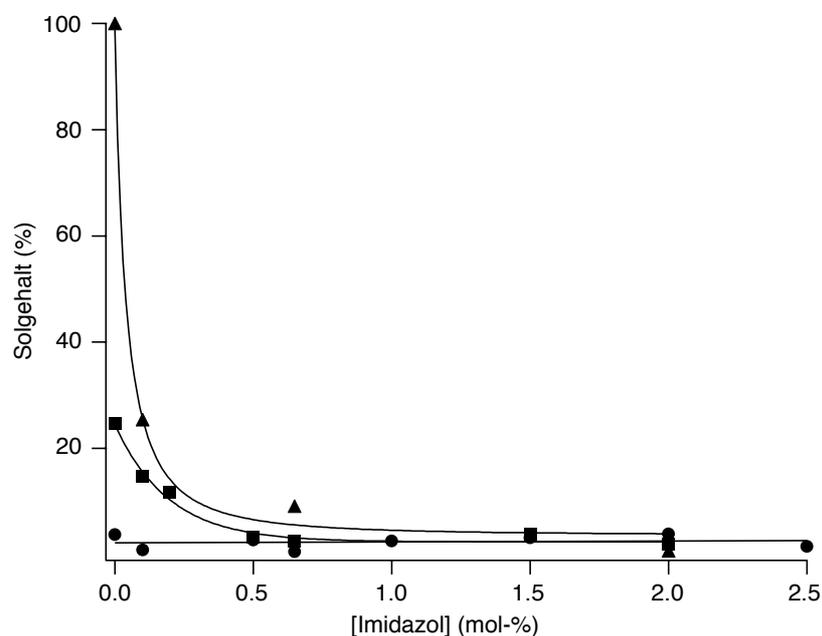


Abbildung 50: In Chloroform löslicher Anteil in Epoxid-Amin-Polymeren, welche aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen bei 120°C hergestellt wurden, wobei ein Molverhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff von 1:1 (●), 2:1 (■) und 3:1 (▲) gewählt wurde [373]

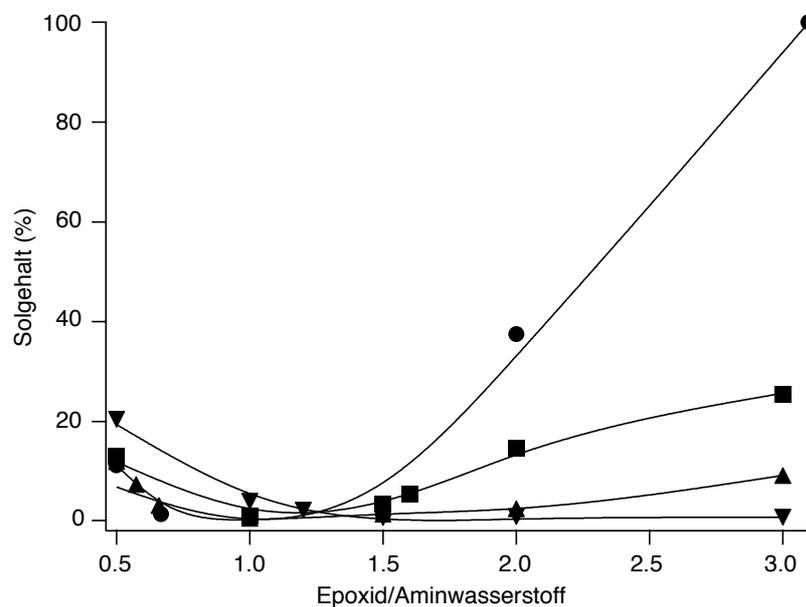


Abbildung 51: Mittels Chloroform bestimmter Solgehalt in vernetzten Epoxid-Amin-Polymeren, welche aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter Variation des Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen bei 120°C hergestellt wurden (Imidazolkonzentration in mol%: ●=0, ■=0.1, ▲=0.65, ▼=2.0) [432]

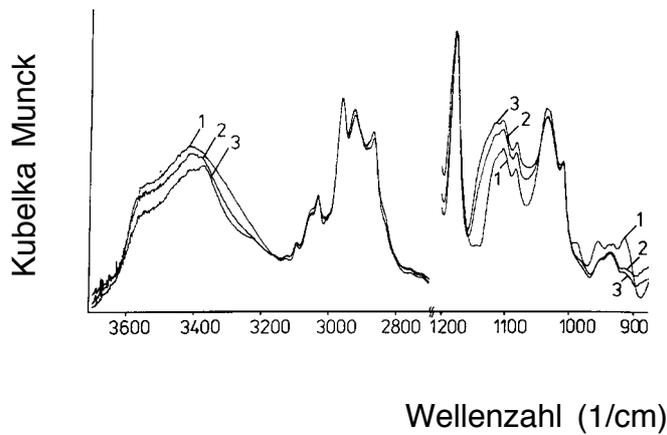


Abbildung 52: Ausschnitte aus FTIR-Spektren von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan, die unter Verwendung eines Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff von 1:1 in Abwesenheit eines Beschleunigers (1) und in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen (1 mol-% (2) und 2 mol-% (3) bezogen auf Epoxidgruppen= bei 120°C hergestellt wurden [374]

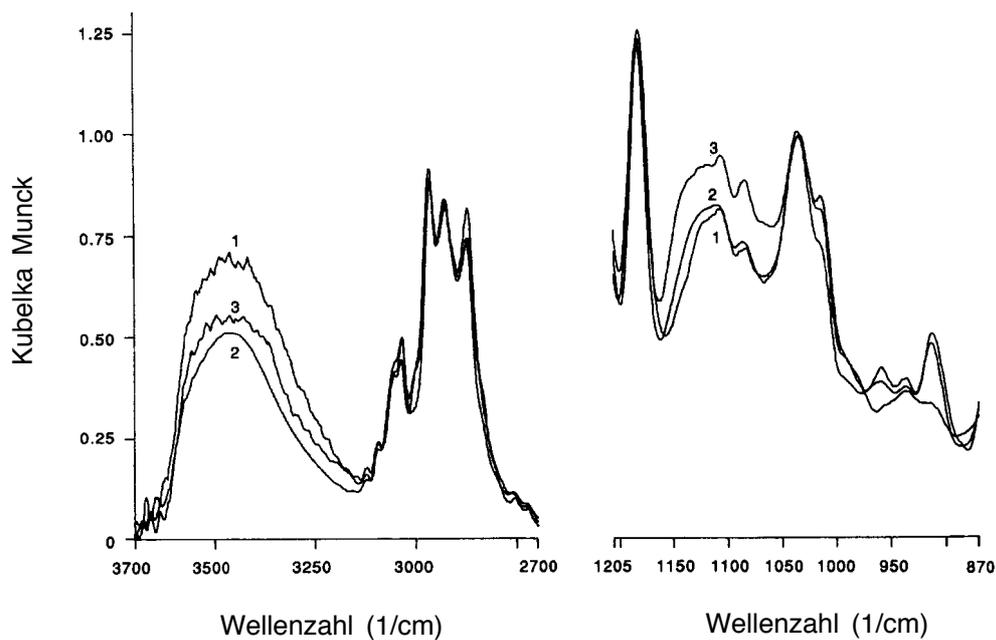


Abbildung 53: Ausschnitte aus FTIR-Spektren von Netzwerken aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan, die unter Verwendung eines Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff von 3:1 in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen (0,1 mol-% (1); 0,65 mol-% und 2,0 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) bei 120°C hergestellt wurden [378]

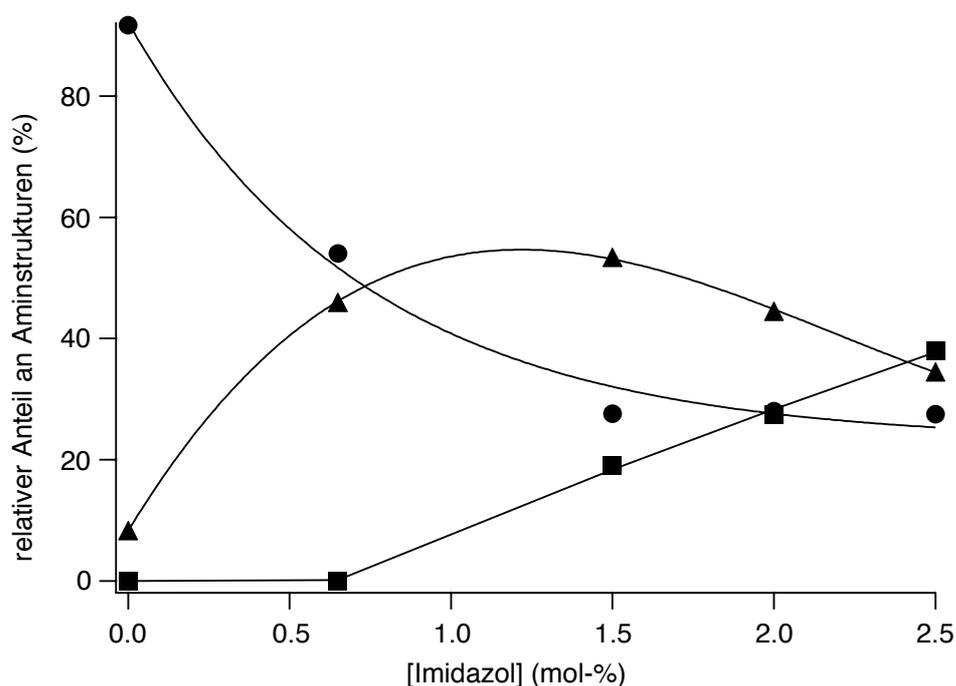


Abbildung 54: Relativer Gehalt an tertiären (●), sekundären (▲) und primären (■) Aminstrukturen in Netzwerken, welche aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen bei 120°C hergestellt wurden [377]

Die Konkurrenz der Reaktionen der gebildeten sekundären Aminogruppe und der sekundären Hydroxylgruppen mit den Epoxidgruppen in Abhängigkeit von der Imidazolkonzentration wird auch in der Zusammensetzung der in den Netzwerken enthaltenen Aminstrukturen sichtbar (Abbildung 54). Während die Epoxid-Amin-Netzwerke, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff in Abwesenheit eines Beschleunigers synthetisiert wurden, einen sehr hohen Anteil an tertiären Aminstrukturen, welche die Netzwerkknoten darstellen, enthalten und nur einen relativ geringen Anteil an sekundären Aminstrukturen, nimmt der Anteil an den tertiären Aminstrukturen in den Netzwerken mit steigender Beschleunigerkonzentration ab. Dagegen steigt der Anteil an sekundären Aminstrukturen bei Einsatz einer niedrigen Beschleunigerkonzentration zunächst an und sinkt bei Verwendung höherer Imidazolkonzentrationen (>1,5 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen) wieder. Dieser Effekt wird begleitet durch ein Ansteigen des Gehaltes an nicht umgesetzten primären Aminogruppen, was auf die zusätzliche Beschleunigung von Veretherungsreaktionen während der Netzwerkbildung zurückzuführen ist.

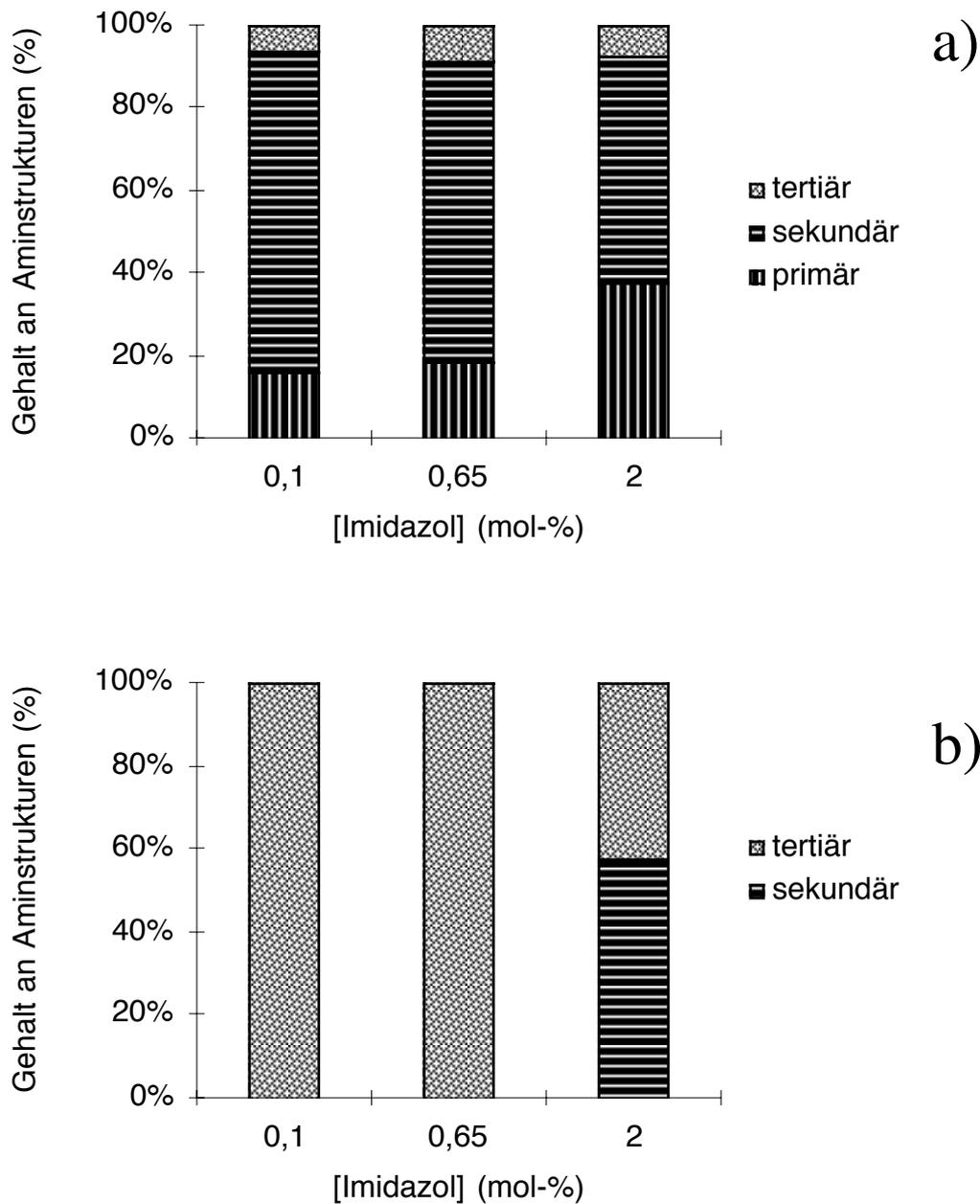
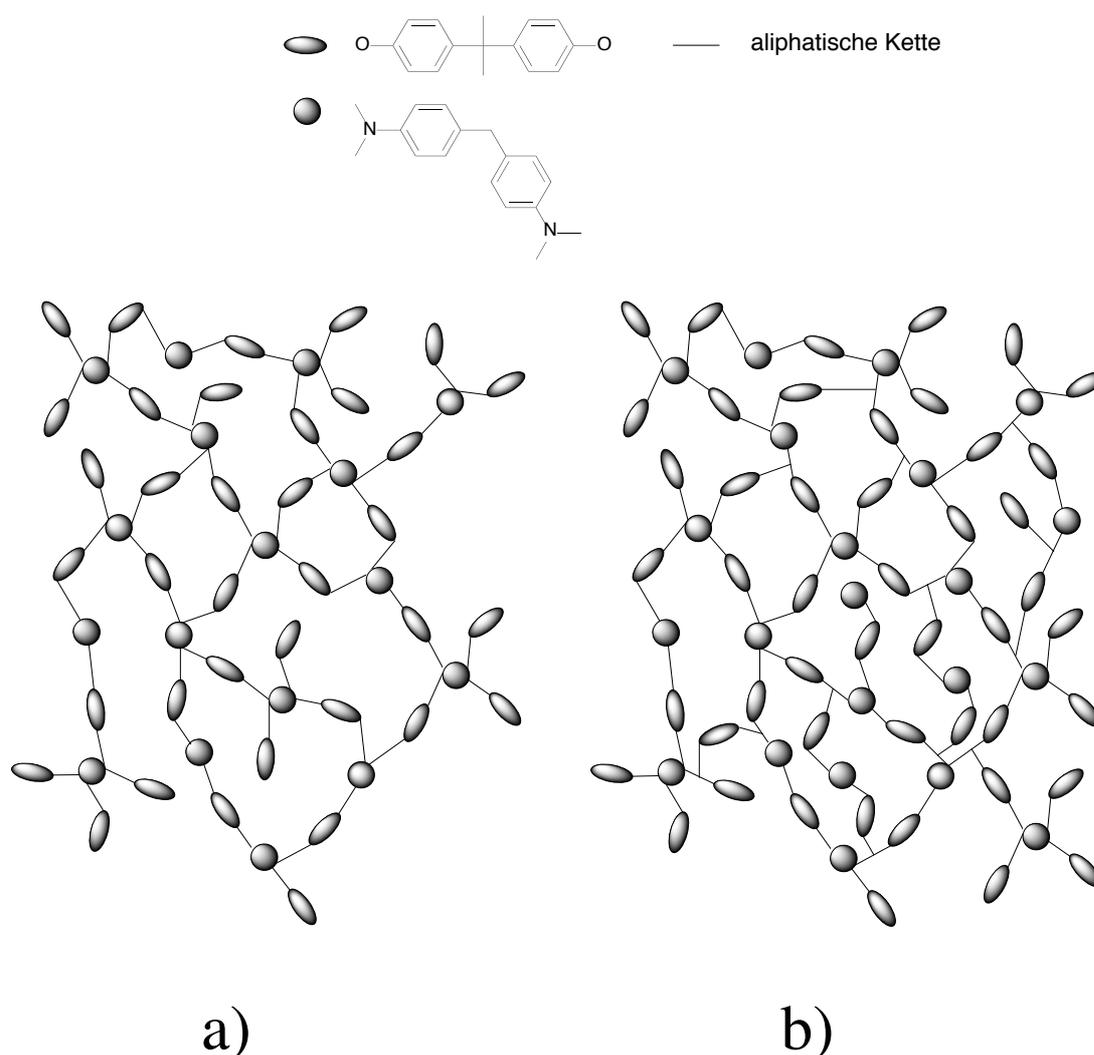


Abbildung 55: Relativer Gehalt an tertiären, sekundären und primären Aminstrukturen in Netzwerken, welche aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter Verwendung eines Überschusses an a) Aminwasserstoff (Molverhältnis Epoxidgruppen : Aminwasserstoff = 1 : 2) und b) Epoxidgruppen (Molverhältnis Epoxidgruppen : Aminwasserstoff = 3 : 1) in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen bei 120°C hergestellt wurden [378]

Dagegen ist in Epoxid-Amin-Netzwerken, die unter Verwendung eines Überschusses an Aminwasserstoff in Bezug auf Epoxidgruppen hergestellt wurden, ein relativ hoher Anteil an sekundären Aminogruppen enthalten (Abbildung 55a). Diese Netzwerke enthalten außerdem nicht umgesetztes primäres Amin und tertiäre Aminstrukturen, welche auch hier die Netzwerkknoten darstellen. Auch bei diesen Netzwerken zeigt sich bei Verwendung einer höheren Imidazolkonzentration die Wirkungsweise dieses Beschleunigers in der Zunahme des Anteils an nicht umgesetzten primären Aminstrukturen (Abbildung 55a). Bei Netzwerken, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß hergestellt wurden, werden im Fall einer niedrigen Imidazolkonzentration die primären und sekundären Aminogruppen quantitativ umgesetzt (Abbildung 55b). Im Gegensatz dazu ist ein beachtlicher Anteil an sekundären Aminstrukturen in dem Netzwerk enthalten, welches in Gegenwart einer relativ hohen Beschleunigerkonzentration synthetisiert wurde (Abbildung 55b). Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß der Beschleuniger über die Katalyse der Netzwerkbildungsreaktionen (siehe Kapitel 3.1.2) die chemische Struktur der gebildeten Netzwerke nachhaltig beeinflusst ^[377].

In Abwesenheit eines Beschleunigers stellen ausschließlich tertiäre Aminstrukturen, die an einen Aromaten gebundenen sind, die Netzwerkknoten dar, während bei Imidazolzusatz in Abhängigkeit von dessen Konzentration zusätzlich aliphatische Strukturen als Netzwerkknoten gebildet werden. Die Unterschiede in der chemischen Struktur der genannten Epoxid-Amin-Netzwerke sind im Schema 16 veranschaulicht. Zusätzlich zu diesen im Schema 16 dargestellten Strukturunterschieden treten Unterschiede in den Wasserstoffbrückenbindungen auf, wie ein Vergleich der Modellsubstanzen zeigt (siehe Abbildungen 19-22).

Die Änderung der chemischen Struktur der Netzwerke spiegelt sich nur dann in der Netzwerkdichte wider, wenn dadurch der Umsatz an funktionellen Gruppen der Ausgangsmomere oder die Funktionalität der Monomere betroffen ist. Die Netzwerkdichte erhöht sich mit der Konzentration an eingesetztem Imidazol im Fall der Epoxid-Amin-Netzwerke, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß hergestellt wurden, während die Netzwerkdichte bei den Epoxid-Amin-Netzwerken, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff synthetisiert wurden, von der eingesetzten Beschleunigerkonzentration unbeeinflusst bleibt (Abbildung 56) ^[373].



Schema 16: Schematische Struktur von Epoxid-Amin-Netzwerken, welche a) in Abwesenheit eines Beschleunigers ^[364] und b) in Gegenwart von Imidazol hergestellt wurden

Die Zunahme der Netzwerkdichte basiert hierbei auf der zusätzlichen Bildung von Etherstrukturen. Diese Etherstrukturen sind die Ursache dafür, daß sich der Netzbogenabstand im Fall von Epoxidnetzwerken, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß und Beschleuniger hergestellt wurden, nicht signifikant im Vergleich zu dem der Netzwerke unterscheidet, die bei Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt wurden (Abbildung 49) ^[432]. Die durch den Beschleuniger katalysierte Reaktion der sekundären Hydroxylgruppen mit im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen führt somit zu dichteren Netzwerken, die sich in der chemischen Struktur einzelner Segmente von den Netzwerken unterscheiden, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von

Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt wurden. Der mittlere Netzbogenabstand bleibt von diesen strukturellen Unterschieden unbeeinflusst. Dagegen zeigen Epoxid-Amin-Netzwerke, die unter Verwendung von Aminüberschuß in Gegenwart von Beschleuniger synthetisiert wurden, einen signifikanten Anstieg des Netzbogenabstandes (Tabelle 5), da in in diesem Fall die Epoxidgruppen weitgehend umgesetzt sind.

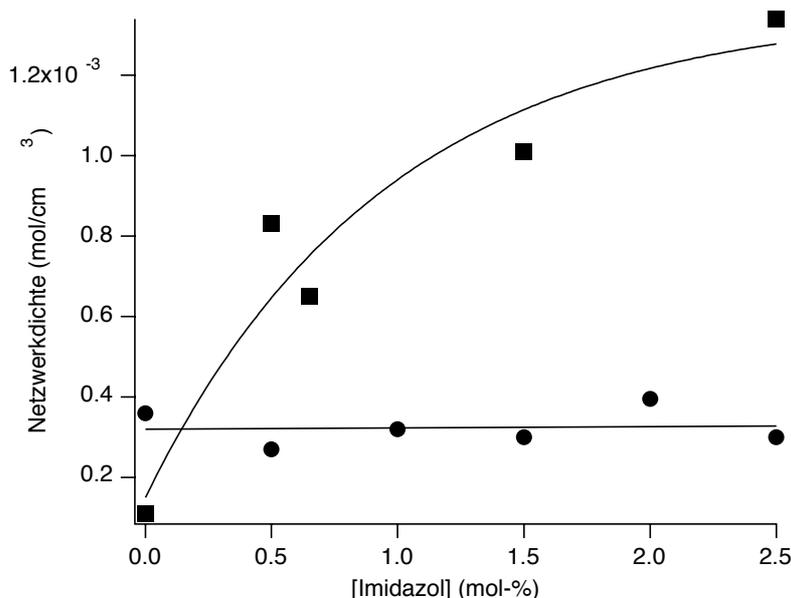


Abbildung 56: Netzwerkdicke von Epoxid-Amin-Netzwerken, die auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidyl-ether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 1: 1 (●) und 2: 1 (■)) in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen bei 120°C hergestellt wurden [373]

Neben dem Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff und der Beschleunigerkonzentration im Fall von Epoxidüberschuß beeinflusst auch die Funktionalität der Glycidylverbindung die Netzwerkdicke und damit den Netzbogenabstand. Wird die Funktionalität der Glycidylverbindung erhöht, so verringert sich der Abstand zwischen den Netzwerkknoten (Tabelle 5). Dabei sollten sich die vergleichenden Betrachtungen auf dieselbe Methode beziehen, da zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Methoden bestimmten Netzbogenabständen zu beobachten sind (siehe Tabelle 5); die Tendenz innerhalb einer Meßreihe wird dagegen in gleicher Weise wiedergegeben (siehe Abbildung 49). Mögliche Ursachen für diesen Effekt können in der im Vergleich zu Elastomeren wesentlich höheren Kettensteifigkeit als Folge des hohen Anteils an Aromatenstrukturen, der nur kurzen aliphatischen Ketten zwischen diesen steifen Strukturelementen und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Netzbögen sowie zwischen diesen kurzen Netzketten und den in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen Netzknotten (siehe

Kapitel 3.1) zu suchen sein.

Tabelle 5: Mittels unterschiedlicher Methoden (uniaxiale Kompression, Torsionspendelanalyse, Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und Spannungs-Dehnungs-Messungen) bestimmte Netzbogenabstände in Epoxidnetzwerken, die aus verschiedenen Glycidylverbindungen (Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA), eines Novolakepoxidharzes auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 (NL-EPH), mittels Diglycidylanilin verdünntes Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan mit einer mittleren Funktionalität von 3,6 (TGDDM) und Diglycidylether des Butandiol-1,4 (DGEBD-1,4)) und verschiedenen Comonomeren (4,4'-Diaminodiphenylmethan (DDM), Bisphenol-A und Bisphenol-A-Novolaken mit einem Methylengrückengehalt bezogen auf Bisphenol-A-Strukturen von ca. 0,4 (NL-0,4); 0,6 (NL-0,6) und 0,8 (NL-0,8)) in Gegenwart von 0,65 mol-% Imidazol synthetisiert wurden

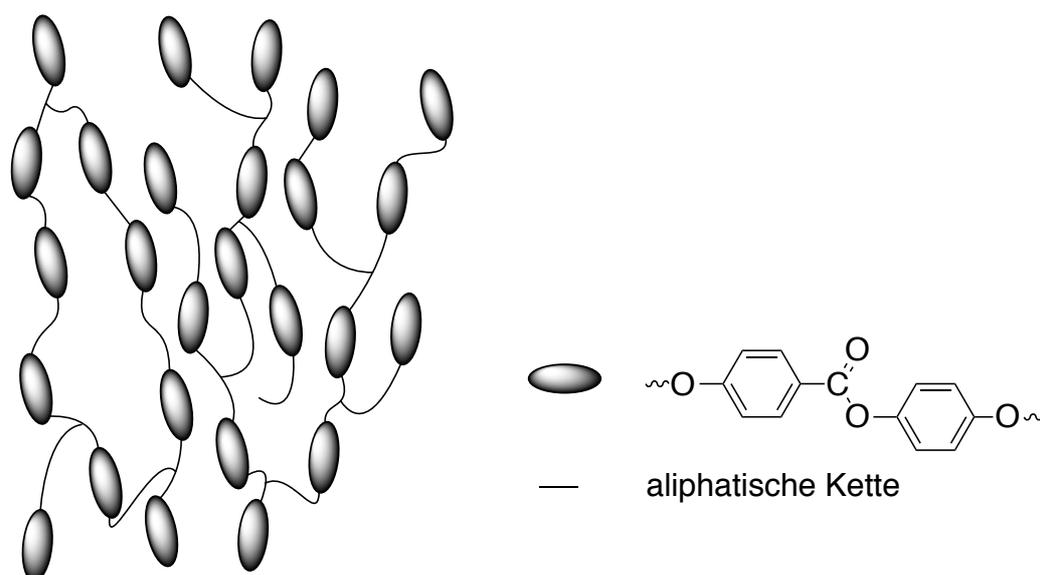
Glycidylverbindung	Comonomer	EP : NH bzw. EP : OH	Sol (%)	M _c (g/mol)	Methode
DGEBA (f = 2)	DDM	1 : 1	0,6	1520	Uniaxiale Kompression
				320	Torsionspendel
				360	DMA
DGEBA	DDM	0,575 : 1	7,4	4180	Uniaxiale Kompression
				1490	Torsionspendel
				640	DMA
NL-EPH (f = 2,3)	DDM	1 : 1	-	1280	Uniaxiale Kompression
TGDDM (f = 3,6)	DDM	1 : 1	-	790	Uniaxiale Kompression
DGEBA	Bisphenol-A	2 : 1	-	5870	Uniaxiale Kompression
DGEBA	NL-0,4	2 : 1	-	2980	Uniaxiale Kompression
DGEBD-1,4	NL-0,6	2 : 1	10,5	800 [443]	DMA
				875 [443]	Spannungs-Dehnungs-M.
DGEBD-1,4	NL-0,6	1 : 1	9,4	720 [443]	DMA
				800 [443]	Spannungs-Dehnungs-M.
DGEBD-1,4	NL-0,8	1 : 1	3,0	530 [443]	DMA
				560 [443]	Spannungs-Dehnungs-M.

Die steifen Strukturelemente und die kurzen Ketten zwischen den Netzknoten sind auch als Ursache für die sehr niedrigen Quellungsgrade der Epoxid-Amin-Netzwerke anzusehen, die zwischen 1,1 und 1,5 in Chloroform und Nitrobenzen liegen. Die Quellungsmessungen werden außerdem durch eine zunehmenden Zerstörung der untersuchten Probekörper infolge der Lösungsmittelaufnahme erschwert. Quellungsmessungen sind daher nicht zur Bestimmung der Länge der Netzbögen in den hier untersuchten Epoxid-Amin-Netzwerken geeignet. Aufgrund der steifen Strukturelemente und der zahlreichen Wassertoffbrückenbindungen in den untersuchten Netzwerken ist auch die Anwendung klassischer theoretischer Modelle zur Beschreibung dieser Netzwerke problematisch. Ein zu entwickelndes theoretisches Modell müßte diese Wechselwirkungen beispielsweise in Form eines Kettensteifigkeitsfaktors berücksichtigen.

Während in den Epoxid-Amin-Netzwerken, die in Gegenwart eines Beschleunigers hergestellt wurden, eine Kombination von Netzknoten unterschiedlicher Struktur vorhanden ist, werden bei der Vernetzung eines Diglycidylethers mittels photoinduzierter kationischer Polymerisation oder unter Verwendung eines phenolischen Comonomeren Netzwerke mit Etherstrukturen gebildet. Ein Vergleich dieser Netzwerke mit den bereits diskutierten Epoxid-Amin-Netzwerken sollte zum allgemeinen Verständnis der Epoxidnetzwerke beitragen.

3.3.3 *Epoxidnetzwerke mit Etherstrukturen*

Epoxidnetzwerke mit Etherstrukturen wurden im Rahmen der dargestellten Untersuchungen nach dem Prinzip der photoinduzierten kationischen Vernetzung eines Diglycidylethers oder durch Einsatz eines Comonomeren mit phenolischen Hydroxylgruppen synthetisiert. Dabei wurden sowohl die Struktur des Diglycidylethers als auch die des Comonomeren variiert (siehe Tabelle 1). Eine Substitution der drehbaren Brückenstruktur im Bisphenol-A-Diglycidylether durch eine halbstarre Benzoatstruktur bewirkt eine Erhöhung der Kettensteifigkeit. Darüber hinaus eröffnet diese Strukturvariation die Möglichkeit der Synthese von Netzwerken mit einer Ordnungsstruktur, wobei ähnliche Netzbildungsprinzipien wie zur Synthese amorpher Epoxidnetzwerke angewandt werden^[9]. Die Bedingungen für die Netzwerksynthese sind hierbei von erheblicher Bedeutung für die Ausbildung von Ordnungsstrukturen^[9].



Schema 17: Schematische Struktur eines durch photoinduzierte kationische Polymerisation synthetisierten Netzwerkes [364]

Ein einfacher Vertreter der Epoxidmonomeren mit einer Phenylbenzoatstruktur ist der Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats, der sich im Hinblick auf die chemischen Strukturelemente nur geringfügig vom Bisphenol-A-Diglycidylether unterscheidet (siehe Tabelle 1). Diese Verbindung ist monotrop nematisch, hat aber im Vergleich zu dem Bisphenol-A-Diglycidylether eine wesentlich höhere Schmelztemperatur, die sich als nachteilig für die Netzwerksynthese erweist. Wird das Netzwerk unter Verwendung eines Comonomeren synthetisiert, so wird die Ausbildung der geordneten Struktur nachhaltig durch dieses Comonomer und dessen Konzentration beeinflusst. Daher wurde für die Bildung von Netzwerken aus dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats das Prinzip der photoinduzierten kationischen Vernetzung gewählt, da hierfür eine sehr niedrige Konzentration an Photoinitiator (Schema 3) ausreichend ist, um das Bisepoxid in ein Netzwerk (Schema 17) zu überführen [52, 364, 434]. Dieser Netzwerkbildungsmechanismus ermöglicht außerdem die gezielte Ausbildung einer geordneten Struktur in Heiz-Kühl-Zyklen, ohne daß bereits Vernetzungsreaktionen ablaufen. Daher ist es möglich, die Ausbildung der geordneten Phase vor der Vernetzung zu kontrollieren und die Vernetzung in dieser geordneten Phase durch Licht gezielt zu initiieren. Die gebildeten Netzwerke enthalten flexible aliphatischen Etherstrukturen [52] und eine im Vergleich zu Netzwerken, die nach dem Polyadditionsprinzip unter Verwendung eines H-aciden Comonomeren synthetisiert wurden, wesentlich geringere Konzentration an sekundären Hydroxylgruppen, die ebenfalls das Ordnungsverhalten beeinflussen können [364].

Wird der Netzwerkbildungsprozeß in der anisotropen Phase des Monomer-Initiator-Gemisches durchgeführt, so zeigen die resultierenden Netzwerke eine Ordnungsstruktur. Das Beispiel der photoinduzierten kationischen Vernetzung des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats in der anisotropen Phase führt zu Netzwerken mit einer eingefrorenen nematischen Struktur (Abbildung 57). Bei Verwendung anderer flüssigkristalliner Epoxidmonomere werden auch andere eingefrorene geordnete Strukturen beobachtet [9, 331, 434, 444]. Um das Ausmaß der möglichen Reaktionen, welche die Phenylbenzoatstruktur zerstören, gering zu halten, kann der anisotrope Temperaturbereich durch Zusatz eines weiteren flüssigkristallinen Diglycidylethers verbreitert werden und so die anwendbare Temperatur für die Synthese der Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur erniedrigt werden [434]. Die Netzwerkbildung in der isotropen Phase führt dagegen zu amorphen Netzwerken [52, 364, 434].

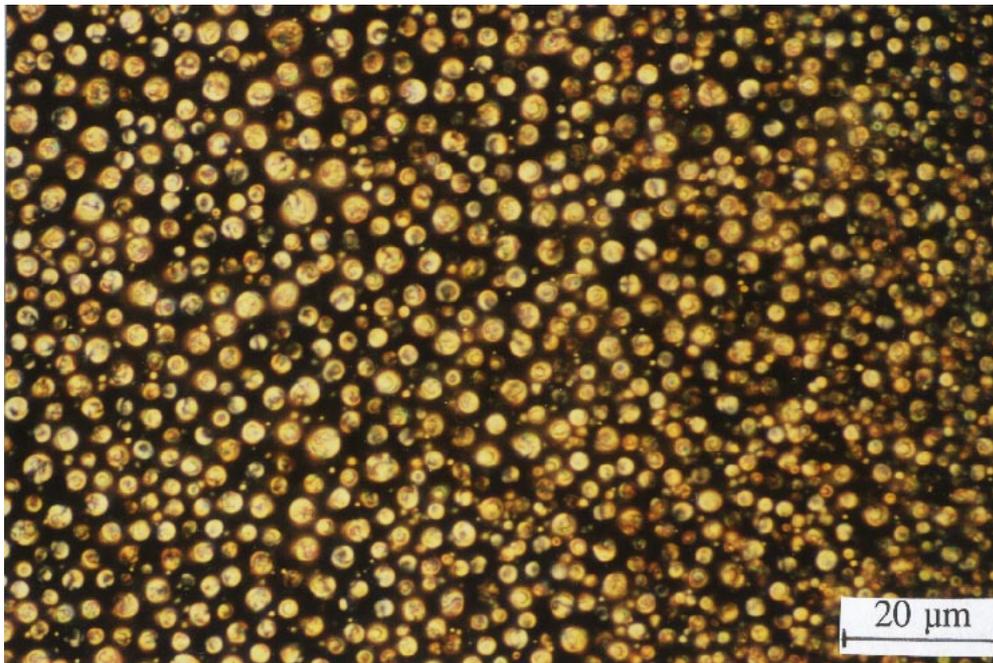
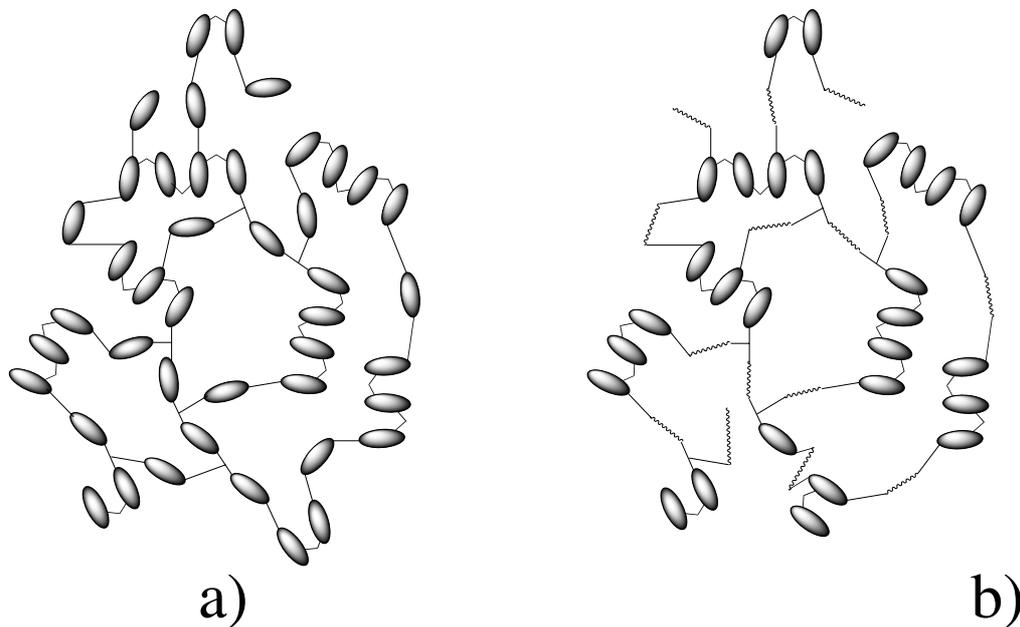


Abbildung 57: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Netzwerkes bei Raumtemperatur, welches durch photoinduzierte kationische Vernetzung eines Gemisches aus dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats (90 Gew.-%) und dem Diglycidylether des 1,4-Phenylen-bis-4-hydroxybenzoats (10 Gew.-%) bei 50°C synthetisiert wurde [364]

Die photoinduzierte Bildung von Epoxidnetzwerken mit geordneten Strukturen eröffnet neue technologische Möglichkeiten, die beispielsweise für eine permanente Speicherung von Informationen Anwendung finden können. Die Photoinduzierung der Vernetzung ermöglicht eine ortsselektive Vernetzung ausgewählter Bereiche. Wird darüber hinaus die Temperatur während der Netzwerkbildung variiert, ist die Bildung von vernetzten geordneten und amor-

phen Bereichen möglich, die aufgrund der dreidimensionalen Netzwerkstruktur unlöslich sind. Die nicht belichteten Bereiche des Materials sind dagegen löslich. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit dieser Netzwerke kann in der Fixierung einer durch eine photoinduzierte Reaktion hervorgerufenen Ordnungsstruktur gesehen werden [445].

Eine andere Möglichkeit der Synthese von Epoxidnetzwerken mit Etherstrukturen besteht in der Verwendung von Comonomeren mit phenolischen Hydroxylgruppen. Als Comonomere wurden im Rahmen dieser Arbeit Bisphenole unterschiedlicher Struktur (z.B. Bisphenol-A, 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat) und höherfunktionelle Phenolharze (z.B. Novolake) eingesetzt. Werden diese Comonomere mit Bisphenol-A-Diglycidylether umgesetzt, so resultieren steife Netzwerke, während bei einer Reaktion mit dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 flexiblere Netzwerkstrukturen resultieren. Die vernetzten Proben enthalten zwischen 1% und 10,5% lösliche Anteile, welche durch den eingesetzten Diglycidylether, dem Verhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen im Ausgangsgemisch und durch die Beschleunigerkonzentration geringfügig beeinflusst werden [364]. Infolge der Methylenverbrückung der Bisphenol-A-Strukturen in den Novolaken ist der Netzbogenabstand der mittels Novolak vernetzten Epoxide kleiner als bei Einsatz von Bisphenol-A als Comonomer (Tabelle 5). Eine weitere Verringerung des Netzbogenabstandes kann durch Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu den phenolischen Hydroxylgruppen des Comonomeren und durch den Einsatz von Novolaken mit einem höheren Verbrückungsgrad erzielt werden. Die erzielten Netzbogenabstände sind bei diesen Netzwerken etwas höher als bei vergleichbaren Epoxid-Amin-Netzwerken (Tabelle 5). Der größere Netzbogenabstand des Epoxid-Novolak-Netzwerkes mit einem geringen Gehalt an Methylenbrücken im Vergleich zu Epoxid-Amin-Netzwerken kann durch die niedrigere Reaktivität der Hydroxylgruppen im Vergleich zu den Aminogruppen, aber auch durch die niedrigere Funktionalität der untersuchten Novolake im Vergleich zu dem Diamin infolge des Gehaltes an Bisphenol-A in den Novolaken [359] begründet werden. Werden dagegen Bisphenol-A-Novolake mit einem höheren Methylenbrückengehalt als Comonomere eingesetzt, so ist bei den resultierenden Epoxidnetzwerken kein Glasübergang mittels DSC und mittels TMA meßbar [359] und somit auch kein Netzbogenabstand bestimmbar, da dies Messungen des Elastizitätsmoduls im kautschukelastischen Zustand voraussetzt, der 30-40 K oberhalb des Glasübergangs angenommen wird. Als Ursache für den genannten Effekt kann die hohe Steifigkeit dieser Netzwerke (Schema 18) angesehen werden, die aus den steifen Strukturelementen und deren zusätzlicher Verbrückung über Methylengruppen resultiert.



Schema 18: Schematische Struktur von Epoxid-Novolak-Netzwerken, welche auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken und Bisphenol-A-Diglycidylether (a) bzw. des Diglycidylethers des Butandiol-1,4 (b) in Gegenwart von Imidazol synthetisiert wurden

Eine Erhöhung der Flexibilität der Netzwerke auf Basis der Bisphenol-A-Novolake kann durch den Einsatz eines aliphatischen Diglycidylethers erzielt werden. Die hier ausgewählten Beispiele zeigen, daß der Netzbogenabstand mit dem Gehalt an Methylenbrücken zwischen den Bisphenol-A-Strukturen in den zur Netzwerksynthese eingesetzten Novolaken verringert wird, da diese Methylenbrücken gleichzeitig Netzknoten darstellen können (siehe Tabelle 5).

In Gegenwart von Epoxidüberschuß wird im Fall des Diglycidylethers des Butandiol-1,4 nicht nur der Anteil an aliphatischen Strukturelementen erhöht, sondern auch die Netzwerkstruktur infolge der Ausbildung von neuen Etherstrukturen variiert. Beide Einflußfaktoren bewirken hier eine zunehmende Flexibilisierung der Netzwerke, die unter Verwendung von Novolaken mit gleichem Gehalt an Methylenbrücken synthetisiert wurden.

Die ausgewählten Beispiele verdeutlichen den komplexen Zusammenhang zwischen der Struktur der Netzwerke und den zu ihrer Synthese ausgewählten Netzwerkbildungsmechanismen, die neben den gewählten Strukturelementen die Netzwerkstruktur maßgeblich beeinflussen. Es bleibt nun zu prüfen, inwieweit diese Strukturvariationen ausgewählte Materialeigenschaften beeinflussen.

3.4 Auswirkungen der Strukturvariation auf ausgewählte thermische Eigenschaften

Die Art der zum Polymeraufbau gewählten Strukturelemente hat einen signifikanten Einfluß auf die thermischen Eigenschaften dieser Materialien ^[235]. Darüber hinaus sind strukturelle Parameter wie beispielsweise die Netzwerkdicke von erheblicher Bedeutung für das Eigenschaftsprofil vernetzter polymerer Materialien (Kapitel 2.3). Im Mittelpunkt des Interesses der vorliegenden Betrachtungen stehen thermischen Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur und die Ausdehnungskoeffizienten, da diese den Einsatztemperaturbereich der temperaturstabilen Materialien maßgeblich bestimmen.

3.4.1 Beeinflussung der Glasübergangstemperatur

Der Glasübergang eines polymeren Materials umfaßt den Temperaturbereich, bei dem weitreichende Relaxationsvorgänge einsetzen, in die etwa 10 bis 50 Kettenatome einbezogen sind, während unterhalb dieses Temperaturbereiches nur etwa 1 bis 4 Kettenatome in die Relaxationsvorgänge involviert sind ^[24]. Die temperaturabhängige Änderung des Volumens oder der Enthalpie des amorphen Materials wird zur experimentellen Bestimmung der Glasübergangstemperatur herangezogen. Dabei ist die Glasübergangstemperatur als Schnittpunkt der geradlinigen Segmente der Volumen-Temperatur-Kurve definiert. Der Glasübergang eines Netzwerkes wird durch molekulare Parameter beeinflusst, zu denen die Kettensteifigkeit, intermolekulare Kräfte, der Gehalt an oligomeren Reaktionsprodukten, die Natur des Vernetzers und die Zahl sowie die Verteilung der Netzwerkknoten gehören ^[23]. Das zur Netzwerksynthese eingesetzte Molverhältnis von Epoxidgruppen zu reaktiven Gruppen des gewählten Comonomeren zeigt einen signifikanten Einfluß auf die Glasübergangstemperatur (Abbildung 58). Die Glasübergangstemperatur der betrachteten Netzwerke erreicht in Abwesenheit eines Beschleunigers bei einem stöchiometrischen Verhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen ein Maximum. Der Überschuß eines Monomeren aber auch der Zusatz bereits sehr geringer Beschleunigerkonzentrationen hat ein Absinken der Glasübergangstemperatur im Vergleich zu dem betrachteten Maximalwert zur Folge. Die Ursachen für dieses Absinken der Glasübergangstemperatur sind dabei unterschiedlich.

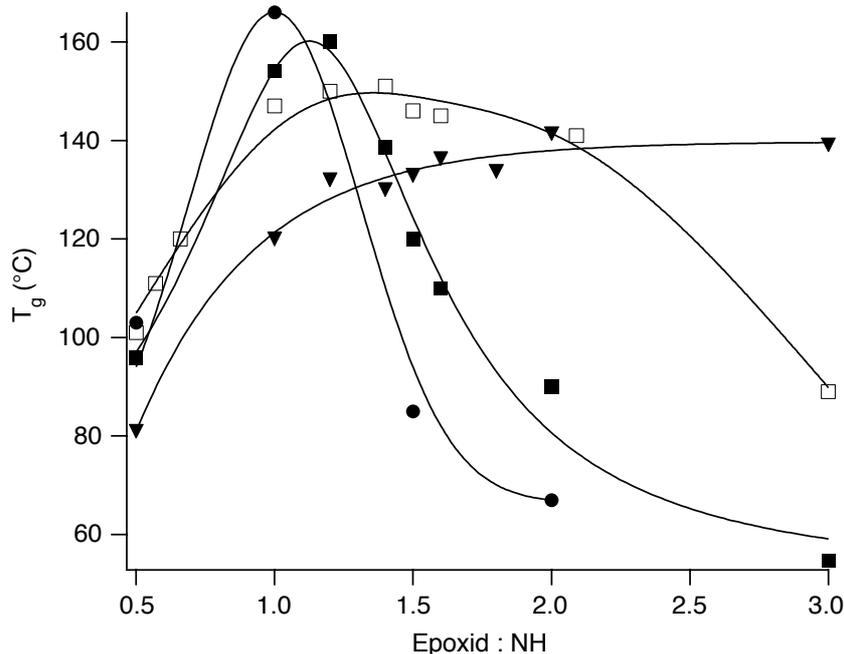
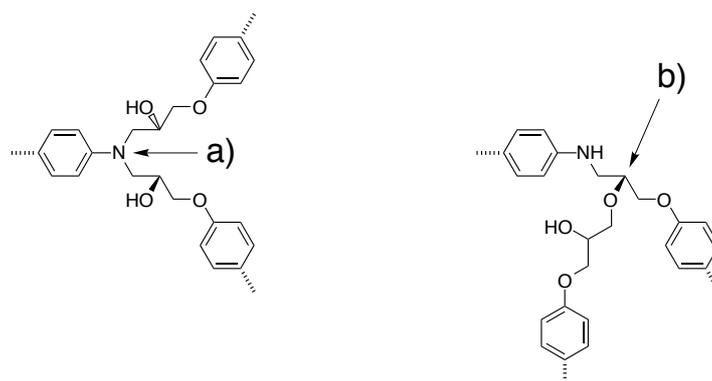


Abbildung 58: Glasübergangstemperaturen von Netzwerken auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan, die in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen (0 mol-% (●); 0.1 mol-% (■); 0,65 mol-% (□); 2 mol-% (▼) bezogen auf Epoxidgruppen) synthetisiert wurden [432]

Wird eine Komponente (Glycidylverbindung oder Comonomer) in Abwesenheit eines Beschleunigers im Überschuss eingesetzt, so führt dies zu einer unvollständigen Reaktion der funktionellen Gruppen der zweiten Komponente. Die Folge ist eine Verringerung der Netzwerkdicke, die zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zu Netzwerken führt, die unter Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses der reagierenden funktionellen Gruppen synthetisiert wurden. Eine grundsätzlich andere Ursache ist für die niedrigere Glasübergangstemperatur der Netzwerke zu suchen, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses der reagierenden funktionellen Gruppen in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger hergestellt wurden, da diese Netzwerke sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart eines Beschleunigers einen wesentlich höheren Anteil an neuen Strukturen enthalten als die Netzwerke, die unter Verwendung eines Überschusses einer Komponente synthetisiert wurden. Infolge der Katalyse der Reaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen durch den Beschleuniger (Kapitel 3.1.2 und 3.3.2) werden neben den tertiären Aminstrukturen andere wesentlich flexiblere Netzknotten gebildet (Schema 19), die als Ursache für das Absinken der Glasübergangstemperatur angesehen werden können. Aufgrund der zunehmenden Beschleunigung der Veretherung der sekundären Hydroxylgruppen mit steigender Imidazolkonzentration nimmt der Anteil an aliphatischen Etherstrukturen zu (Abbildung 52), der Anteil an tertiären Aminstrukturen in den Netzwerken sinkt dagegen

(Abbildung 54). Diese Zunahme der Konzentration flexibler Netzknotten in den Epoxid-Amin-Netzwerken, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses der reagierenden funktionellen Gruppen der Ausgangsmonomere synthetisiert wurden, mit steigender Beschleunigerkonzentration führt zu einer Abnahme der Glasübergangstemperatur (Abbildung 59). Ein ähnlicher Zusammenhang wird auch beim Einsatz anderer Beschleuniger zur Epoxid-Amin-Netzwerkbildung wie beispielsweise N,N-Dimethylbenzylamin [375, 376] und Bortrifluorid-Monoethylamin-Komplex [285, 286] beobachtet.



Schema 19: Chemische Struktur von Netzknotten in Epoxid-Amin-Netzwerken, die in Gegenwart eines Beschleunigers gebildet werden (a) tertiäre Aminstrukturen durch Reaktion der Aminwasserstoffe, b) Etherstrukturen durch Folgereaktion der sekundären OH-Gruppe)

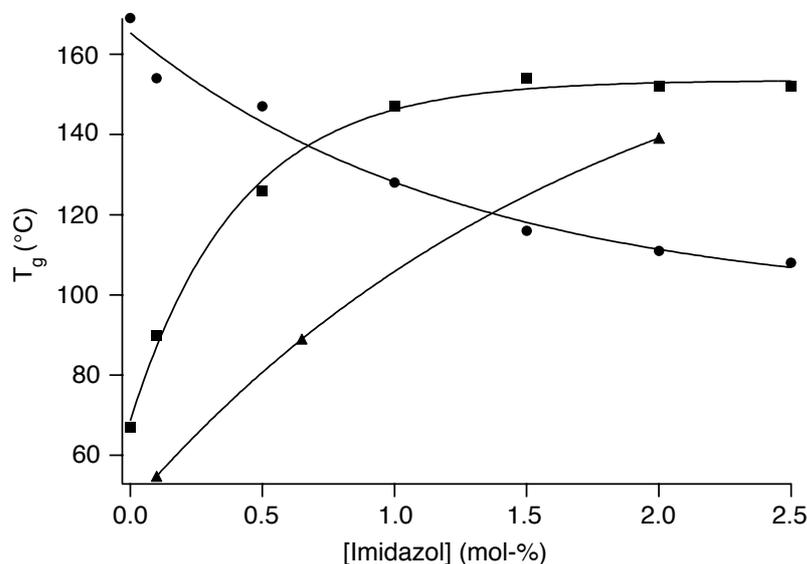


Abbildung 59: Glasübergangstemperaturen von Netzwerken auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan, die unter Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff (●) bzw. Epoxidüberschuß (Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 2 : 1 (■) und 3 : 1 (▲)) in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen synthetisiert wurden [373]

Werden Epoxid-Amin-Netzwerke unter Verwendung von Aminüberschuß gebildet, so führt aufgrund des ohnehin unvollständigen Umsatzes der Aminogruppen erst eine höhere Imidazolkonzentration zu einem Absinken der Glasübergangstemperatur der Netzwerke (Abbildung 58). Ein völlig anderes Bild zeigt sich bei der Betrachtung von Netzwerken, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß hergestellt wurden (Abbildung 58). Hier erfüllt der Beschleuniger seine Funktion, einen höheren Umsatz an Epoxidgruppen zu erzielen. Dabei ist der Gehalt an nicht umgesetzten Epoxidgruppen von der Imidazolkonzentration abhängig^[378] und spiegelt sich auch im Anteil an löslichen Reaktionsprodukten wider (Abbildungen 50 und 51). Eine Verringerung des Solanteils, die durch einen höheren Umsatz der im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen verursacht wird, ist daher die Ursache für den Anstieg der Glasübergangstemperatur der Epoxid-Amin-Netzwerke, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß synthetisiert wurden. Wird eine relativ hohe Imidazolkonzentration zur Netzwerksynthese eingesetzt, so wird auch bei Epoxidüberschuß die Konkurrenz der Reaktionen der sekundären Aminogruppe und der sekundären Hydroxylgruppe, die zur Bildung unterschiedlicher Netzknoten führt, beobachtet (Abbildung 55b). Daher überlagern sich in diesem Fall beide Effekte, wobei die Erhöhung der Glasübergangstemperatur infolge des verringerten Solgehaltes in den vernetzten Proben überwiegt. Die in Abbildung 60 dargestellten Glasübergangstemperaturen von Epoxid-Amin-Netzwerken, die in Gegenwart einer niedrigen Beschleunigerkonzentration durch Variation des Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff oder bei Epoxidüberschuß durch Variation der Beschleunigerkonzentration hergestellt wurden, zeigen einen signifikanten Anstieg mit abnehmendem Solgehalt in den vernetzten Proben. Dagegen spiegelt sich in der Glasübergangstemperatur von vernetzten Proben, die bereits in Abwesenheit eines Beschleunigers nur geringe lösliche Anteile enthalten, die Struktur der Netzknoten wider. Die Zunahme der Konzentration der flexibleren Netzknoten (Schema 19b) mit steigender Beschleunigerkonzentration führt zu einem Absinken der Glasübergangstemperatur der Epoxid-Amin-Netzwerke, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt wurden.

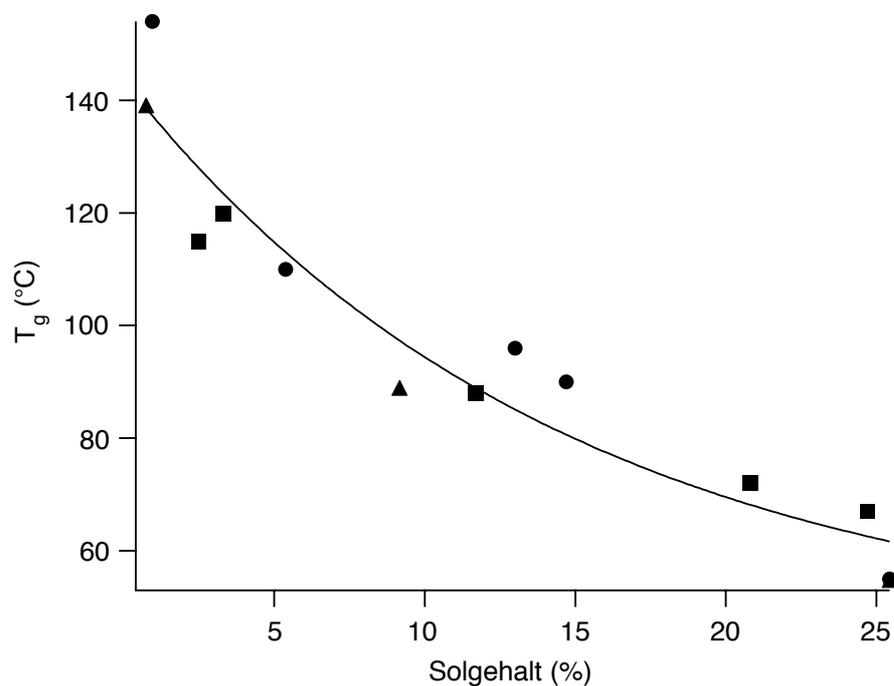


Abbildung 60: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (T_g) der Epoxid-Amin-Netzwerke vom Gehalt löslicher Anteile in den vernetzten Proben, zu deren Synthese eine Imidazolkonzentration von 0,1 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen eingesetzt wurde und das Verhältnis der Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff variiert wurde (●), oder bei Epoxidüberschuß (Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff = 2 : 1 (■) und 3 : 1 (▲)) die Imidazolkonzentration variiert wurde

Eine Erhöhung des Anteils aliphatischer Strukturen führt auch bei den Netzwerken aus dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 und einem Bisphenol-A-Novolak zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur dieser Netzwerke (Abbildung 61a). In diesem Beispiel wird der Gehalt an aliphatischen Strukturen durch den Anteil an dem genannten Diglycidylether variiert. Ein Vergleich der Abnahme der Glasübergangstemperatur dieser Netzwerke mit den oben diskutierten Epoxid-Amin-Netzwerken zeigt in beiden Fällen eine Abnahme der Glasübergangstemperatur der Netzwerke mit steigendem Epoxidüberschuß. Die Ursachen hierfür sind dagegen unterschiedlicher Natur. Während im Fall der betrachteten Epoxid-Amin-Netzwerke die Glasübergangstemperatur signifikant infolge des zunehmenden Gehaltes an löslichen Produkten abnimmt, ist die Abnahme der Glasübergangstemperatur der Netzwerke, die auf der Basis des aliphatischen Diglycidylethers synthetisiert wurden, hauptsächlich auf die Zunahme der aliphatischen Strukturen in diesen Netzwerken zurückzuführen.

Infolge der Methylenbrücken zwischen den Bisphenol-A-Strukturen in den Novolaken und der damit verbundenen Erhöhung der Funktionalität werden aus den Bisphenol-A-Novolaken und einem Diglycidylether Netzwerke bereits bei Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen gebildet. Die Methylenbrücken stellen unter

diesen Bedingungen die Netzknoten dar. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von Bisphenol-A mit dem Diglycidylether unter denselben Reaktionsbedingungen zu einem vollständig löslichen Reaktionsprodukt. Der Anstieg der Glasübergangstemperatur der erhaltenen Produkte mit zunehmendem Methylenbrückengehalt in den zur Netzwirkbildung eingesetzten Novolaken (Abbildung 61b) ist hierbei auf die Zunahme der Netzknoten und auf die Erhöhung der Kettensteifigkeit infolge der Methylenverbrückung der Bisphenol-A-Strukturen zurückzuführen. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit steigendem Gehalt an Methylenbrücken wurde bereits bei den zur Netzwerksynthese eingesetzten Novolaken gemessen [359].

Wird an Stelle des aliphatischen Diglycidylethers der klassische Bisphenol-A-Diglycidylether zur Netzwerksynthese eingesetzt, so ist im Fall eines niedrigen Gehaltes an Methylenbrücken eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur der Netzwerke im Vergleich zu Netzwerken auf der Basis von Bisphenol-A zu beobachten (Tabelle 6). Epoxidnetzwerke, die aus Novolaken mit einem höheren Anteil an Methylenbrücken hergestellt wurden, zeigen weder bei Messungen mit der DSC noch mittels Thermomechanischer Analyse einen Glasübergang. Als Ursache hierfür ist beispielsweise die schrittweise Annäherung der Ausdehnungskoeffizienten der Epoxid-Bisphenol-A-Novolak-Netzwerke oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur zu nennen [359]. Die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten kann als ein Maß für die Kettensteifigkeit betrachtet werden. Die Kettensteifigkeit nimmt mit zunehmendem Gehalt an Methylenbrücken zwischen den Bisphenol-A-Strukturen in den zur Netzwirkbildung eingesetzten Novolaken zu, was in einer Abnahme der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten zum Ausdruck kommt. Die höhere Kettensteifigkeit der Netzwerke auf Basis von 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat im Vergleich zu den Netzwerken auf der Basis von Bisphenol-A wird ebenfalls in der niedrigeren Differenz der Ausdehnungskoeffizienten sichtbar (Tabelle 6). Ein Vergleich unterschiedlicher als Comonomere eingesetzter Phenole mit Bisphenol-A zeigt, daß eine Erhöhung der Kettensteifigkeit durch Methylenverbrückung im Fall der Novolake oder durch Substitution der drehbaren Brückenstruktur des Bisphenol-A durch die halbstarre Esterstruktur im 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat eine Erhöhung der Glasübergangstemperaturen dieser Epoxidnetzwerke im Vergleich zu den Netzwerken, die unter Verwendung von Bisphenol-A als Comonomeres synthetisiert wurden, hervorruft (Tabelle 6).

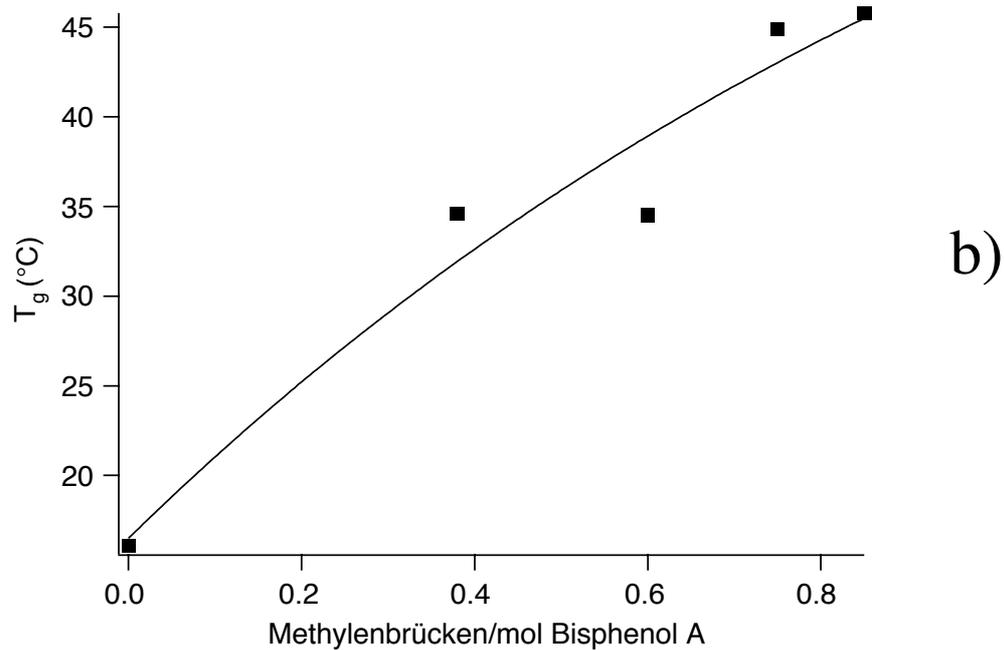
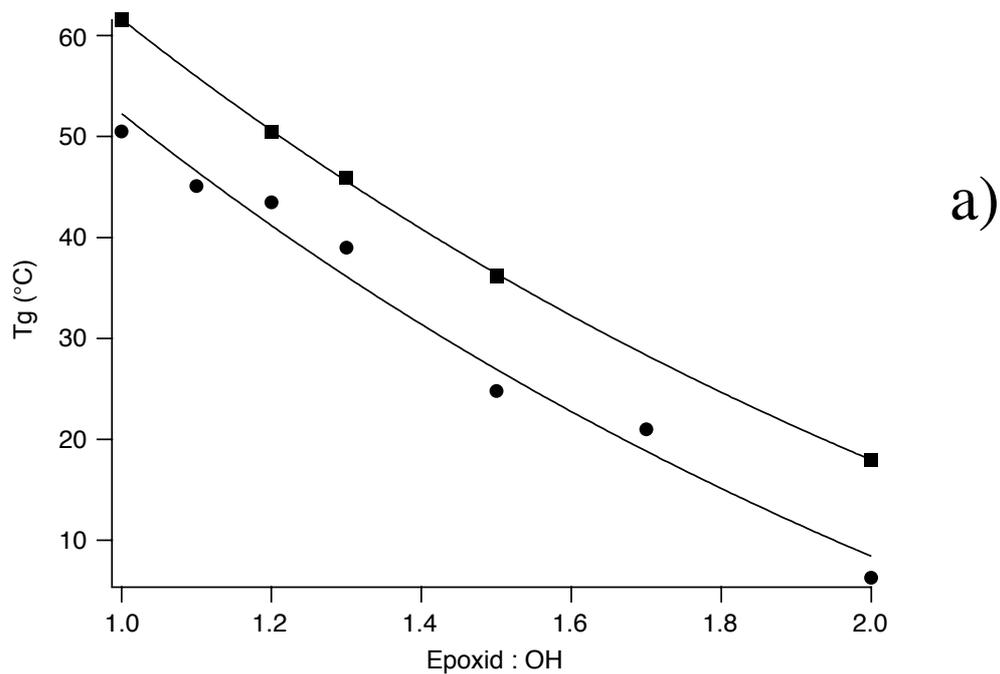


Abbildung 61: Glasübergangstemperaturen von Netzwerken, die auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken und dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 in Gegenwart von 0,65 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen synthetisiert wurden, wobei a) ein Bisphenol-A-Novolak mit einem Methylenbrückengehalt von 0,6 bezogen auf Bisphenol-A-Strukturen und ein variabler Überschuß an Epoxidgruppen eingesetzt wurden und b) ein stöchiometrisches Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff gewählt wurde und Novolake mit einem unterschiedlichen Anteil an Methylenbrücken verwendet wurden [360]

Tabelle 6: Glasübergangstemperatur, Differenz der Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb des Glasübergangs ($\Delta\alpha$) und Differenz der Wärmekapazitäten oberhalb und unterhalb des Glasübergangs (Δc_p) für ausgewählte Epoxidnetzwerke, die auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA) bzw. der Diglycidyletherdes 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats (DGE-HPHB) und des 1,4-Phenylen-bis-4'-hydroxybenzoats (DGE-PBHB) unter Verwendung verschiedener Phenole (Bisphenol-A, Bisphenol-A-Novolake (NL), 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat (HPHB)) als Comonomer (Verhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen = 2 : 1) durch thermische Vernetzung oder durch photoinduzierte kationische Vernetzung synthetisiert wurden

a) keine Glasübergangstemperatur mittels Thermomechanischer Analyse und DSC bis 300 °C nachweisbar

b) Imidazolkonzentration = 0,65 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen

c) Imidazolkonzentration = 0,5 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen

Glycidylverbindung	Comonomer	T _g (°C)	$\Delta\alpha$ (K ⁻¹)	Δc_p (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)
DGEBA	Bisphenol-A ^{b)}	87	$4,4 \cdot 10^{-4}$	
DGEBA	NL-0,4 ^{b)}	125	$2,2 \cdot 10^{-4}$	
DGEBA	NL-0,8 ^{b)}	- ^{a)}	-	
DGEBA	HPHB ^{b)c)}	125 ^{b)} 112 ^{c)}	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,19 ^{c)}
DGE-HPHB	photoinduzierte Vernetzung	106 (isotrop)		0,35
DGE-HPHB	photoinduzierte Vernetzung	52 117		0,13 0,15
DGE-HPHB + DGE-PBHB (10 Ma-%)	photoinduzierte Vernetzung	45 175		0,25 0,09

Die halbstarre Esterstruktur kann auch die Brückenstruktur zwischen den Phenylringen in dem Diglycidylether bilden. Wird die Vernetzung des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats in der anisotropen Phase durchgeführt, so zeigen die erhaltenen Netzwerke eine Ordnungsstruktur. Bei einer Vernetzung in der isotropen Schmelze sind die Netzwerke dagegen amorph. Diese Änderungen der Ordnungsstruktur werden auch bei der Betrachtung der Glasübergangstemperatur der Netzwerke deutlich (Tabelle 6). Während das durch photoinduzierte kationische Polymerisation des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats in der isotropen Schmelze gebildete Netzwerk eine Glasübergangstemperatur besitzt,

die mit der von Netzwerken auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat vergleichbar ist, wurden bei den Netzwerken mit einer Ordnungsstruktur zwei Glasübergangstemperaturen gemessen, die auf eine Phasenseparation während der Netzbildung zurückgeführt werden können (Tabelle 6). Durch Zusatz eines zweiten Diglycidylethers mit höherer Kettensteifigkeit während der Netzwerksynthese wird die zweite Glasübergangstemperatur des gebildeten Netzwerkes erheblich erhöht. Die niedrigere Relaxationstemperatur der Netzwerke mit Ordnungsstrukturen ist beträchtlich niedriger als die Glasübergangstemperatur des amorphen Netzwerkes. Daher könnte diese Relaxationstemperatur auf Wechselwirkungen zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen in diesen Netzwerken zurückgeführt werden. Hierzu zählen Bewegungen ungeordneter Kettensegmente, ungeordneter freier Kettenenden sowie ungeordneter nicht in das Netzwerk eingebauter niedermolekularer Produkte, die mit der Phasengrenze der geordneten Netzwerkstruktur in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß geordnete und ungeordnete Bereiche in diesen Netzwerken koexistieren [434]. In Analogie zu semikristallinen Polymeren könnte das Verhältnis der zwei Übergangstemperaturen näherungsweise durch Gleichung 62 beschrieben werden [446]:

$$\frac{T_{g(\text{höherer Wert})}}{T_{g(\text{niedrigerer Wert})}} = 1,2 \pm 0,1 \quad (62)$$

Für die hier diskutierten Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur ist das in Gleichung (62) dargestellte Verhältnis 1,2 bzw. 1,4. Dagegen sind vergleichbare Beziehungen, die für amorphe Polymere gelten [446], für die Netzwerke mit einer Ordnungsstruktur nicht anwendbar [434]. Die obigen Darlegungen zeigen die vielfältigen Einflüsse einzelner Strukturparameter auf die Glasübergangstemperatur der diskutierten Netzwerke. Eine typische Größe zur Beschreibung dieser Netzwerke ist der Netzbogenabstand (Kapitel 2.2). Der Reziprokwert des Netzbogenabstandes ist der Netzwerkdicke direkt proportional, die ebenfalls die Glasübergangstemperatur der Netzwerke beeinflußt. Mit der in Abbildung 62 dargestellten Kurve ist der Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Reziprokwert des Netzbogenabstandes für verschiedene Netzwerke beschreibbar. Ausnahmen stellen Epoxid-Amin-Netzwerke dar, die unter Verwendung von Aminüberschuß hergestellt wurden und Netzwerke mit einem sehr hohen Anteil aliphatischer Strukturen. Diese Netzwerke wurden daher nicht in die Darstellung in Abbildung 62 einbezogen. Als Ursache für das Abweichen der genannten Netzwerke von der dargestellten Kurve kann der hohe Gehalt an nicht umgesetzten Aminogruppen angesehen werden. Die Netzwerke auf der Basis des aliphatischen Diglycidylethers sind dagegen wesentlich flexibler und sollten daher auch nicht mit der Kurve für wesentlich steifere Netzwerke

beschreibbar sein. Die Auftragung in Abbildung 62 zeigt deutlich, daß die Glasübergangstemperatur im Fall niedrigerer Netzwerkichten stark durch deren Änderungen beeinflußt wird, während bei einer höheren Netzwerkichte Variationen in der Netzwerkichte wesentlich geringere Änderungen in der Glasübergangstemperatur hervorrufen. Auch hierbei wird der Unterschied zwischen den einzelnen Methoden zur Bestimmung der Netzwerkichte deutlich und führt zu einer Relativierung des hier erhaltenen Ergebnisses. Tendenziell werden gleiche Aussagen erhalten. Die Absolutwerte zeigen jedoch signifikante Unterschiede.

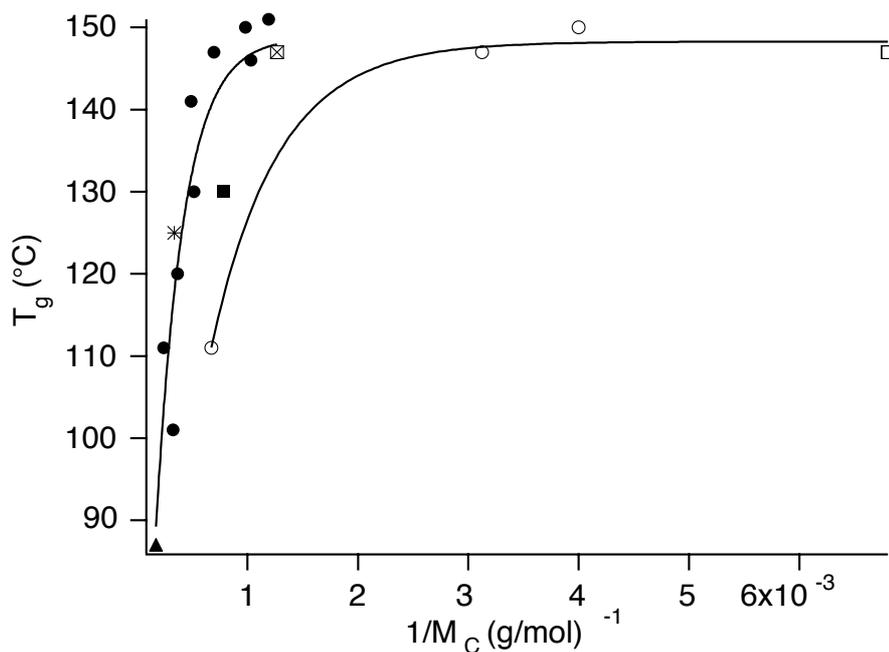


Abbildung 62: Glasübergangstemperatur verschiedener Epoxidnetzwerke in Abhängigkeit vom Reziprokwert des mittels uniaxialer Kompression bestimmten Netzbogenabstandes ($1/M_c$) für Epoxid-Amin-Netzwerke auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether (●), einem Novolakepoxydharz mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 (■) oder mittels Diglycidylanilin verdünntem Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan mit einer mittleren Funktionalität von 3,6 (⊠) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan sowie für Netzwerke auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-A (▲) bzw. einem Bisphenol-A-Novolak mit einem Methylenbrückengehalt von 0,4 bezogen auf Bisphenol-A-Strukturen (*); Vergleichswerte für den Netzbogenabstand in den Netzwerken auf Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan wurden mittels Torsionspendelanalyse (○) und DMA (□) erhalten

Anhand der oben diskutierten Beispiele konnte gezeigt werden, daß die Glasübergangstemperatur des Materials durch strukturelle Veränderungen empfindlich einflußbar ist. Allgemein gilt, daß sich infolge der höheren Beweglichkeit der Polymerkettensegmente am Glasübergang der Ausdehnungskoeffizient des Materials ändert. Inwiefern die diskutierten strukturellen Veränderungen auch den Ausdehnungskoeffizienten verändern, soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

3.4.2 Einfluß auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (α) entspricht dem Quotienten aus der ersten Ableitung der Volumen-Temperatur-Kurve und dem Volumen [23]. Diese Größe ist für die Anwendung von Materialien in Technologien, die eine hohe Präzision erfordern und andererseits unterschiedlichen thermischen Belastungen ausgesetzt sind, von außerordentlich hoher Bedeutung. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Epoxidnetzwerke unterhalb und oberhalb des Glasübergangs sowie deren Differenz sind von der Glycidylverbindung und deren mittlerer Funktionalität, von dem eingesetzten Comonomeren aber auch vom Verhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen abhängig (Tabelle 7).

Tabelle 7: Lineare Ausdehnungskoeffizienten ausgewählter Epoxidnetzwerke auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA), einem Novolakepoxidharz mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 (NL-EPH), mittels Diglycidylanilin verdünntem Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan (TGDDM) sowie 4,4'-Diaminodiphenylmethan (DDM) [373], Bisphenol-A und Bisphenol-A-Novolake mit unterschiedlichem Methylverbrückungsgrad (NL-0,4 und NL-0,8) [359] als Comonomere

Glycidylverbindung	Comonomer	EP : OH bzw. EP : NH	α ($T < T_g$) (K ⁻¹)	α ($T > T_g$) (K ⁻¹)	$\Delta\alpha$ (K ⁻¹)
DGEBA	DDM	1:1	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$	$10,5 \cdot 10^{-4}$
		2:1 ^{a)}	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$16,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$
NL-EPH (f=2,3)	DDM	1:1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
TGDDM (f=3,6)	DDM	1:1	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
		1,8:1	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
DGEBA	Bisphenol-A	2:1	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
DGEBA	NL-0,4	2:1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
DGEBA	NL-0,8	2:1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-	0

^{a)}Imidazolkonzentration > 0,5 mol-%

Die höchsten Ausdehnungskoeffizienten wurden bei den Epoxid-Amin-Netzwerken gemessen, zu deren Synthese der klassische Bisphenol-A-Diglycidylether eingesetzt wurde. Eine geringe Abnahme dieser Ausdehnungskoeffizienten, besonders oberhalb der Glasübergangstemperatur, kann durch Einsatz eines Überschusses an der Glycidylverbindung in Gegenwart eines Beschleunigers während der Netzwerksynthese erzielt werden. Wie am Beispiel der Netzwerke

aus Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan gezeigt wurde, sind bereits geringe Konzentrationen an Beschleuniger ausreichend, um den Ausdehnungskoeffizienten der Netzwerke oberhalb der Glasübergangstemperatur signifikant zu verringern (Abbildung 63).

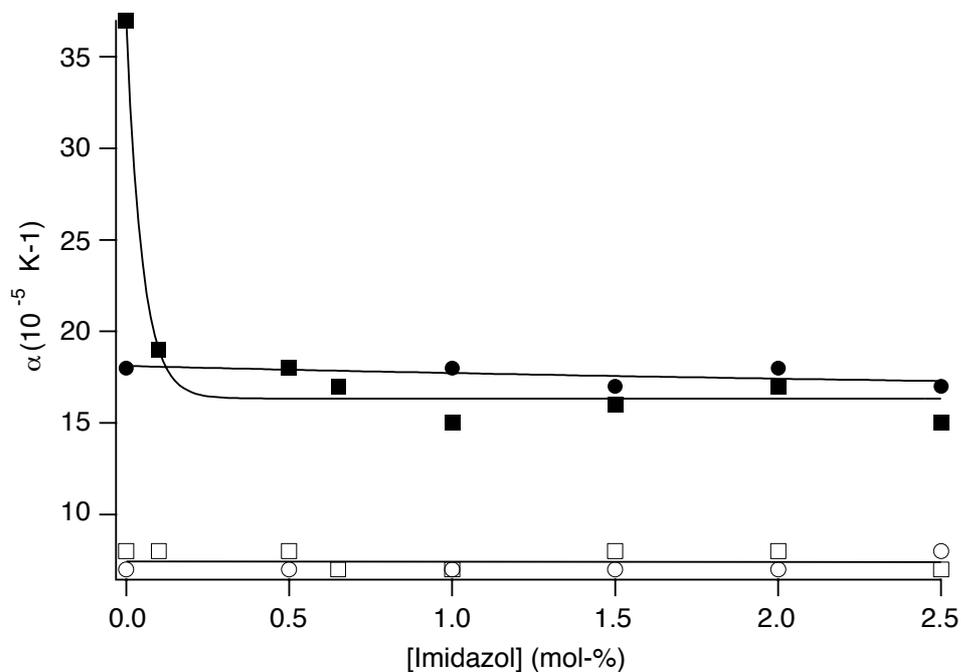


Abbildung 63: Ausdehnungskoeffizienten (α) von Epoxid-Amin-Netzwerken, die auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter Einsatz eines Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff von 1 : 1 (α für $T < T_g$ (○); α für $T > T_g$ (●)) bzw. 2:1 (α für $T < T_g$ (□); α für $T > T_g$ (■)) in Gegenwart unterschiedlicher Imidazolkonzentrationen hergestellt wurden [373]

Epoxid-Amin-Netzwerke, die in Abwesenheit eines Beschleunigers unter Verwendung von Epoxidüberschuß hergestellt wurden, haben wesentlich höhere Ausdehnungskoeffizienten oberhalb der Glasübergangstemperatur. Dagegen wird keine Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten dieser Netzwerke unterhalb der Glasübergangstemperatur - weder von der Beschleunigerkonzentration noch vom eingesetzten Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff (Abbildung 63) festgestellt. Eine geringe Erhöhung der mittleren Funktionalität der Glycidylverbindung im Vergleich zum Bisphenol-A-Diglycidylether durch Einsatz eines Novolakepoxidharzes verringert sowohl die Ausdehnungskoeffizienten unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur als auch deren Differenz signifikant (Tabelle 7). Eine weitere Verringerung der Ausdehnungskoeffizienten wird durch Einsatz des höherfunktionellen Tetraglycidyldiaminodiphenylmethans zur Synthese von Epoxid-Amin-Netzwerken erzielt.

Wird diese Netzwerksynthese unter Verwendung von Epoxidüberschuß in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger durchgeführt, so ist eine weitere Verringerung der Ausdehnungskoeffizienten dieser Netzwerke zu beobachten (Tabelle 7).

Relativ niedrige Ausdehnungskoeffizienten wurden auch an Epoxidnetzwerken auf Basis des Bisphenol-A-Diglycidylethers und Bisphenol-A bzw. einem Bisphenol-A-Novolak als Co-monomer gemessen (Tabelle 7). Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang, daß die Ausdehnungskoeffizienten der Epoxidnetzwerke auf Basis des Bisphenol-A-Novolakes unterhalb der Glasübergangstemperatur mit steigendem Methylenbrückengehalt steigen, während die Ausdehnungskoeffizienten oberhalb der Glasübergangstemperatur abnehmen. Die unter Verwendung der Bisphenol-A-Novolake mit höherem Methylenbrückengehalt hergestellten Epoxidnetzwerke zeigen über einen weiten Temperaturbereich (25-220°C) keine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten. Diese Materialien sind aus der Sicht der temperaturabhängigen Ausdehnung besonders für Anwendungen geeignet, die eine hohe Präzision erfordern, aber gleichzeitig einer unterschiedlichen thermischen Belastung ausgesetzt sind.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Struktur und die Funktionalität der zur Epoxidnetzwerk-synthese eingesetzten Ausgangsmonomere variiert und der Einfluß dieser Strukturvariationen auf den Netzwerkbildungsprozeß, auf die Struktur der Netzwerke und auf ausgewählte thermische Eigenschaften der resultierenden Materialien diskutiert. Epoxidnetzwerke wurden ausgewählt, da diese aufgrund ihrer niedrigen Dichte, ihrer thermischen und mechanischen Belastbarkeit sowie ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit in die Gruppe der Hochleistungsmaterialien eingeordnet werden, die Schlüsselpositionen im Rahmen neuer Technologieentwicklungen einnehmen. Im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen die während der Epoxidnetzwerkbildung ablaufenden chemischen Reaktionsmechanismen und physikalischen Prozesse, ihr komplexer wechselseitiger Zusammenhang während des Netzwerkbildungsprozesses, die Analyse der Netzwerkstruktur und der Einfluß der gewählten Strukturvariation auf ausgewählte thermische Eigenschaften der vernetzten Materialien.

Die Strukturvariationen der Ausgangsmonomere konzentrieren sich auf die Substitution der zentralen drehbaren Isopropylenbrückenstruktur zwischen den Phenylringen des Bisphenol-A-Diglycidylethers und des Bisphenol-A durch eine halbstarre Estergruppe, auf die Verknüpfung der Bisphenylpropanstrukturen durch Methylenbrücken in dem Glycidylether und in dem Comonomeren in ortho-Stellung zur Glycidylgruppe bzw. zur phenolischen Hydroxylgruppe und auf den Vergleich der Glycidyletherstruktur mit der Glycidylanilinstruktur. Die Methylenbrücken in den Bisphenol-A-Novolaken und in den daraus synthetisierten Epoxidharzen bewirken zusätzlich eine Erhöhung der Funktionalität dieser Monomere im Vergleich zu Bisphenol-A bzw. Bisphenol-A-Diglycidylether.

Modellreaktionen unter Verwendung nicht vernetzungsfähiger Reaktionssysteme, die aus einer Mono- oder Diglycidylverbindung und einer H-aciden Verbindung wie z.B. einem Bisphenol oder Anilin bestehen, wurden zur Klärung der während der Netzwerkbildung ablaufenden chemischen Reaktionen und der gebildeten Strukturen eingesetzt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß eine Variation der Struktur der Glycidylverbindung aber auch des Comonomeren in den gewählten Beispielen stets von einer Änderung der Reaktivität begleitet ist. So führt die Methylenverknüpfung der Bisphenol-A-Strukturen in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe zu einer Verringerung der Reaktivität der phenolischen Hydroxylgruppen in den Bisphenol-A-Novolaken im Vergleich zum Bisphenol-A. Diese Reaktivitätsverminderung kann auf die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den zu der Methylenbrücke orthoständigen phenolischen Hydroxylgruppen in den Bisphenol-A-Novolaken zurückgeführt werden, die vor einer Reaktion mit einem Epoxid erst aufgebrochen werden müssen. Während aus der Umsetzung

eines Diglycidylethers mit Bisphenol-A unter Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen und einer relativ niedrigen Beschleunigerkonzentration aufgrund der Bevorzugung der Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppe gegenüber der gebildeten sekundären aliphatischen Hydroxylgruppe lösliche Reaktionsprodukte resultieren, kommt es bei Einsatz der Bisphenol-A-Novolake unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen zur Bildung von Netzwerkstrukturen, wobei die Methylenbrücken die Netzwerkknoten darstellen. Die Substitution der drehbaren Isopropylengruppe im Bisphenol-A durch eine halbstarre Esterstruktur führt zu einem unsymmetrischen Molekül, das sich nicht nur im Hinblick auf die Gesamtreaktivität von der des Bisphenol-A unterscheidet, sondern auch Reaktivitätsunterschiede zwischen den beiden in para-Stellung an die Phenylbenzoatstruktur gebundenen Hydroxylgruppen zeigt. Darüber hinaus wird das Ordnungsverhalten der aus den Modellreaktionen resultierenden Produkte mit sekundären Hydroxylgruppen durch die Stellung dieser Substituenten an dem Phenylbenzoatmesogen im Hinblick auf den Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase und deren Textur beeinflusst.

Substituenten am Phenylring in para-Stellung zur Glycidylgruppe beeinflussen ebenfalls deren Reaktivität. Zusätzlich wirkt das Molverhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen (Verhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen bzw. Aminwasserstoff) als Einflußfaktor auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Generell gilt für die hier untersuchten Reaktionssysteme, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen gegenüber den reaktionsfähigen H-aciden Gruppen des Comonomeren zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einem stöchiometrischen Verhältnis der genannten funktionellen Gruppen führt. Wird die Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion, die ein Modell für die Netzwerkbildung aus einem Diglycidylether und einem aromatischen Amin darstellt, in Gegenwart eines Beschleunigers (z.B. Imidazol) durchgeführt, so bewirkt dieser Beschleunigerzusatz nicht nur eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch strukturelle Veränderungen der Reaktionsprodukte im Vergleich zur autokatalytischen Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion. Die kinetische Analyse dieser Modellreaktion ergab eine duale Funktion des als Beschleuniger eingesetzten Imidazols. Als zusätzlicher Protonendonator katalysiert das Imidazol bzw. das aus Imidazol und dem Glycidylether gebildete Additionsprodukt gemeinsam mit den anderen Protonendonatoren (Anilin, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylanilin und N,N-Di-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin die Epoxid-Amin-Reaktionen, die auch in Abwesenheit eines Beschleunigers ablaufen. Die Akzeptorfunktion des Imidazols verursacht die Bildung von Oligomeren durch Reaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen der genannten Reaktionsprodukte. Eine Schlüsselfunktion im Hinblick auf gebildete Strukturen kommt dem 2-Hydroxy-3-phenoxypropylanilin zu, da dieses Reaktionsprodukt über zwei H-acide Grup-

pen, die sekundäre Aminogruppe und die sekundäre Hydroxylgruppe, verfügt. Während in Abwesenheit eines Beschleunigers unter den betrachteten Reaktionsbedingungen ausschließlich die sekundäre Aminogruppe reagiert, wird in Gegenwart von Imidazol die Reaktion der sekundären Hydroxylgruppe als Konkurrenzreaktion beobachtet. Das sich hierdurch bildende Oligomere hat ebenfalls eine sekundäre Aminogruppe, die aufgrund sterischer Effekte weniger reaktiv ist als die Aminogruppe des 2-Hydroxy-3-phenoxypropylanilins. Auf der Basis des Modells der autokatalytischen Reaktion zwischen Anilin und Phenylglycidylether wurde ein Modell für die durch Imidazol beschleunigte Phenylglycidylether-Anilin-Reaktion erarbeitet, das Aussagen zu den Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen gestattet. Dieses Modell basiert auf der Bildung unterschiedlicher Protonendonatorkomplexe und deren Reaktionen mit der primären Aminogruppe des Anilins, mit den sekundären Aminogruppen der Reaktionsprodukte und mit den infolge der Akzeptorfunktion des Imidazols aktivierten sekundären Hydroxylgruppen der Produkte. Werden die Oligomere ausgehend von 2-Hydroxy-3-phenoxypropylanilin und N,N-Di-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin in höherer Konzentration gebildet, so sind auch diese Oligomeren als Protonendonatoren in das kinetische Modell einzubeziehen. Neben den diskutierten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, von denen die zur Epoxidgruppe ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen für die Reaktionskinetik von Bedeutung sind, unterscheiden sich die gebildeten Reaktionsprodukte auch im Hinblick auf die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Modellreaktionen erwiesen sich als sehr hilfreich bei der Untersuchung der ablaufenden chemischen Reaktionen und der Analyse der gebildeten Produkte. Der Netzwerkbildungsprozeß ist im Vergleich dazu von wesentlich höherer Komplexität, da dieser zusätzlich durch physikalische Prozesse bestimmt wird, die in einem wechselseitigen Zusammenhang mit den chemischen Reaktionen stehen. Daher sind mehrere Untersuchungsmethoden erforderlich, um den Netzwerkbildungsprozeß in seiner Komplexität zu beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wurde die Ramanspektroskopie zur Epoxidgruppenanalyse, Drehmomentmessungen und Sol-Gel-Analyse zur Ermittlung des Gelpunktes, Ultraschallmessungen und DSC zur Untersuchung der Verglasung, die Fluoreszenzsondentechnik zur Beschreibung der Änderung der Beweglichkeit in den sich bildenden Netzwerken sowie Schwindungsmessungen, die Aussagen zur Volumenverringerung während der Netzwerkbildung gestatten, eingesetzt. Ein Vergleich der Ergebnisse, die mit Hilfe der unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, führt zu einem besseren Verständnis des komplexen Netzwerkbildungsprozesses. Während auch nach der Vergelung eine deutliche Weiterreaktion der Epoxidgruppen beobachtet wird, die mit einem signifikanten Anstieg der Glasübergangstemperatur und einer drastischen Volumenschwindung verbunden ist, kommt die Reaktion nach der Verglasung im wesentlichen zum

Stillstand.

Die Gelzeit ist der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional. In dieser Größe spiegelt sich die Gesamtheit aller Reaktionen wider, die zur Netzwerkbildung führen. Die Gelzeit ist abhängig von der Struktur der eingesetzten Monomere und von den für die Netzwerkbildung gewählten Bedingungen (Reaktionstemperatur, Molverhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen, Funktionalität der Ausgangsmomere, Beschleunigerkonzentration). Die Substitution der drehbaren Isopropylbrückenstruktur im Bisphenol-A-Diglycidylether durch eine halbstarre Estergruppe als Brückenstruktur im Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat führt nicht nur zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Bildung von Epoxid-Amin-Netzwerken sondern auch zu einer stärkeren Beeinflussung des Netzwerkbildungsprozesses durch die Temperatur. Eine mögliche Ursache kann in der Insertionsreaktion der Epoxidgruppe gesehen werden, die zusätzlich durch Imidazol katalysiert wird und die Ausbildung zusätzlicher Vernetzungsstellen bewirkt. Der eingesetzte Beschleuniger führt bei allen betrachteten Netzwerkbildungsprozessen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit des Netzwerkbildungsprozesses ist mit einer Arrheniusgleichung beschreibbar. Die nach Arrhenius ermittelte Aktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß ist für die sehr steifen Netzwerke aus Bisphenol-A-Diglycidylether und einem phenolischen Comonomeren (Bisphenol-A, 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat) und für die weniger steifen Netzwerke aus dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 und 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat in Gegenwart einer niedrigen Beschleunigerkonzentration nahezu gleich. Dagegen verringert sich die Temperaturempfindlichkeit der Netzwerkbildung im Fall der weniger steifen Netzwerke auf Basis von Diglycidylether des Butandiol-1,4 und 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat in Gegenwart einer höheren Beschleunigerkonzentration infolge der Abnahme der Selektivität der Reaktion der Epoxidgruppen mit den phenolischen und den aliphatischen Hydroxylgruppen. Bei Einsatz des aliphatischen Diglycidylethers wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Verglasung während der Netzwerkbildung beobachtet. Der Netzwerkbildungsprozeß wird demzufolge weniger durch Diffusionsprozesse bestimmt als im Fall der steifen Netzwerke auf Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether. Daher spiegeln sich bei der Bildung der Netzwerke mit höherem Anteil an aliphatischen Strukturen die chemischen Reaktivitätsunterschiede in der Temperaturempfindlichkeit des Netzwerkbildungsprozesses wider, während physikalische Prozesse wie z.B. Diffusionsprozesse bei der Bildung der steifen Netzwerke dominieren.

Im Fall der Bildung von Epoxid-Amin-Netzwerken in Gegenwart einer höheren Beschleunigerkonzentration (>1,5 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen) ist eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und damit eine gesteigerte Temperaturempfindlichkeit des Netzwerkbildungsprozesses zu beobachten.

bildungsprozesses festzustellen. Die Ursache für diesen Effekt kann in der Beschleunigung der Reaktion der sekundären Hydroxylgruppe gegenüber der sekundären Aminogruppe gesehen werden, wobei die Vernetzung über die gebildeten sekundären Hydroxylgruppen temperatur-sensitiver ist als die Vernetzung über sekundäre Aminogruppen wie ein Vergleich der Bruttoaktivierungsenergie für die Netzwerkbildung aus Glycidylethern und aromatischen Aminen bzw. Phenolen zeigt. Infolge der Bildung längerer aliphatischer Ketten in den Epoxid-Amin-Netzwerken wird eine Erhöhung der Flexibilität der Matrix im Vergleich zu den ausschließlich steifen Netzwerkstrukturen, die in Abwesenheit eines Beschleunigers gebildet werden, erreicht. Wird eine niedrigere Beschleunigerkonzentration eingesetzt (<1,5 mol-% Imidazol bezogen auf Epoxidgruppen), so reicht die Flexibilisierung durch die sich bildenden aliphatischen Ketten nicht aus, um die Dominanz der physikalischen Prozesse zu reduzieren.

Ein etwas komplizierterer Zusammenhang wird bei einer Betrachtung der Variation des Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff gefunden. Hier wird keine Beeinflussung der Bruttoaktivierungsenergie durch das Verhältnis der reagierenden funktionellen Gruppen in Abwesenheit eines Beschleunigers und in Gegenwart einer niedrigen Imidazolkonzentration gefunden. Wird dagegen der Netzwerkbildungsprozeß in Gegenwart einer höheren Imidazolkonzentration (>1,5 mol-% bezogen auf Epoxidgruppen) betrachtet, so kommen zwei gegenläufige Effekte zum Tragen: die Abnahme der Bruttoaktivierungsenergie infolge der zunehmenden Reaktion der im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen einerseits und andererseits die Zunahme der Bruttoaktivierungsenergie infolge der Konkurrenz der Reaktion der sekundären Aminogruppe und der sekundären Hydroxylgruppe.

Eine Erhöhung der Funktionalität der Epoxidkomponente bis auf einen Wert von 3 führt zu einer signifikanten Verkürzung der Gelzeit während der Synthese von Epoxid-Amin-Netzwerken und zu einer Erhöhung der Temperaturempfindlichkeit der betrachteten Reaktion. Eine weitere Erhöhung der mittleren Funktionalität auf einen Wert größer als 3 bewirkt keinen weiteren Effekt. Die mittlere Aktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß zeigt keinen Unterschied zwischen den eingesetzten Glycidylethern und den Glycidylanilinen, obwohl die Netzwerkbildungsgeschwindigkeit bei Verwendung der Glycidylaniline wesentlich niedriger ist als bei Einsatz des Glycidylethers. Im Gegensatz dazu ist bei der Netzwerkbildung aus dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 und den Bisphenol-A-Novolaken eine kontinuierliche Erhöhung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Anteil an Methylenbrücken in den Novolaken zu beobachten, da die aliphatischen Strukturen des Diglycidylethers eine flexibilisierende Wirkung innerhalb der steifen Novolakstrukturen haben. Die Bruttoaktivierungsenergie für den Netzwerkbildungsprozeß ist auch hier von der Funktionalität unabhängig.

Eine Veränderung der Funktionalität einer Glycidylverbindung aufgrund ablaufender Reaktionen wird im Fall von Epoxidüberschuß durch einen zugesetzten Beschleuniger hervorgerufen, da die im Überschuß vorliegenden Epoxidgruppen mit den gebildeten sekundären Hydroxylgruppen reagieren, wobei die einer Epoxidgruppe zugeordnete Funktionalität maximal 2 betragen kann, was der bei Polymerisationen nach einem Kettenmechanismus diskutierten Funktionalität entspricht.

Zur Analyse der Netzwerkstruktur wurden ebenfalls mehrere Untersuchungsmethoden eingesetzt. Dazu gehören die Sol-Gel-Analyse zur Ermittlung des löslichen Anteils in den vernetzten Proben, die FT-IR-Spektroskopie im mittleren und nahen Bereich zur Quantifizierung der funktionellen Gruppen, die uniaxiale Kompression, Torsionspendelmessungen und die Dynamisch Mechanische Analyse zur Bestimmung des Abstandes zwischen den Netzknoten sowie die Fluoreszenzsondentechnik, die Hinweise zum freien Volumen in den vernetzten Proben gibt.

Die Struktur der Epoxidnetzwerke wird einerseits durch die gewählten Ausgangsmomere und die Polymerbildungsreaktionen maßgeblich bestimmt, kann aber durch die Wahl der Bedingungen während der Netzwerksynthese zusätzlich beeinflusst werden. Im Mittelpunkt steht hierbei eine relativ eng begrenzte Strukturvariation.

Am Beispiel der Epoxid-Amin-Netzwerke, die unter Verwendung eines Überschusses an Epoxidgruppen oder Aminogruppen in Gegenwart von Imidazol als Beschleuniger gebildet werden, konnte gezeigt werden, daß sich die Änderung der chemischen Struktur der Netzwerke nur in der Netzwerkdichte widerspiegelt, wenn dadurch der Umsatz an funktionellen Gruppen der Ausgangsmomere betroffen ist. Während die Netzbogenlänge im Fall von Aminüberschuß im Vergleich zu den Netzwerken, die unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt wurden, ansteigt, bleibt diese bei Epoxidüberschuß in Gegenwart von Imidazol nahezu konstant. Weiterführende Untersuchungen an den Netzwerken, die unter Verwendung von Epoxidüberschuß hergestellt wurden, haben einen Anstieg der Netzwerkdichte mit steigender Konzentration an zur Netzwerksynthese eingesetztem Beschleuniger ergeben. Dieser Anstieg der Netzwerkdichte ist auf eine Abnahme der Konzentration der nicht umgesetzten Epoxidgruppen in den Netzwerken zurückzuführen. Im Vergleich zu den Epoxid-Amin-Netzwerken werden größere Abstände zwischen den Netzknoten bei Epoxidnetzwerken festgestellt, die unter Einsatz von phenolischen Comonomeren synthetisiert wurden.

Die mittels unterschiedlicher Methoden bestimmten Netzbogenlängen sind nicht untereinander vergleichbar. Eine mögliche Ursache könnte im nicht-Gauss'schen Verhalten der sehr kurzen Ketten zwischen den Netzknoten gesehen werden. Ein Vergleich der Netzbogenlängen unter-

schiedlicher Netzwerke ist daher nur möglich, wenn diese mit derselben Methode bestimmt wurden.

Infolge der Beschleunigung der Netzwerkbildungsreaktionen durch Imidazol und die damit verbundene Konkurrenz der Reaktionen der sekundären Aminogruppe und der sekundären Hydroxylgruppe wird auch die chemische Struktur der Netzwerke durch die Beschleunigerkonzentration beeinflusst. Das kommt insbesondere im Gehalt an Etherstrukturen, unumgesetzten Epoxidgruppen sowie am Anteil primärer, sekundärer und tertiärer Aminstrukturen zum Ausdruck. Ein zusätzlicher Einflußfaktor ist hierbei das Verhältnis von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff, welches zur Netzwerksynthese eingesetzt wurde.

Die Verringerung des freien Volumens in den Diglycidylanilin-Amin-Netzwerken im Vergleich zu Bisphenol-A-Diglycidylether-Amin-Netzwerken und dessen Erhöhung in den Bisphenol-A-Novolakepoxidharz-Amin-Netzwerken ist auf die sterische Struktur der eingesetzten Glycidylverbindung zurückzuführen.

Während der Einsatz von Imidazol als Beschleuniger für die Bildung von Epoxid-Amin-Netzwerken die Bildung unterschiedlicher Netzwerkstrukturen hervorruft, werden bei Einsatz von phenolischen Comonomeren oder durch photoinduzierte kationische Polymerisation ausschließlich Netzwerke mit Etherstrukturen gebildet. Dabei werden bei der Vernetzung des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats durch photoinduzierte kationische Polymerisation in der anisotropen Phase Netzwerke mit einer eingefrorenen Ordnungsstruktur erhalten. Die Auslösung der vernetzenden Polymerisation mittels Licht gestattet die gezielte Ausbildung der Ordnungsstruktur vor der Polymerisation. Dabei kann der Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase durch den Zusatz einer weiteren flüssigkristallinen Verbindung herabgesetzt werden. Wird die Netzwerkbildung dagegen in der isotropen Phase durchgeführt, so resultieren amorphe Netzwerke.

Die Netzwerkstrukturvariationen spiegeln sich teilweise in ausgewählten thermischen Eigenschaften wie beispielsweise der Glasübergangstemperatur und den Ausdehnungskoeffizienten wider. Die Glasübergangstemperatur zeigt wesentlich früher als die Ausdehnungskoeffizienten Änderungen an, die durch eine Strukturvariation hervorgerufen werden. Das wird besonders bei der Betrachtung der Epoxid-Amin-Netzwerke deutlich, die in Gegenwart von Imidazol synthetisiert wurden. Werden diese Netzwerke unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Epoxidgruppen zu Aminwasserstoff hergestellt, so sinkt die Glasübergangstemperatur mit steigender Beschleunigerkonzentration infolge der Bildung von flexibleren Etherstrukturen in den Netzwerken und damit verbundener Verringerung der Konzentration steifer tertiärer Aminstrukturen als Netzwerkknotten. Wird die Netzwerksynthese unter Verwendung von Epoxidüberschuß durchgeführt, so steigt die Glasübergangstemperatur mit der

Beschleunigerkonzentration infolge des vollständigeren Umsatzes der im Überschuß eingesetzten Epoxidgruppen. Ein wesentlich komplizierterer Zusammenhang wird erhalten, wenn die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom eingesetzten Epoxid-Amin-Verhältnis betrachtet wird. Hier ist zusätzlich eine Überlagerung beider Effekte zu berücksichtigen, des höheren Epoxidumsatzes und der Bildung flexiblerer Netzwerkknoten infolge von Veretherungsreaktionen durch die Wirkungsweise des Beschleuniger.

Die Glasübergangstemperatur ist von der Netzwerkdichte abhängig. Dabei wird die Glasübergangstemperatur im Fall niedriger Netzwerkdichte relativ stark von Änderungen in der Netzwerkdichte beeinflusst, während bei höherer Netzwerkdichte wesentlich geringere Änderungen der Glasübergangstemperatur festgestellt wurden.

Im Vergleich zu den Epoxid-Amin-Netzwerken haben Netzwerke auf der Basis von phenolischen Comonomeren niedrigere Glasübergangstemperaturen. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur dieser Netzwerke kann durch die Verbrückung von Bisphenol-A-Strukturen durch Methylenbrücken im Fall der Bisphenol-A-Novolake und durch Substitution der drehbaren Isopropylenbrückenstruktur zwischen den Phenylringen des Bisphenol-A durch eine halbstarre Esterstruktur erreicht werden. Die hohe Glasübergangstemperatur der Epoxid-Amin-Netzwerke ist auf diesem Weg nicht erreichbar.

Epoxidnetzwerke mit einer Ordnungsstruktur haben eine höhere Glasübergangstemperatur als vergleichbare amorphe Netzwerke. Die Netzwerke mit der Ordnungsstruktur zeigen darüber hinaus noch eine weitere Relaxationstemperatur, die auf eine Phasenseparation während der Netzwerkbildung zurückgeführt werden kann. Infolge des Zusatzes einer zweiten flüssigkristallinen Verbindung mit höherer Kettensteifigkeit während der Netzwerksynthese wird die Glasübergangstemperatur des Netzwerkes mit einer Ordnungsstruktur weiter erhöht.

Die Verbrückung der Bisphenol-A-Strukturen durch Methylenbrücken in den Bisphenol-A-Novolaken führt zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur nicht nur der Novolake sondern auch der daraus synthetisierten Netzwerke im Fall eines geringen Gehaltes an Methylenbrücken in den Novolaken. Bei Netzwerken, die unter Verwendung von Novolaken mit einem höheren Gehalt an Methylenbrücken und Bisphenol-A-Diglycidylether synthetisiert wurden, ist der Glasübergang mittels DSC und Thermomechanischer Analyse nicht mehr nachweisbar. Dieser Effekt ist auf die Annäherung der Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur mit steigendem Gehalt an Methylenbrücken zurückzuführen. Die Netzwerke auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken mit einem höheren Gehalt an Methylenbrücken und Bisphenol-A-Diglycidylether sind aufgrund der konstanten Ausdehnungskoeffizienten über einen weiten Temperaturbereich besonders für Anwendungen geeignet, die eine hohe Präzision erfordern, wobei das Material einer unterschiedlichen

thermischen Belastung ausgesetzt ist.

Die Netzwerke auf Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylmethan haben wesentlich höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten als Netzwerke, die unter Verwendung von phenolischen Comonomeren hergestellt wurden. Eine Verringerung der thermischen Ausdehnung der Epoxid-Amin-Netzwerke kann durch den Einsatz einer höherfunktionellen Glycidylverbindung erzielt werden. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur sowie deren Differenz von der Struktur der zur Netzwerksynthese eingesetzten Monomeren und deren Funktionalität beeinflußt wird.

Die in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse zeigen deutlich, daß eine Variation der Struktur und des stöchiometrischen Verhältnisses der Ausgangsmomeren innerhalb relativ eng gewählter Grenzen den Netzwerkbildungsprozeß und die Netzwerkstruktur maßgeblich beeinflussen. Die diskutierten Strukturänderungen der Netzwerke spiegeln sich teilweise auch in ihren thermischen Eigenschaften wider, die den Einsatztemperaturbereich der Materialien entscheidend mitbestimmen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Synthese und Reinigung von Ausgangsmaterialien

Bisphenol-A-Diglycidylether

Bisphenol-A-Diglycidylether (Leuna Werke AG) (440g) wurde unter Erwärmen (bis 40°C) in Aceton (60 ml) gelöst, anschließend Methanol (200 - 250 ml) zugesetzt und die erhaltene Lösung in einem Eisbad auf ca. -5°C abgekühlt, wobei der reine Bisphenol-A-Diglycidylether langsam auskristallisiert. Der erhaltene weiße Feststoff wird abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und anschließend getrocknet [447]. Der gereinigte Bisphenol-A-Diglycidylether ($F_p = 44^\circ\text{C}$) wurde in 71 %-iger Ausbeute erhalten.

Diglycidylanilin

Diglycidylanilin wurde aus 3,1 mol Epichlorhydrin und 1,4 mol Anilin in Gegenwart von 380 ml absolutem Ethanol und anschließender Umsetzung mit 2,8 mol einer 45 %-igen Natronlauge nach einem erarbeiteten synthetischen Verfahren [448] hergestellt. Das Diglycidylanilin ($K_{p0,5} = 145^\circ\text{C}$) wurde in 80 %-iger Ausbeute erhalten.

N,N,N',N'-Tetraglycidydiaminodiphenylmethan

N,N,N',N'-Tetraglycidydiaminodiphenylmethan wurde aus 1,48 mol Anilin, 3,08 mol Epichlorhydrin und 22,2 g Paraformaldehyd in 380 ml Ethanol und anschließender Behandlung mittels 5,04 mol 50 %-iger Natronlauge nach einem erarbeiteten synthetischen Verfahren [449] in einer Ausbeute von 85 % erhalten.

Diglycidyletherdes4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat

Der Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats wurde aus 0,3 mol 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 9 mol Epichlorhydrin in Gegenwart von 1,5 g Tetraethylammoniumbromid nach einer in der Literatur veröffentlichten Vorschrift [450] hergestellt und aus Isopropanol umkristallisiert ($F_p = 112^\circ\text{C}$).

Diglycidyletherdes1,4-Phenylen-bis-4'-hydroxybenzoats

Der Diglycidylether des 1,4-Phenylen-bis-4'-hydroxybenzoats wurde aus 1,4-Phenylen-bis-4'-allyloxybenzoat und m-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan in Analogie zu einer in der Literatur veröffentlichten Vorschrift [451] hergestellt. Der so erhaltene Diglycidylether des 1,4-Phenylen-bis-4'-hydroxybenzoats ($F_p = 122-128^\circ\text{C}$) ist bis zu einer Temperatur von mehr als 200°C nematisch. ^1H - und ^{13}C -NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen einen Gehalt von etwa 30% nicht umgesetztes 1,4-Phenylen-bis-4'-allyloxybenzoat [434].

Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken

Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A-Novolaken wurden in einem erarbeiteten dreistufigen Prozeß [452] hergestellt. In der ersten Stufe wurden die Bisphenol-A-Novolake mit einem variierbaren Gehalt an Methylenbrücken aus 100 g Bisphenol-A und variierbaren Teilen (5; 10 bzw. 15 Teile) Paraformaldehyd hergestellt. Diese Bisphenol-A-Novolake wurde in einer zweiten Stufe mit insgesamt 10 mol Epichlorhydrin in Gegenwart von 1,15 g Triethylbenzylammoniumchlorid umgesetzt und das nach Abdestillieren des überschüssigen Epichlorhydrins erhaltene Zwischenprodukt in einer dritten Stufe mittels 98,1 g einer 45 %-igen Natronlauge dehydrohalogeniert. Die so hergestellten Epoxidharze hatten je nach dem verwendeten Paraformaldehydanteil ein unterschiedliches Molekulargewicht ($M_n = 1360 \text{ g/mol}$; 710 g/mol ; 524 g/mol). Die Ausbeute betrug 85 % [452].

4,4'-Diaminodiphenylmethan

4,4'-Diaminodiphenylmethan wurde aus einem Wasser-Ethanol Gemisch, das sich aus gleichen Volumenanteilen der verwendeten Lösungsmittel zusammensetzte, unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert ($F_p = 90^\circ\text{C}$) [453].

4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat

4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat wurde aus 1 mol 4-Hydroxybenzoesäure und 1 mol Hydrochinon in Gegenwart von 600 ml Xylen, 2 g Borsäure und 2,73 g konzentrierter Schwefelsäure nach einer in der Literatur veröffentlichten Vorschrift [454] hergestellt. Nach der Reinigung durch Extraktion wurde das 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat ($F_p = 221^\circ\text{C}$ Zers.) in 70 %-iger Ausbeute erhalten.

Bisphenol-A-Novolake

Bisphenol-A-Novolake mit einem variierbaren Gehalt an Methylenbrücken zwischen den Phenylringen wurden aus 100 g Bisphenol-A und variierbaren Teilen (5; 7,5; 10; 12,5 bzw. 15 Teile) Paraformaldehyd hergestellt [452]. Die synthetisierten Bisphenol-A-Novolake unterscheiden sich in ihrem Molekulargewicht sowie im Anteil an nicht umgesetztem Bisphenol-A und an höhermolekularen kondensierten Produkten [359].

Imidazol

Imidazol (Merck) wurde aus Toluol mit einem Ethanolgehalt von 1,5 vol-% umkristallisiert ($F_p = 90^\circ\text{C}$) [455].

5.2 Synthese von Modellsubstanzen und polymeren Netzwerken

Phenylglycidylether

Phenylglycidylether wurde aus 9,6 mol Epichlorhydrin, 8 mol Phenol und 8,8 mol einer 40-%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung nach einer in der Literatur veröffentlichten Vorschrift [456] hergestellt. Die Ausbeute an Phenylglycidylether ($K_p^8 = 118^\circ\text{C}$) betrug 64 % der Theorie.

4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat

4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat wurde aus je 0,2 mol Hydrochinon und 4-Propoxybenzoesäure in 120 ml Xylen in Gegenwart von 0,4 g Borsäure und 0,546 g konzentrierter Schwefelsäure in Analogie zu einer in der Literatur veröffentlichten Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat [454] hergestellt. Nach erfolgter präparativer Aufarbeitung durch Extraktion, Filtration und Fällung wurde das 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat ($F_p = 117-119^\circ\text{C}$) als weißer Feststoff in 55,2 %-iger Ausbeute erhalten [364].

4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat

4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat wurde aus 0,1 mol 4-Propoxyphenol und 0,1 mol 4-Hydroxybenzoesäure in 60 ml Xylen unter Verwendung von 0,2 g Borsäure und 0,273 g konzentrierter Schwefelsäure in Analogie zu einer in der Literatur veröffentlichten Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat [454] synthetisiert. Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt aus einem Aceton-Wasser-Gemisch (Volumenanteile = 1:1) umkristallisiert und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Das 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat ($F_p = 191-198^\circ\text{C}$) wurde in einer Ausbeute von 89,2 % erhalten [364].

Additionsproduktaus 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und 4-Methoxyphenylglycidylether

Das 4-(2-Hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxyphenyl-4-propoxybenzoat wurde aus 0,01 mol 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und 0,01 mol 4-Methoxyphenylglycidylether in Gegenwart von 0,00005 mol Imidazol unter 7,5-stündigem Rühren bei 120°C synthetisiert. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Aceton gelöst und die acetonische Lösung in Isopropanol getropft. Der sich bildende Niederschlag wurde isoliert und getrocknet. Das Additionsprodukt aus 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und 4-Methoxyphenylglycidylether ($F_p=102-105^\circ\text{C}$) wurde in 61 %-iger Ausbeute erhalten [364].

Additionsproduktaus 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 4-Methoxyphenylglycidylether

Das 4-Propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxybenzoat wurde aus 0,01 mol 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 0,015 mol 4-Methoxyphenylglycidylether in Gegenwart von 0,000075 mol Imidazol unter 7-stündigem Rühren bei 120°C synthetisiert. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Aceton gelöst und die acetonische Lösung in Isopropanol getropft. Der Niederschlag wurde isoliert und getrocknet. Das Additionsprodukt aus 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 4-Methoxyphenylglycidylether ($F_p=93-98^\circ\text{C}$) wurde in 63 %-iger Ausbeute erhalten [364].

Additionsproduktaus 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 4-Methoxyphenylglycidylether

Das 4-(2-Hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxybenzoat wurde aus 0,005 mol 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 0,015 mol 4-Methoxyphenylglycidylether in Gegenwart von 0,000025 mol Imidazol unter 7-stündigem Rühren bei 120°C synthetisiert. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Aceton gelöst und die acetonische Lösung in Isopropanol getropft. Der weiße Niederschlag wurde isoliert und getrocknet. Das Additionsprodukt aus 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und 4-Methoxyphenylglycidylether ($F_p=103^\circ\text{C}$) wurde mit einer Ausbeute von 30,2 % erhalten [364].

Additionsproduktaus 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und Phenylglycidylether

Das 4-(2-Hydroxy-3-phenoxy)propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-phenoxy)propoxybenzoat wurde durch Umsetzung von 0,01 mol 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat mit 0,02 mol Phenylglycidylether in Gegenwart von 0,0001 mol Imidazol während 5-stündigem Rühren bei einer Temperatur von 120°C synthetisiert. Eintragen des abgekühlten Reaktionsgemisches in Aceton ergab einen weißen Niederschlag, der isoliert und getrocknet wurde. Das Additionsprodukt aus 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und Phenylglycidylether ($F_p=128-130^\circ\text{C}$) wurde als weißer Feststoff in 11 %-iger Ausbeute erhalten [364].

Additionsprodukt aus 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und dem Diglycidylether des Butandiol-1,4

Das 1,4-Bis-(2-hydroxy-3-((4-propoxybenzoyloxy)-4-phenyl)propoxybutan wurde aus 0,01 mol 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und 0,0075 mol Diglycidylether des Butandiol-1,4 in Gegenwart von 0,000075 mol Imidazol unter 6-stündigem Rühren bei 120°C synthetisiert. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in ein Aceton-Isopropanol-Gemisch (Volumenverhältnis Aceton : Isopropanol = 1 : 5) eingetragen. Der Niederschlag wurde isoliert, mit Aceton gewaschen, getrocknet und ergab somit das Additionsprodukt aus 4-Hydroxyphenyl-4'-propoxybenzoat und dem Diglycidylether des Butandiol-1,4 ($F_p=129-138^\circ\text{C}$) in 27 %-iger Ausbeute [364].

Additionsprodukt aus 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat und dem Diglycidylether des Butandiol-1,4

Die Umsetzung von 0,01 mol 4-Propoxyphenyl-4'-hydroxybenzoat mit 0,0075 mol des Diglycidylethers des Butandiol-1,4 in Gegenwart von 0,000075 mol Imidazol unter 5-stündigem Rühren bei 120°C ergab nach Aufarbeitung (Eintragen des abgekühlten Reaktionsgemisches in Aceton und Eintropfen der acetonischen Lösung in einen Überschuss Isopropanol) das 1,4-Bis-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)-oxy-(4-carbonylphenoxy))propoxybutan ($F_p=78-87^\circ\text{C}$) mit einer Ausbeute von 28% [364].

Additionsprodukt aus N-Ethylanilin und dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats

Das 4-(2-Hydroxy-3-(N-ethyl-N-phenyl-amino))propoxybenzoat wurde aus 0,0025 mol des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats und 0,02 mol N-Ethylanilin unter 5-stündigem Rühren bei 120°C hergestellt. Das überschüssige N-Ethylanilin wurde im Vakuum abdestilliert und aus dem Rückstand das Additionsprodukt aus N-Ethylanilin und dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats ($F_p=107^\circ\text{C}$) in 53,3 %-iger Ausbeute isoliert [364].

2:1-Additionsprodukt aus Anilin und dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats

Das 2-Hydroxy-3-(N-ethyl-N-phenylamino))propoxy-4-(2-hydroxy-3-(N-ethyl-N-phenyl)-amino))propoxybenzoat wurde durch 4-stündiges Rühren eines Gemisches bestehend aus 0,001 mol des Diglycidylethers des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoats und 0,1 mol Anilin bei 70°C synthetisiert. Nach der Entfernung von überschüssigem Anilin im Vakuum, Aufnahme des Rückstandes in Aceton, Eintragen der acetonischen Lösung in Isopropanol und anschließendem Isolieren und Trocknen des entstandenen Niederschlages wurde das genannte Additionsprodukt aus Anilin und dem Diglycidylether des 4-Hydroxyphenyl-4'-hydroxybenzoat ($F_p=103-105^\circ\text{C}$), welches zwei sekundäre Aminogruppen und zwei Hydroxylgruppen enthält, in 62 %-iger Ausbeute erhalten [364].

N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin

Zur Herstellung von N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin wurden 3 mol Anilin mit 0,3 mol Phenylglycidylether unter 4-stündigem Rühren bei 70°C umgesetzt. Anschließend wurde das überschüssige Anilin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (Volumenverhältnis = 30 : 70) gelöst. Nach Abkühlen der Lösung im Eisbad wurde Hexan unter Rühren in diese Lösung getropft. Der sich bildende Niederschlag wurde isoliert und mit Hexan gewaschen. Nach Umkristallisieren aus einem Isooctan-Chloroform-Gemisch (Volumenverhältnis = 85 : 15) wurde das N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin ($F_p=60-61^\circ\text{C}$) in 47 %-iger Ausbeute erhalten [413].

N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin

Das N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin wurde durch Umsetzung von 0,4 mol Phenylglycidylether mit 0,2 mol Anilin unter 4-stündigem Rühren bei 120°C synthetisiert. Nach dem Abkühlen wurde das viskose Reaktionsprodukt in 50 ml Chloroform gelöst und Hexan unter Rühren hinzugegeben. Der Niederschlag (Ausbeute 88,5 %) wurde isoliert und aus einem Hexan-Chloroform-Gemisch (Volumenverhältnis = 80 : 20) umkristallisiert. In dem in 37 %-iger Ausbeute erhaltenen N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin ($F_p=72-77^\circ\text{C}$) konnten zwei Diastereoisomere mittels HPLC detektiert werden [413].

Veretherungsprodukt aus N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin und Phenylglycidylether

Die Umsetzung von 0,01 mol N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin mit 0,02 mol Phenylglycidylether in Gegenwart von 1,25 mol-% Imidazol unter 4-stündigem Rühren bei 100°C ergab ein viskoses Reaktionsprodukt, aus dem durch Auflösen in Aceton und Zugabe von Methanol neben einem Harz ein flockiger Niederschlag ausfiel, der sich nach der Aufarbeitung als das Veretherungsprodukt aus N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin und Phenylglycidylether ($F_p=119-120^\circ\text{C}$) erwies. Die Ausbeute betrug 6 % [413].

Die Struktur der synthetisierten Verbindungen wurde mittels FTIR-Spektroskopie, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektroskopie sichergestellt. Die Reinheit der Produkte wurde mit Hilfe der HPLC geprüft.

Netzwerksynthese

Zur Synthese der polymeren Netzwerke wurden die Ausgangsverbindungen unter Rühren bei 70°C 5 min homogenisiert, bei derselben Temperatur 15 min entgast und in vortemperierten Formen 5 Stunden bei 120°C vernetzt. Für uniaxiale Kompressionsmessungen wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 1,4 cm und einer Probenhöhe von 0,5 cm hergestellt, die durch Abdrehen von längeren Proben an der Drehbank erhalten wurden [373, 432]. Für die Torsionspendelanalyse wurden 10 cm lange, 1 cm breite und 1 mm dicke Stäbe durch Aushärtung in einer Form mit den genannten Abmaßen hergestellt [432]. Ausgewählte Proben von 1 mm Dicke wurden auch für die Dynamisch Mechanische Analyse verwendet.

5.3 Modellreaktionen

Die Modellreaktionen wurden in einem thermostatierten Doppelmantelgefäß, das mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einer Probeentnahmevorrichtung versehen war, durchgeführt. In regelmäßigen Zeitabständen wurden Proben entnommen und analysiert [360, 364, 379].

Analyse mittels Titration

Die Analyse der Epoxidgruppen erfolgte mittels Titration [457]. Dazu wurden 0,2 g der Probe in 10 ml Aceton gelöst. Anschließend wurden 25 ml einer 0,1 M wässrigen Natriumacetatlösung, 25 ml Wasser und 0,1 g Gelatine zu dieser Lösung gegeben. Außerdem wurden 25 ml einer 0,1 M HBr in Eisessig unter langsamen Rühren hinzugegeben. Als Indikator wurde Eosin verwendet. Zur Titration wurde 0,1 M Silbernitratlösung verwendet.

Analyse mittels HPLC

Zur Analyse wurde eine HPLC der Firma Knauer, die mit einem auf 254 nm eingestellten UV-Detektor und einer 180 x 3,2 mm Säule aus Lichrosorb RP-18 (5 µm) bzw. Ultrasepes RP-18 (6 µm) ausgerüstet war. Als mobile Phase wurde ein Gradient eines Acetonitril-Wasser-Gemisches (lineare Variation des Verhältnisses von Acetonitril zu Wasser von 54,5 : 45,5 auf reines Acetonitril innerhalb von 15 min) bei einer konstanten Fließgeschwindigkeit von 1,5 ml/min verwendet. Zur Identifizierung der Peaks in den Chromatogrammen der Reaktionsgemische wurden reine Substanzen verwendet. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe der Knauer HPLC Software der Version 2.21A. Die Konzentrationen der verschiedenen Spezies wurden aus den Peakflächen unter Verwendung von Biphenyl als internen Standard und unter Zuhilfenahme von Eichmessungen für die unterschiedlichen Verbindungen bestimmt. Dabei wurden unterschiedliche Standardabweichungen für die einzelnen Stoffe erhalten: 8 % für Phenylglycidylether, 15 % für Anilin, 10 % für N-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)anilin und 1 % für N,N-Bis-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-anilin [413].

Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms MOPAC Pro der Firma Fujitsu berechnet, welches in dem Programmpaket Chem3D von Cambridge Scientific Computing enthalten ist. Zur Energieminimierung wurden semiempirische quantenmechanische Berechnungen mittels PM3 Hamiltonian bzw. AM1 durchgeführt [413].

Kinetische Modellierung

Zur kinetischen Modellierung wurde das Programm Mathematika der Firma Wolfram Research verwendet. Die für das kinetische Modell aufgestellten Differentialgleichungen wurden numerisch integriert und die theoretisch berechneten Konzentrationsverläufe der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte mit den für jede Spezies erhaltenen experimentellen Daten verglichen. Zur Bestimmung der kinetischen Konstanten wurde das Gradientenverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingesetzt [379].

5.4 Verfolgung der Netzwerkbildungsprozesse

Vergelung

Die Gelzeiten wurden aus Messungen des Drehmomentes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit einem Cyclographen der Firma Brabender ermittelt. Dabei wurden thermostatisierbare Platten mit einer Anordnung konvex-konkav und einer Spaltbreite von 0,2 mm ausgewählt. Die Meßfrequenz betrug 0,1 Hz und der Scherwinkel $1,1^\circ$. Durch Anlegen der Tangenten an die Drehmoment-Zeit-Kurve wurde die Gelzeit bestimmt [359, 364, 417]. Vergleichbare Werte für die Gelzeit wurden mit Hilfe der Methode nach Gough und Smith [179] erhalten, wobei 2g des zu untersuchenden Reaktionssystems in einem Reagenzglas, das in einem Thermostatisierbad positioniert war, mit einem Rührstab mit konstanter Drehzahl gerührt wurden. Hierbei wird das System als vergelt betrachtet, wenn der Viskositätsanstieg so hoch ist, daß ein Abgleiten des Gemisches vom Stab nicht mehr möglich ist, bzw. wenn die Rührbewegung abgestoppt ist. Ebenfalls vergleichbare Werte für die Gelzeit lieferten Leitfähigkeitsmessungen [417], wobei die Gleichstromleitfähigkeit über die Änderung des Widerstandes des sich zwischen zwei planparallelen Platten positionierten Harzes an einer Meßanordnung bestimmt wird, die in der Literatur [458] näher beschrieben ist. Als Gelpunkt wird bei dieser Methode die Zeit angenommen, bei der das der Leitfähigkeit proportionale Meßsignal U zeitunabhängig ist. Diese Zeit läßt sich aus einer halblogarithmischen Auftragung ($\lg U = f(t)$), einen Knick am Gelpunkt zeigt, ermitteln.

Bestimmung löslicher Anteile in den Proben

Die löslichen Anteile in den vernetzenden Proben wurden mittels Sol-Gel-Analyse bestimmt. Dazu wurden die durch Raspeln zerkleinerten Proben (1g) 16 Stunden mittels 50 ml Chloroform in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert und der unlösliche Anteil (Gel) nach Trocknen des Rückstandes im Vakuum gravimetrisch bestimmt. Der lösliche Anteil wurde nach Entfernen des verwendeten Lösungsmittels und anschließendem Trocknen des verbleibenden Rückstandes im Vakuum ebenfalls gravimetrisch ermittelt [417].

Epoxidumsatz

Zur Bestimmung des Epoxidumsatzes zur Zeit t in den vernetzenden Proben wurden Raman-Spektren mit Hilfe eines Bruker Fourier-Transform IR Spektrometers IFS 66, aufgenommen das mit einem Raman Modul (FRA 106 mit einer Anregung bei $1,064 \mu\text{m}$) ausgerüstet war. Das Ausmaß der Epoxidreaktion ($P(t)$) zur Zeit t wurde aus dem Intensitätsverhältnis der Epoxidbande bei 916 cm^{-1} (I_E) zu einer Referenzbande bei 640 cm^{-1} (I_R) nach der folgenden Gleichung berechnet, wobei I_E und I_R die integrierten Bandenintensitäten darstellen:

$$P(t) = 1 - \frac{I_E(t) \cdot I_R(t_0)}{I_R(t) \cdot I_E(t_0)}$$

Dabei ist t_0 die Zeit zu Beginn der Reaktion.

Fluoreszenzsondentechnik

Fluoreszenzabklingzeiten während des Netzwerkbildungsprozesses wurden mit Hilfe der zeitaufgelösten Einzelphotonenzähltechnik [419] unter Verwendung unterschiedlicher Fluoreszenzsonden bestimmt. Die dazu ausgewählten Farbstoffe wurden dem vernetzenden Reaktionssystem bereits vor der Reaktion in niedriger Konzentration zugegeben. Die Meßapparatur war mit einem Argon-Ionen-Laser ILA 120-1 der Firma Carl Zeiss Jena AG ausgerüstet, der mit einem optisch-akustischen Modulator versehen war, welcher Laserlichtimpulse mit einer Pulsweite von etwa 1,6 ns und einer Pulstrennung von 8,117 ns erzeugt. Die erreichbare Zeitauflösung betrug 50 ps. Dabei wurde im Fall von 2-(4-Dimethylaminostyryl)pyridiniummethyljodid (DASPI; Lambda Physik) und von 2-(4-Dimethylaminostyryl)pyridiniummethyljodid (DASPMI; Aldrich) mit einer Anregungswellenlänge von 476 nm gearbeitet, während Chinaldinblau (QB; Aldrich), Jolulydylstyrylmethylpyridiniumjodid (JSMPI) [459] und Jolulydylstyrylethylpyridiniumjodid (JSEPI) [459] bei einer Wellenlänge von 514 nm angeregt wurden. Das Fluoreszenzlicht wurde bei der Wellenlänge des Emissionsmaximums detektiert. Mit Hilfe einer thermostatier-

baren Probenzelle war im Temperaturbereich zwischen 283 und 363 K eine Temperaturregulierung von $\pm 1\text{K}$ möglich. Für Temperaturmessungen zwischen 80 und 283 K (Temperaturstabilität $\pm 1\text{K}$) wurde ein Kryostat verwendet. Die experimentellen Abklingzeiten wurden mittels iterativer Entfaltung unter Einbeziehung der Marquardt'schen Anpassung durch nichtlineare kleinste Fehlerquadrate bestimmt [414, 415, 418].

Ultraschallmessung

Die Ultraschallpulstransmissionsmethode^[460], wurde ebenfalls zur Verfolgung der Netzwerkbildungsprozesse eingesetzt. Hierbei wurden die Schallgeschwindigkeit (v) und die relative Schallabsorption (α) bei 1 MHz gemessen. Das zu untersuchende Reaktionssystem wurde in einem 10 ml fassenden Behälter aus 20 μm dicker Polyethylenfolie positioniert. Dieser Behälter wurde zwischen zwei akustische Verzögerungsleitungen aus Quarz gepreßt und mit Hilfe eines dünnen Silikonölfilms daran gekoppelt. Die Meßzelle wurde auf eine Temperatur von 70°C ($\pm 0,3\text{ K}$) thermostatiert. Der absolute Fehler der Schallgeschwindigkeit betrug 5 %, ihr relativer Fehler etwa 0,1 %. Die Genauigkeit der relativen Absorption kann mit 10 % angegeben werden [415].

Volumenschwindung

Die Volumenschwindung ($S(t)$) während des Netzwerkbildungsprozesses wurde über die Änderung der Dichte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt. Zur Dichtemessung wurde das Auftriebsprinzip genutzt, bei dem aus der Änderung des Auftriebs (Δm) eines mit dem Reaktionsgemisch gefüllten Probegefäßes in einer inerten Flüssigkeit bekannter Dichte ($\rho_{\text{flüssig}}$) die Dichte der Probe (ρ_{Probe}) und damit bei bekannter Masse (m) deren Volumen ($V(t)$) errechnet wird. Als inerte Flüssigkeit wurde ein Gemisch aus Toluol und o-Dichlorbenzen verwendet. Für die Volumenschwindung gilt:

$$S(t) = \frac{[V_{\text{flüssig}} - V(t)]}{V_{\text{flüssig}}} \cdot 100\%$$

$$S(t) = \left[\frac{\rho_{\text{Probe}} \cdot \Delta m(t)}{\rho_{\text{flüssig}} \cdot \Delta m} - \left(\frac{\rho_{\text{Probe}} \cdot \Delta m(t)}{\rho_{\text{flüssig}} \cdot \Delta m} \right)^2 \right] \cdot 100\%$$

Die zur Bestimmung des Auftriebs verwendete Apparatur ist in der Literatur^[178] beschrieben. Die zur Berechnung der Schwindungswerte notwendige Dichte der ausgehärteten Probekörper wurden mittels Dichtetitration im Gemisch Toluol/o-Dichlorbenzen gemessen [417].

5.5 Netzwerkstrukturuntersuchungen

FTIR-Spektroskopie

Die FTIR Spektren der Netzwerke im mittleren Bereich wurde an einem Spektrometer IFS 66 der Firma Bruker im Bereich von 400-4000 cm^{-1} aufgenommen. Dazu wurden die Proben pulverisiert und mit Kaliumbromid vermischt. DRIFT Spekten wurden unter Verwendung von 100 scans mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} erhalten. Als Referenzbande wurde die Deformationsschwingung des p-substituierten Benzenringes verwendet^[378]. Die FTIR Spektren im nahen IR-Bereich wurden mit Hilfe des IFS 88 Fourier-Transform- Spektrometers der Firma Bruker aufgenommen. Hierbei wurden 32 scans benötigt, um eine Auflösung von 2 cm^{-1} zu erzielen. Die NIR-Spektren wurden auf die aromatische C-H Kombinationsschwingung bei 5988 cm^{-1} (1670 nm) normiert. Zur Kalibrierung unter Verwendung eines Modellsystems wurde eine Glaszelle mit einer optischen Weglänge von 2 mm eingesetzt. Die vernetzten Proben wurden als Probekörper von 1 mm Dicke vermessen^[378].

Sol-Gel-Analyse

Die Quantifizierung des löslichen Anteils (Sol) in den vernetzten Proben erfolgte durch 16 stündige Extraktion von je 1 g der zerkleinerten vernetzten Probe mittels 170 ml eines Lösungsmittels in einer Soxhletapparatur. Dabei wurde Chloroform zur Sol-Gel-Analyse der Epoxid-Amin-Netzwerke eingesetzt und Aceton im Fall der Epoxidnetzwerke, die unter Verwendung eines phenolischen Vernetzers synthetisiert worden waren. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach Trocknen unter Vakuum gravimetrisch bestimmt. Zur Kontrolle des Meßergebnisses wurde auch der nach der Extraktion verbleibende Rückstand nach Trocknen unter Vakuum ausgewogen [360, 373, 432].

Uniaxiale Kompression

Für uniaxiale Kompressionsmodulmessungen wurden die Proben 30K über die Glasübergangstemperatur erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur getempert. Anschließend wurden Gewichte zwischen 50 g und 500 g in 50 g Schritten für die Messungen eingesetzt [373, 432, 440, 461, 462].

Torsionspendelanalyse

Während der Torsionspendelanalyse an einem Eigenbaugerät des Fachbereiches Physik [463] wurden die vernetzten Proben über einen breiten Temperaturbereich (27°C bis 187°C) einer Frequenz von 1Hz ausgesetzt. Dabei betrug die Heizrate 0,5 K/min [432].

Dynamisch Mechanische Analyse

Die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA der Firma Perkin Elmer) wurde bei einer Frequenz von 1 Hz und einer dynamischen Belastung von 180 mN unter Verwendung einer Heizrate von 1 K/min im Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C durchgeführt.

5.6 Untersuchung ausgewählter thermischer Eigenschaften der Netzwerke

Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur wurde mit Hilfe eines DSC-Gerätes der Firma Perkin Elmer unter Verwendung einer Heizrate von 10 K/min [52, 360, 364, 434] und mittels Thermomechanischer Analyse mittels einer TMA 7 der Firma Perkin Elmer unter Verwendung einer Heizrate von 5 K/min und einer Kraft von 100 mN (Penetration) [432] bzw. 10 mN (Expansion) [373] bestimmt.

Ausdehnungskoeffizienten

Die Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb des Glasübergangs wurden mittels einer TMA 7 der Firma Perkin Elmer unter Verwendung einer Heizrate von 5 K/min und einer Kraft von 10 mN gemessen [373].

6. Literaturverzeichnis

- [1] P. Nuhn, *Chemie der Naturstoffe*, Akademie-Verlag, Berlin 1981.
- [2] H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 1 Grundlagen Struktur-Synthese-Eigenschaften*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg 1990.
- [3] R. F. T. Stepto, *Polymer Networks Principles of their Formation, Structure and Properties*, Blackie Academic & Professional, an imprint of Thomson Science, London 1998.
- [4] G. G. Barclay, C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.* 18 (1993) 899.
- [5] W. Mormann, *Trends in Polymer Science* 3 (1995) 255.
- [6] X. J. Wang, *Prog. Polym. Sci.* 72 (1997) 735.
- [7] A. Shiota, C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 975.
- [8] C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 1607.
- [9] V. Strehmel, in H. S. Nalwa (Ed.): *Advanced Functional Molecules and Polymers*, Gordon and Breach Science Publishers, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [10] R. Zentel, *Adv. Mater.* (1989) 321.
- [11] H. Finkelmann, in A. Ciferri (Ed.): *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties*, VCH Publishers, Inc., New York 1991, 315.
- [12] G. C. L. Wong, W. H. deJeu, H. Shao, K. S. Liang, R. Zentel, *Nature* 389 (1997) 576.
- [13] A. Sirigu, *Liquid Crystals* 14 (1993) 15.
- [14] W. A. Petka, J. L. Harden, K. P. McGrath, D. Wirtz, D. A. Tirrell, *Science* 281 (1998) 389.
- [15] C. K. Riew, A. J. Kinloch, *Toughed Plastics I Science and Engineering, Vol. 233*, American Chemical Society, Washington DC 1993.
- [16] H. Ito, S. Tagawa, K. Horie, *Polymeric Materials for Microelectronic Application, Vol. 579*, American Chemical Society, Washington DC 1994.
- [17] D. Klemperer, L. H. Sperling, L. A. Utracki, *Interpenetration Polymer Networks, Vol. 239*, American Chemical Society, Washington DC 1994.
- [18] D. J. Broer, J. Lub, G. N. Mol, *Nature* 378 (1995) 467.
- [19] R. A. M. Hikmet, H. Kemperman, *Nature* 392 (1998) 476.
- [20] J. J. M. Halis, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* 376 (1995) 498.
- [21] A. J. Heeger, D. J. Heeger, J. Langan, Y. Yang, *Science* 270 (1995) 1642.
- [22] C. Arnold, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 14 (1979) 265.
- [23] J. E. E. Mark, A. Eisenberg, W.W. Graessley, L. Mandelkern, E.T. Samulski, J.L. Koenig, G.D. Wignall, *Physical Properties of Polymers*, ACS, Washington, DC 1993.
- [24] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1992.
- [25] C. May, *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, Inc. New York und Basel, 1988.
- [26] L. H. Sperling, W.V. Metanowski, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 39 (1998) 9.
- [27] K. P. Dušek, W. Prins, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* , Vol. 6 , Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1964, 1.
- [28] J. R. Herz, P. Rempp, W. Borchard, *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 26, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1978, 105.
- [29] J. E. Mark, *Adv. Polym. Sci.* , Vol. 44 , Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1982, 1.
- [30] G. S. Heinrich, E. Straube, G. Helmig, *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 85, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1988, 33.
- [31] S. M. E. Aharoni, S.F. Edwards, *Adv. Polym. Sci.* , Vol. 118 , Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994.
- [32] M. T. G. Aronhime, J.K. Gillham, *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 78, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1986, 84.
- [33] J. E. Martin, D. Adolf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 311.
- [34] K. Dušek, *Adv. Poly. Sci.*, Vol. 78, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1986, 1.
- [35] B. A. Rozenberg , *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 75, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1985, 113.
- [36] M. Fedtke, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 12 (1987) 333.

- [37] J. Mijović, S. Andrić, C. F. W. Yee, F. Bellucci, L. Nicolais, *Macromolecules* 28 (1995) 2797.
- [38] S. P. Abuin, M. P. Pellin, L. Nunez, J. S. Gandara, P. Losada, *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 533.
- [39] C. Mathieu, M. Feve, G. Seytre, G. Boiteux, *Angew. Makromol. Chem.* 206 (1993) 39.
- [40] J. P. Eloundou, M. Feve, D. Harran, J. P. Pascault, *Angew. Makromol. Chem.* 230 (1995) 13.
- [41] S. Luňák, J. Vladyka, K. Dušek, *Polymer* 19 (1978) 931.
- [42] V. I. Irzhak, B. A. Rozenberg, *Polymer Science U.S.S.R. (a translation of Vysokomol. Soedin.)* A27 (1985) 2015.
- [43] V. A. Topolkarayev, V. G. Oshmyan, V. P. Nisichenko, A. N. Zelenetskii, E. V. Prut, A. A. Berlin, N. S. Yenikolopyan, *Polymer Science U.S.S.R. (a translation of Vysokomol. Soedin.)* 21 (1979) 1663.
- [44] V. A. Topolkarayev, L. A. Zhorina, L. V. Vladimirov, A. A. Berlin, A. N. Zelenetskii, E. V. Prut, N. S. Yenikolopyan, *Polymer Science U.S.S.R. (a translation of Vysokomol. Soedin.)* A21 (1979) 1823.
- [45] J. B. Enns, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 2567.
- [46] L. C. Chan, H.N. Naé, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3307.
- [47] X. Peng, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 4685.
- [48] O. Horak, J. Havranek, J. Vladyka, *Kunststoffe* 72 (1982) 493.
- [49] S. V. Shirokov, G. I. Pashintseva, A. V. Vasil'ev, *Plast. Massy* 4 (1982) 35.
- [50] F. Z. Lohse, H. Zweifel, *Adv. Polym. Sci.* 78, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1986, 61.
- [51] J. G. Kloosterboer, *Adv. Polym. Sci.* 84, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1988, 1.
- [52] V. Strehmel, B. Strehmel, J. Trempler, *Advances in Resist Technology and Processing XI* (San Jose, California (USA)), 789 (1994).
- [53] R. S. Chandra, R.K. Soni, *Progr. Polym. Sci.* 19 (1994) 137.
- [54] N. Egger, K. Schmidt-Rohr, B. Blümich, W.-D. Domke, B. Stapp, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 289.
- [55] J. V. Crivello, *Angew. Makromol. Chem.* 240 (1996) 83.
- [56] J. V. L. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 19 (1981) 539.
- [57] H. Baumann, H.-J. Timpe, *Z. Chem.* 24 (1984) 18.
- [58] H.-J. Timpe, A.G. Rajendran, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 77.
- [59] J. V. Crivello, J.L. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 1097.
- [60] S.-B. Lee, T. Toshikazu; T. Endo, *Macromolecules* 24 (1991) 2689.
- [61] F. Castellanos, J.P.Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, J., *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 705.
- [62] S. Nakano, T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 33 (1995) 505.
- [63] E. W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 33 (1995) 247.
- [64] K. Tokumaru, Y. Kuriyama, T. Arai, I.K. Lednev, R. Akaba, H. Sakuragi, *Photochemical Processes in Organized Molecular Systems* (Yokohama), 199 (1990).
- [65] H. Baumann, D. Pfeiffer, H.-J. Timpe, U. Müller, *J. prakt. Chem.* 324 (1982) 217.
- [66] K. S. Anseth, L. M. Kline, T. A. Walker, K. J. Anderson, C. N. Bowman, *Macromolecules* 28 (1995) 2491.
- [67] R. J. J. Williams, B.A. Rozenberg, J.-P. Pascault, *Adv. Polym. Sci., Vol. 128*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1997, 95.
- [68] B. Schreiber, *Angew. Makromol. Chem.* 1 (1967) 105.
- [69] S. D. Luňák, K. Dušek, *J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed.* 53 (1975) 45.
- [70] H.-J. Booß, K.-R. Hauschild, *Angew. Makromol. Chem.* 84 (1980) 51.
- [71] R. Podgaiz, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992) 836.
- [72] R. S. Whitney, W. Burchard, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 869.
- [73] P. B. Tighzert, P. Berticat, B. Chabert, Q.-T. Pham, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 20 (1982) 417.
- [74] M.-F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, *Polymer* 33 (1992) 1187.
- [75] A. J. Attias, J. Ancella, B. Bloch, F. Lauprêtre, *Polym. Bull.* 18 (1987) 217.
- [76] A. Hale, C.W. Macosko, H.E. Bair, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 1253.
- [77] E. M. Valles, C. Macosko, *Macromolecules* 12 (1979) 521.
- [78] R. J. Morgan, E.T. Tones, *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 999.
- [79] W. Yu, E.D. von Meerwall, *Macromolecules* 23 (1990) 882.

- [80] R. Muller, E. Gerard, P. Dugand, P. Rempp, V. Gnanou, *Macromolecules* 24 (1991) 1321.
- [81] J. K. Agbenyega, G. Ellils, P.J. Hendra, W.F. Maddams, C. Passingham, H.A. Willis, J. Chalmers, *Spectrochimica Acta* 46A (1990) 197.
- [82] M.-F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, *Eur. Polym. J.* 22 (1986) 457.
- [83] M.-F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, P. Horny, J.-Y. Chenard, *Brit. Polym. J.* 20 (1988) 463.
- [84] A. Hale, C.W. Macosko, H.E. Bair, *Macromolecules* 24 (1991) 2610.
- [85] M. E. Smith, H. Ishida, *Macromolecules* 24 (1994) 2701.
- [86] P. R. Young, A.C. Chang, *16th National SAMPE Technical Conference* (Covina, California), 136 (1984).
- [87] G. A. George, P. Cole-Clarke, N.St. John, G. Friend, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 643.
- [88] M. S. Heise, G.C. Martin, J.T. Gotro, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1557.
- [89] X. Wang, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 2267.
- [90] D. B. Quiang, L.; Guoying, R.; Nuiquiong, W., *34th International SAMPE Symposium* (Covina, California), 1736 (1989).
- [91] V. G. Gasanzade, B. G. Mamedowa, I. D. Karlina, *Azerb. Khim. Zh.* (1975) 68.
- [92] V. G. Gasanzade, V. L. Daraga, B. G. Mamedowa, M. F. Bakhmanov, *Azerb. Khim. Zh.* (1975) 39.
- [93] S. Sourour, M.R. Kamal, *Thermochim. Acta* 14 (1976) 41.
- [94] J. M. Barton, *Brit. Polym. J.* 18 (1986) 37.
- [95] S. L. Simon, G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 61 (1989) 799.
- [96] Z. László-Hedvig, I.Molnár, J. Váradi, F. Tüdös, *Angew. Makromol. Chem.* 172 (1989) 37.
- [97] P. Bajaj, N.K. Jha, R.A. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* 40 (1990) 203.
- [98] G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 2453.
- [99] S. Montserrat, *J. Thermal Anal.* 37 (1991) 1751.
- [100] J. M. Kenny, A. Trivisano, *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991) 1426.
- [101] S. Montserrat, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 545.
- [102] T. H. Hsieh, A. C. Su, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 165.
- [103] K. Ohtsuka, K. Hasegawa, A. Fukuda, K. Uede, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 1543.
- [104] P. A. Oyanguren, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1361.
- [105] J. J. Imaz, A. Valea, M. Cortazar, I. Mondragon, *Eur. Polym. J.* 30 (1994) 561.
- [106] D. A. Wasylyshyn, G.P. Johari, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 35 (1997) 437.
- [107] I. Shapiro, *Int. Symp. Polym. Adv. Technol.*, 808 (1987).
- [108] D. J. Russell, *J. Liquid Chromatogr.* 11 (1988) 383.
- [109] V. Trappe, W. Richtering, W. Burchard, *J. Phys. II France* 2 (1992) 1453.
- [110] K. Grof, L. Markvičková, Č. Koňák, K. Dušek, *Polymer* 34 (1993) 2816.
- [111] L. Nicolais, A. Apicella, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 1701.
- [112] A. Y. Malkin, S.G. Kulichikhin, *Adv. Polym. Sci., Vol. 101*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1991, 217.
- [113] C. D. Wingard, C.L. Beatty, *J. Appl. Polym. Sci.* 40 (1990) 1981.
- [114] D. Harran, A. Laudouard, *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (1986) 6043.
- [115] T. H. Hou, J.Y.Z. Huang, J.A. Hinkley, *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990) 819.
- [116] D. Lairez, M. Adam, J.R. Emery, D. Durand, *Macromolecules* 25 (1992) 286.
- [117] F. G. Mussatti, C. W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.* 13 (1973) 236.
- [118] H. H. Winter, *1987* 27 (1987) 1698.
- [119] H. H. Winter, F. Chambon, *J. Rheology* 30 (1986) 367.
- [120] L. Matějka, *Polym. Bull.* 26 (1991) 109.
- [121] X. Wang, J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. J.* 47 (1993) 425.
- [122] W. X. Zukas, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 429.
- [123] J. P. Eloundou, M. Feve, J.F. Gérard, D. Harran, J.P. Pascault, *Macromolecules* 29 (1996) 6907.
- [124] M. Gordon, K.R. Roberts, *Polymer* 20 (1979) 681.
- [125] D. Adolf, J.E. Martin, *Macromolecules* 24 (1991) 6721.
- [126] H. Pingsheng, L. Chune, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 1011.
- [127] J.-P. Eloundou, J.-F. Gérard, D. Harran, J.P. Pascault, *Macromolecules* 29 (1996) 6917.

- [128] I. Alig, K.G. Häusler, W. Tänzer, S. Unger, *Acta Polymerica* 39 (1988) 269.
- [129] I. Alig, M. Fedtke, K.-G. Häusler, W. Tänzer, S. Wartewig, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 78 (1988) 54.
- [130] I. Alig, K.G. Häusler, K. Nancke, E. Domaratus, M. Fedtke, *Acta Polymerica* 40 (1989) 590.
- [131] H. Okabe, W. Takashima, S. Taki, K. Matsushige, *Jap. J. Appl. Phys., Proc. 11th Symposium on Ultrasonic Electronics* 30 (1991) 31.
- [132] M. Matsukawa, I. Nagai, T. Tanaka, H. Kondo, *11th Symposium on Ultrasonic Electronics* (Kyoto), 28 (1990).
- [133] B. Strehmel, Habilitation, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin 2000.
- [134] B. Strehmel, in H. S. Nalwa (Ed.): *Advanced Functional Molecules and Polymers*, Gordon and Breach Science Publishers, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [135] R. L. Levy, D.P. Ames, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.* 48 (1983) 116.
- [136] R. L. Levy, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 50 (1984) 124.
- [137] R. L. Levy, S.D. Schwab, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 56 (1987) 169.
- [138] L. Bokobza, E. Pajot-Augy, L. Monnerie, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, *Polym. Photochem.* 5 (1984) 191.
- [139] L. Bokobza, E. Pajot, L. Monnerie, H. Bouas-Laurent, A. Castellan, *Polymer* 22 (1981) 1309.
- [140] E. Pajot-Augy, L. Bokobza, L. Monnerie, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, *Macromolecules* 17 (1984) 1490.
- [141] S. N. Semerak, C. W. Frank, *Adv. Chem. Ser.* 203 (1983) 757.
- [142] S. N. Semerak, C.W. Frank, *Adv. Polym. Sci.* 54 (1984) 31.
- [143] N. J. Turro, in M. Gordon, W. R. Ware (Eds.): *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, 165.
- [144] R. S. Davidson, in V. Gold, D. Bethell (Eds.): *Adv. Phys. Org. Chem., Vol. 19*, Academic Press, London 1983, 1.
- [145] W. Rettig, *Angewandte Chemie* 98 (1986) 969.
- [146] W. Rettig, in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Eds.): *Modern Models of Bonding and Delocalization*, VCH-Publishers, New York, Weinheim 1988, 229.
- [147] W. Rettig, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1970.
- [148] W. Rettig, Gleiter, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4676.
- [149] K. A. Zachariasse, T. von der Haar, U. Leinhos, W. Kühnle, *J. Inf. Rec. Mats.* 21 (1994) 501.
- [150] U. Leinhos, W. Kühnle, K. Zachariasse, A., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2013.
- [151] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warmann, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 10809.
- [152] W. Rettig, R. Lapouyade, in J. R. Lakowicz (Ed.): *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 4*, Plenum Press, New York 1994, 109.
- [153] K. A. Al-Hassan, T. Azumi, *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 121.
- [154] K. A. Al-Hassan, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 33 (1995) 725.
- [155] K. A. Al-Hassan, T. Azumi, W. Rettig, *Chemical Physics Letters* 206 (1993) 25.
- [156] K. Ficht, K. Fischer, H. Hoff, C. D. Eisenbach, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 14 (1993) 515.
- [157] W. F. Jager, A. A. Volkers, D. C. Neckers, *Macromolecules* 28 (1995) 8153.
- [158] W. J. Jager, D. Kudasheva, D. C. Neckers, *Macromolecules* 29 (1996) 7351.
- [159] E. Fluhler, V. G. Burnham, L. M. Loew, *Biochemistry* 24 (1985) 5749.
- [160] L. M. Loew, L. Simpson, A. Hassner, V. Alexanian, *Journal of the American Chemical Society* 101 (1979) 1978.
- [161] H. Görner, H. Gruen, *Journal of Photochemistry* 28 (1985) 329.
- [162] P. Fromherz, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7188.
- [163] B. Strehmel, W. Rettig, *J. Biomedical Optics* 1 (1996) 98.
- [164] B. Strehmel, H. Seifert, W. Rettig, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2232.
- [165] J. G. Victor, J. M. Torkelson, *Macromolecules* 20 (1987) 2241.
- [166] W. Dang, N. H. Sung, C. S. P. Sung, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 63 (1990) 512.
- [167] C. D. Eisenbach, *Makromol. Chem.* 180 (1979) 565.
- [168] J. Saltiel, J. T. D'Agostino, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6445.
- [169] J. Saltiel, A. Waller, D. Sears, C. Garrett, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 2516.

- [170] H. Rau, in H. Dürr, M. Bouas-Laurent (Eds.): *Studies in Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [171] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam 1976.
- [172] D. R. S. Day, D.D.; Craven, K.J., *22nd International SAMPE Technical Conference*, pp. 724 (1990).
- [173] D. Lairez, J.R. Emery, D. Durand, R.A. Pethrick., *Macromolecules* 25 (1992) 7208.
- [174] R. Casalini, S. Correzi, A. Livi, G. Levita, P.A. Rolla, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 17.
- [175] T. Koike, *J. App. Polym. Sci.* 47 (1993) 387.
- [176] M. Ochi, K. Yamashita, M. Shimbo, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 2013.
- [177] F. R. Schwarzl, *Polymermechanik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1990.
- [178] K. F. Arndt, A. Schwanz, *Plaste Kautschuk* 36 (1989) 435.
- [179] L. J. Gough, I.T. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* 3 (1960) 362.
- [180] W. H. Carothers, *Chem. Rev.* 8 (1931) 353.
- [181] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 39.
- [182] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3096.
- [183] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3091.
- [184] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3083.
- [185] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 12 (1944) 125.
- [186] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 45.
- [187] D. R. Miller, C. W. Macosko, *Macromolecules* 11 (1978) 656.
- [188] D. R. Miller, C. W. Macosko, *Macromolecules* 13 (1980) 1063-.
- [189] M. Gordon, J. A. Torkington, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 1461.
- [190] P. Irvine, M. Gordon, *Macromolecules* 13 (1980) 761.
- [191] D. Durand, C.-M. Bruneau, *Polymer* 24 (1983) 592.
- [192] M. Gordon, G. N. Malcolm, D. S. Butler, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 295 (1966) 29.
- [193] D. R. Miller, C. W. Macosko, *Macromolecules* 9 (1976) 206.
- [194] P. A. Oyanguren, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1373.
- [195] K. Dušek, *Polym. Bull.* 13 (1985) 321.
- [196] K. Dušek, M. Ilavský, J. Šomvářsky, *Polym. Bull.* 18 (1987) 209.
- [197] R. J. J. Williams, C. C. Riccardi, K. Dušek, *Polym. Bull.* 17 (1987) 515.
- [198] R. J. J. Williams, C. C. Riccardi, K. Dušek, *Polym. Bull.* 25 (1991) 231.
- [199] J. Mikeš, K. Dušek, *Macromolecules* 15 (1982) 93.
- [200] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, in K. Dušek (Ed.): *Adv. Polym. Sci., Vol. 44*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1982, 103.
- [201] M. Djabourov, *Polym. Internat.* 25 (1991) 135.
- [202] J. W. Essam, D. S. Gaunt, A. J. Guttmann, *J. Phys. A: Math. Gen.* 11 (1978) 1983.
- [203] D. F. Rohr, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1210.
- [204] D. Serrano, J. Peyrelasse, C. Bonded, D. Harran, P. Monge, *J. Appl. Polym. Sci.* 39 (1990) 679.
- [205] D. Durand, C.-M. Bruneau, *Polymer* 24 (1983) 587.
- [206] A. Agrawal, D. R. Uhlmann, *Polymer* 32 (1991) 290.
- [207] L. M. Chepel, M. I. Knunyants, V. A. Topolkaev, A. N. Zelenitskii, O. B. Salamatina, E. V. Prut, *Vysokomol. Soedin. A* 26 (1984) 362.
- [208] J. W. Essam, *Repts. Progr. Phys.* 43 (1980) 833.
- [209] W.-L. Liu, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 2907.
- [210] D. J. Hourston, J. M. Lane, N. A. MacBeath, *Polymer International* 26 (1991) 17.
- [211] Gangadhara, S. Jayanthi, K. Kishore, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 791.
- [212] A. Ziabicki, *Colloid and Polym. Sci.* 252 (1974) 767.
- [213] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polym. Sci.* 44 (1982) 27.
- [214] A. S. Kenyon, L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci. Chem. Ed.* A3 (1969) 275.
- [215] M. Ilavský, L. M. Bogdanova, K. Dušek, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 22 (1984) 265.
- [216] M. Shmorhun, A. M. Jamieson, R. Simha, *Polymer* 31 (1990) 812.
- [217] Y. C. Jean, *Microchemical Journal* 42 (1990) 72.

- [218] K. Jeffrey, R. A. Pethrick, *Eur. Polym. J.* 30 (1994) 153.
- [219] G. R. Rabold, *J. Polym. Sci. A1* 7 (1969) 1203.
- [220] P. L. Kumler, R. F. Boyer, *Macromolecules* 9 (1976) 903.
- [221] P. M. Smith, P. L. Boyer, L. Kumler, *Macromolecules* 12 (1979) 61.
- [222] Törmälä, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C17* (1979) 297.
- [223] C. Noël, F. Lauprêtre, C. Friedrich, C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, *Macromolecules* 19 (1986) 201.
- [224] R. Ullman, *Materials Science and Technology, Vol. 12*, p. 357.
- [225] E. F. Oleinik, *Adv. Polym. Sci.* 80 (1986) 49.
- [226] D. Katz, A. V. Tobolsky, *Polymer* 4 (1963) 417.
- [227] J. H. Hildebrandt, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, *Regular and related Solutions*, van Nostrand-Reinhold, Princeton 1970.
- [228] C. M. Hansen, *Solvents Theory and Practice*, American Chemical Society, Washington D.C. 1973.
- [229] C. M. Hansen, in R.B. Seymour, G.A. Stahl (Eds.): *Macromolecular Solutions: Solvents Polarity Relationship*, Pergamon Press, New York 1982.
- [230] P. A. Small, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 71.
- [231] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 521.
- [232] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* 12 (1944) 412.
- [233] J. P. Queslel, F. Fontaine, L. Monnerie, *Polymer* 29 (1988) 1086.
- [234] K.-G. Häusler, K. Hummel, K.-F. Arndt, H. Bartz, *Angew. Makromol. Chem.* 187 (1991) 187.
- [235] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics, Woodbury, New York 1996.
- [236] G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan, *Polymer* 39 (1998) 3253.
- [237] S. Kojima, *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996) 218.
- [238] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry (Chs. 8, 9, 11)*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953.
- [239] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 196 (1991) 47.
- [240] N. R. Barnes, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 168 (1989) 13.
- [241] U. Caruso, R. Centore, A. Roviello, A. Sirigu, *Macromolecules* 25 (1992) 129.
- [242] M. Warner, X. J. Wang, *Macromolecules* 25 (1992) 445.
- [243] T. Tsutsui, R. Tanaka, *Polymer* 22 (1981) 117.
- [244] V. A. Topolkarayev, A.K. Pavlova, V.M. Startsev, Al.AI. Berlin, E.V. Prut, A.N. Zelenetskii, V.A. Ogarev, N.S. Yenikolopyan *Polymer Science U.S.S.R. (a translation of Vysokomol. Soedin.) A21* (1979) 327.
- [245] J. D. LeMay, F. N. Kelley, *Adv. Polym. Sci.* 78 (1986) 115.
- [246] W. W. Graessley, *Macromolecules* 8 (1975) 186.
- [247] F. Fernandez-Nograrro, A. Valea, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 257.
- [248] C. I. Vallo, P. M. Frontini, R. J. J. Williams, *Polym. Gels Networks 1* (1993) 257.
- [249] S. Yamini, R. J. Young, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 1814.
- [250] A. J. Lesser, R. S. Kody, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 35 (1997) 1611.
- [251] K. Cho, D. Lee, C. E. Park, W. Huh, *Polymer* 37 (1996) 813.
- [252] V.-T. Truong, Y. B. Truong, B. C. Ennis, *Polym. Comm.* 32 (1991) 275.
- [253] A. E. Mayr, W. D. Cook, G. H. Edward, *Polymer* 39 (1998) 3719.
- [254] A. F. Yee, M. T. Takemori, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 205.
- [255] I. Kundler, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* 16 (1995) 679.
- [256] G. R. Mitchell, W. Guo, F. J. Davis, *Polymer* 33 (1992) 68.
- [257] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 1353.
- [258] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701.
- [259] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 23 (1952) 236.
- [260] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1471.
- [261] S. Matsuoka, *Relaxation Phenomena in Polymers*, Hanser Publishers, München, Wien, New York, Barcelona 1992.
- [262] E. J. Donth, *Glasübergang, Vol. 271*, Akademie Verlag, Berlin 1981.

- [263] A. Eisenberg, in J. E. Mark, A. Eisenberg, M. L. Graessley, E. Samulski, J. L. Koenig, G. Wignall (Eds.): *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, Washington DC 1993, 61.
- [264] J. G. Victor, J. M. Torkelson, *Macromolecules* 21 (1988) 3690.
- [265] C. D. Eisenbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 680.
- [266] A. J. Stavermann, in K. Dušek (Ed.): *Adv. Polym. Sci., Vol. 44*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1982, 73.
- [267] H. M. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 669.
- [268] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 5720.
- [269] J. Bicerano, *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* C36 (1996) 161.
- [270] L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.* C3 (1969) 69.
- [271] R. Becker, *Faserforschung und Textiltechnik* 29 (1978) 361.
- [272] F.-M. Kong, C. M. Walkup, R. J. Morgan, *Epoxy Resin Chemistry 2, Vol. 221*, American Chemical Society 1983, 211.
- [273] R. J. Morgan, *Epoxy Resins and Composites I, Vol. 72* (1985), 3.
- [274] J. L. Halary, L. Monnerie, F. Lauprêtre, S. Cukierman, *Macromol. Reports A31* (1994) 927.
- [275] V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 2647.
- [276] T. G. Fox, S. Loshaek, *J. Polym. Sci.* 15 (1955) 371.
- [277] H. Batzer, F. Lohse, R. Schmid, *Angew. Makromol. Chem.* 29/30 (1973) 349.
- [278] F. Lohse, R. Schmid, *Chimia* 28 (1974) 576.
- [279] R. Schmid, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 64 (1978) 628.
- [280] U. T. Kreibich, H. Batzer, *Angew. Makromol. Chem.* 83 (1979) 57.
- [281] L. Banks, B. Ellis, *Polymer* 23 (1982) 1466.
- [282] V. Bellenger, J. Verdu, E. Morel, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 25 (1987) 1219.
- [283] V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu, J. Boye, C. Lacabanne, *Polym. Eng. & Sci.* 30 (1990) 321.
- [284] T. E. Munns, J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 2227.
- [285] T. E. Munns, J. C. Seferis, *Analytical Calorimetry* 5 (1984) 1.
- [286] A. Sabra, T. M. Lam, J. P. Pascault, M. F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, *Polymer* 28 (1987) 1030.
- [287] U. M. Vakil, G. C. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 2089.
- [288] T. Kamon, H. Furukawa, *Adv. Polym. Sci., Vol. 80*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1986, 173.
- [289] F. Rietsch, D. Daveloose, D. Froelich, *Polymer* 17 (1976) 859.
- [290] C. I. Vallo, P. M. Frontini, R. J. J. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 29 (1991) 1503.
- [291] A. DiBenedetto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* B25 (1987) 1949.
- [292] H. Stutz, K.-H. Illers, J. Mertes, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 28 (1990) 1483.
- [293] G. Lee, B. Hartmann, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 823.
- [294] F. Lee, B. Hartmann, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 1471.
- [295] E. A. DiMarzio, *J. Res. Natl. Bur. Stand.-A Phys. Chem.* 68A (1964) 611.
- [296] J. M. Charlesworth, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B26 (1987) 105.
- [297] V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu, J. Galy, Y. G. Won, J. P. Pascault, *Polymer* 30 (1989) 2013.
- [298] F. R. Dammont, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. A-2* 5 (1967) 761.
- [299] N. Shito, M. Sato, *J. Polym. Sci. C* 16 (1967) 1069.
- [300] O. Delatycki, J. C. Shaw, J. G. Williams, *J. Polym. Sci. A-2* 7 (1969) 753.
- [301] J. G. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 3433.
- [302] T. Hirai, D. E. Kline, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 3145.
- [303] T. Hirai, D. E. Kline, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 31.
- [304] G. A. Pogany, *Polymer* 11 (1970) 66.
- [305] R. G. C. Arridge, J. H. Speake, *Polymer* 13 (1972) 443.
- [306] R. A. M. Hikmet, D. J. Broer, *Polymer* 32 (1991) 1627.
- [307] Q. Lin, A. F. Yee, H.-J. Sue, J. D. Earls, R. E. Hefner Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 35 (1997) 2363.
- [308] K. Ueberreiter, G. Kanig, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 399.
- [309] P. Mason, *Polymer* 5 (1964) 625.
- [310] K. Shibayama, Y. Suzuki, *J. Polym. Sci.* 3A (1965) 2637.
- [311] K. Hasegawa, A. Fukuda, S. Tonogali, K. Uede, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 1581.

- [312] Y. G. Won, J. Galy, J. P. Pascault, *Polymer* 32 (1991) 79.
- [313] J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1901.
- [314] S. L. Kim, M. D. Skibo, J. A. Manson, R. W. Hertzberg, J. Janiszewski, *Polym. Eng. & Sci.* 18 (1978) 1093.
- [315] E. Krieger, *Kunststoffe* 79 (1989) 937.
- [316] N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, A. Kaneda, *Adv. Polym. Sci., Vol. 88*, 1.
- [317] T. Shiraishi, H. Motobe, M. Ochi, Y. Nakanishi, I. Konishi, *Polymer* 33 (1992) 2975.
- [318] T. E. Twardowski, P. H. Geil, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A30 (1993) 75.
- [319] N. Hata, J. Kumanotani, *J. Appl. Polym. Sci.* 15 (1971) 2371.
- [320] S. A. Harrison, General Mills, Inc., US Patent 3 383 360 (1968), Chem. Abstr. 69: 19997b.
- [321] E. A. Dzhavadyan, N. K. Redkina, T. I. Ponomareva, E. V. Prut, L. A. Dudina, *Polym. Bull.* 4 (1981) 479.
- [322] H.-P. Müller, R. Gipp, H. Heine, BAYER AG, EP Patent 252 358 (1988), *Chem. Abstr.* 109, 38835h (1988).
- [323] H. M. Meier, S. Kirchmeyer, H. P. Müller, A. Karbach, R. Dhein, *International Conference on Crosslinked Polymers* (Luzern, Switzerland), pp. 167 (1990).
- [324] C. K. Ober, G. G. Barclay, K. I. Papathomas, D. W. Wang, *Electron. Packag. Mater. Sci.* 5, 265 (1991).
- [325] G. G. Barclay, S. G. McNamee, C. K. Ober, K. I. Papathomas, D. W. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 30 (1992) 1845.
- [326] C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A. G. Filippov, R. S. Bauer, *Liquid Crystals* 13 (1993) 571.
- [327] C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Makromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 2307.
- [328] V. V. Tsukruk, L. L. Gur'eva, V. P. Tarasov, V. V. Shilov, L. N. Erofeev, B. A. Rozenberg, *Vysokomol. Soedin.* 32 (1991) 168.
- [329] B. A. Rozenberg, L. L. Gur'eva, *Synthesis, Characterization, and Theory of Polymeric Networks and Gels* (San Francisco, California), 147 (1992).
- [330] B. A. Rozenberg, L. L. Gur'eva, in A. I. Isayev, T. Kyu, S. Z. D. Cheng (Eds.): *Liquid-Crystalline Polymer Systems Technological Advances, Vol. 632*, American Chemical Society, Washington, DC 1996, 372.
- [331] A. Shiota, C. K. Ober, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 34 (1996) 1291.
- [332] D. J. Broer, J. Lub, G. N. Mol, *Macromolecules* 26 (1993) 1244.
- [333] S. Jahromi, J. Lub, G. N. Mol, *Polymer* 35 (1994) 622.
- [334] J. J. Mallon, P. M. Adams, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 31 (1993) 2249.
- [335] E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, in A. I. Isayev, T. Kyu, S. Z. D. Cheng (Eds.): *Liquid-Crystalline Polymer Systems Technological Advances, Vol. 632*, American Chemical Society, Washington, DC 1996, 389.
- [336] A. Serra, V. Cádiz, P.-A. Martinez, A. Mantecón, *Makromol. Chem.* 187 (1986) 19007.
- [337] E. W. Meijer, *Philips Tech. Rev.* 44 (1988) 110.
- [338] J. A. Schroeder, P. A. Madsen, R. T. Foister, *Polymer* 28 (1987) 929.
- [339] P. Delvigs, *Polymer Composites* 7 (1986) 101.
- [340] A. C. Grillet, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, *Polymer* 32 (1991) 1885.
- [341] M. F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, *Crosslinked Epoxies*, Walter de Gruyter, Berlin 1987, 131.
- [342] L. Matějka, K. Dušek, *Crosslinked Epoxies*, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1987, p. 231.
- [343] J. Zelenka, M. Ilavský, V. Špaček, Š. Štokrová, J. Klaban, K. Dušek, *Colloid Polym. Sci.* 269 (1991) 1013.
- [344] J. A. Gannon, *High performance Polymers: Their Origin and Development, Proceedings of the Symposium, presented at the 91st meeting of the American Chemical Society*, American Chemical Society, New York 1986, 488.
- [345] W. T. Hodges, T. L. S. Clair, J. R. Pratt, R. Ficklin, *SAMPE Quarterly* 17 (1985) 21.
- [346] C. H. Lau, K. A. Hodd, W. W. Wright, *Brit. Polym. J.* 18 (1986) 316.
- [347] L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 86.

- [348] M. F. Sorokin, L. G. Shode, *Zh. org. Khim.* 2 (1966) 1463.
- [349] F. B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1473.
- [350] H. Batzer, S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 585, 601, 609.
- [351] N. S. Enikolopian, *Pure Appl. Chem.* 48 (1976) 317.
- [352] V. P. Volkov, Y. S. Naidovski, B. A. Komarov, A. I. Kuzaev, B. A. Rozenberg, *Vysokomol. Soedin. A* 24 (1982) 2520.
- [353] M. A. Tovmasyan, A. N. Zelenetskii, V. V. Ivanov, G. A. Grigoryan, O. B. Salamatina, *Vysokomol. Soedin. A* 25 (1983) 862.
- [354] S. A. Zahir, S. Bantle, in R. S. Bauer (Ed.): *Epoxy Resin Chemistry II ACS Symp. Ser., Vol. 221*, American Chemical Society, Washington 1983, 245.
- [355] D. Gagnebien, P. J. Madec, E. Marechal, *Eur. Polym. J.* 21 (1985) 273.
- [356] P. Penczek, B. Szczepaniak, *Acta Polymerica* 42 (1991) 112.
- [357] A. Farkas, P. F. Strohm, *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1968) 158.
- [358] M. Fedtke, V. Strehmel, *Acta Polymerica* 40 (1989) 497.
- [359] V. Strehmel, B. Strehmel, K.-F. Arndt, G. Müller, M. Fedtke, *Angew. Makromol. Chem.* 200 (1992) 125.
- [360] V. Strehmel, H. Wetzel, B. Strehmel, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 1221.
- [361] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W.H. Freeman Company, San Francisco 1960.
- [362] G. R. Sprengling, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1190.
- [363] K. Hultzsich, W. Hesse, *Kunststoffe* 53 (1963) 166.
- [364] V. Strehmel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 35 (1997) 2653.
- [365] S. Kirchmeyer, H.-P. Müller, R. Dhein, H.-M. Meier, *Angew. Makromol. Chem.* 211 (1993) 61.
- [366] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 145.
- [367] K. Vishnumurthy, T. N. G. Row, K. Venkatesan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1997) 615.
- [368] G. W. Coates, A. R. Dunn, M. L. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3641.
- [369] G. R. Desiraju, R. Kamala, B. H. Kumari, J. A. R. P. Sarma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1984) 181.
- [370] B. Strehmel, A. M. Sarker, J. H. Malpert, V. Strehmel, H. Seifert, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1226.
- [371] H. G. O. Becker, *Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- [372] Y. Tanaka, R. S. Bauer, in C. A. May (Ed.): *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York 1988, 285.
- [373] V. Strehmel, E. Zimmermann, K.-G. Häusler, M. Fedtke, *Progr. Coll. Polym. Sci.* 90 (1992) 206.
- [374] T. Scherzer, V. Strehmel, W. Tänzer, S. Wartewig, *Progr. Coll. Polym. Sci.* 90 (1992) 202.
- [375] K. Fryauf, V. Strehmel, M. Fedtke, *Polymer* 34 (1993) 323.
- [376] K. Fryauf, V. Strehmel, M. Fedtke, *Polym. Bull.* 31 (1993) 183.
- [377] V. Strehmel, *Polymer Preprints* 35 (1994) 433.
- [378] V. Strehmel, T. Scherzer, *Eur. Polym. J.* 30 (1994) 361.
- [379] V. Strehmel, B. Strehmel, S. Habich, *Polymer Preprints* 39 (1998) 476.
- [380] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 94.
- [381] I. T. Smith, *Polymer* 2 (1961) 95-108.
- [382] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *J. Polym. Sci. A-1* 8 (1970) 1357.
- [383] I. Dobas, J. Eichler, V. Novak, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 1033.
- [384] I. Dobas, J. Eichler, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 38 (1973) 2602.
- [385] I. Dobas, J. Eichler, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 38 (1973) 3279.
- [386] J. Eichler, I. Dobas, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38 (1973) 3461.
- [387] I. Dobas, J. Eichler, J. Klaban, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 40 (1975) 2989.
- [388] C. A. Arutjunjan, A. O. Tonjan, S. P. Dawtjan, B. A. Rozenberg, N. S. Enikolopjan, *Vysokomol. Soedin. A17* (1975) 1647.
- [389] I. Dobas, J. Eichler, *Faserforsch. Textiltechn.* 28 (1977) 589.

- [390] L. V. Vladimirov, S. A. Armeschenko, V. V. Ivanov, A. N. Zelenetskii, E. F. Oleinik, O. B. Salamatina, *Vysokomol. Soedin. A22* (1980) 225.
- [391] J. Charlesworth, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 621.
- [392] M.-F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 4011.
- [393] P. Johncock, L. Porecha, G. F. Tudgey, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23 (1985) 291.
- [394] M.-F. Grenier-Loustalot, F. Cazaux, J. Berecoechea, P. Grenier, *Eur. Polym. J.* 23 (1986) 757.
- [395] V. Špaček, J. Pouchly, J. Biros, *Eur. Polym. J.* 23 (1987) 377.
- [396] J. M. Charlesworth, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 25 (1987) 731.
- [397] G. J. Buist, A. J. Hagger, J. R. Jones, J. M. Barton, W. W. Wright, *Polym. Commun.* 29 (1988) 5.
- [398] M. F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, P. Horny, J.-Y. Chenard, *Brit. Polym. J.* 20 (1988) 463.
- [399] P. Johncock, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 27 (1989) 647.
- [400] G. J. Buist, A. J. Hagger, J. R. Howlin, J. R. Jones, M. J. Parker, J. M. Barton, W. W. Wright, *Polym. Commun.* 31 (1990) 265.
- [401] A. S. Kalinkin, L. G. Netschimailo, V. A. Lipskaja, A. E. Batog, *Zh. Prikl. Khim.* 63 (1990) 411.
- [402] D. Vechere, H. Sautereau, J. P. Pascault, *Macromolecules* 23 (1990) 725.
- [403] G. J. Buist, J. M. Barton, B. J. Howlin, J. R. Jones, M. J. Parker, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 213.
- [404] K. C. Cole, *Macromolecules* 24 (1991) 3093.
- [405] J. Mijović, A. Fishbain, J. Wijaya, *Macromolecules* 25 (1992) 979.
- [406] J. Mijović, J. Wijaya, *Macromolecules* 27 (1994) 7589.
- [407] J. Mijović, S. Andjelić, *Macromolecules* 28 (1995) 2787.
- [408] S. Paz-Abuin, M. P. Pellin, M. Paz-Pazos, A. Lopez-Quintela, *Polymer* 38 (1997) 3795.
- [409] H. J. Flammersheim, *Thermochim. Acta* 310 (1998) 153.
- [410] I. I. Mutin, P. P. Kushch, B. A. Komarov, K. A. Arutyunyan, Y. N. Smirnov, S. P. Davtyan, B. A. Rozenberg, *Vysokomol. Soedin. A22* (1980) 1828.
- [411] M. F. Sorokin, L. G. Shode, R. B. Mirenski, N. A. Novikov, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 30 (1987) 92.
- [412] S. Habich, Diplomarbeit, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, Merseburg 1992.
- [413] V. Strehmel, B. Strehmel, S. Habich, *Publikation in Vorbereitung*.
- [414] B. Strehmel, M. Younes, V. Strehmel, S. Wartewig, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 90 (1992) 83.
- [415] M. Younes, S. Wartewig, D. Lellingner, B. Strehmel, V. Strehmel, *Polymer* 35 (1994) 5269.
- [416] K. Stoll, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, Merseburg 1990.
- [417] V. Strehmel, K. Fryauf, C. Sommer, K.-F. Arndt, M. Fedtke, *Angew. Makromol. Chem.* 196 (1992) 195.
- [418] B. Strehmel, V. Strehmel, M. Younes, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 37 (1999) 1367.
- [419] B. Strehmel, V. Strehmel, H.-J. Timpe, K. Urban, *Eur. Polym. J.* 28 (1992) 525.
- [420] N. Tyutyulkow, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes - Structure and Properties*, St Kliment Ohridski University Press, Sofia 1991.
- [421] V. Strehmel, C. W. Frank, *Polymer Preprints* 36 (1995) 477.
- [422] T. Nishikubo, T. Shimokava, T. Hirano, A. Shina, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 27 (1989) 2519.
- [423] M. F. Grenier-Loustalot, F. Cazaux, J. Berecoechea, P. Grenier, *Eur. Polym. J.* 22 (1986) 471.
- [424] U. Sulser, J. Widmer, *Helv. Chem. Acta* 60 (1977) 1676.
- [425] S. Berger, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, Merseburg 1991.
- [426] L. Matějka, K. Dušek, *Macromolecules* 22 (1989) 2902.
- [427] L. Matějka, K. Dušek, *Macromolecules* 22 (1989) 2911.
- [428] A. J. Attias, J. Ancelle, B. Bloch, F. Lauprêtre, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 28 (1990) 1661.
- [429] S. Podzimek, I. Dobas, S. Svestka, J. Eichler, M. Kubin, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 791.
- [430] P. Johncock, G. F. Tudgey, A. V. Cunliffe, R. K. Morrell, *Polymer* 32 (1991) 323.
- [431] B. Costes, D. Reyx, N. Platzer, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 349.
- [432] V. Strehmel, K. Deltschewa, K.-G. Häusler, K. Schröter, *Angew. Makromol. Chem.* 220 (1994) 99.
- [433] T. Scherzer, V. Strehmel, W. Tänzer, S. Wartewig, *8th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*, SPIE Vol. 1575 (1991) 387.

- [434] V. Strehmel, B. Strehmel, *Thin Solid Films* 284-285 (1996) 317.
- [435] H. Dannenberg, *Soc. Plast. Eng. Trans.* 3 (1963) 78.
- [436] R. F. Goddu, D. A. Delker, *Anal. Chem.* 30 (1958) 2013.
- [437] L. G. Weyer, *Appl. Spectrosc. Rev.* 21 (1985) 1.
- [438] K. Whetsel, W. E. Roberson, M. W. Krell, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1594.
- [439] K. B. Whetsel, W. E. Roberson, M. W. Krell, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1598.
- [440] E. Zimmermann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Merseburg 1991.
- [441] E. Heitz, *Gummi Fasern Kunststoffe* 43 (1990) 305.
- [442] G. W. Ehrenstein, *Gummi, Fasern, Kunststoffe* 44 (1991) 242.
- [443] T. Scherzer, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 1993.
- [444] A. Shiota, C. K. Ober, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 36 (1998) 31.
- [445] K. Ichimura, M. Kidowaki, H. Akiyama, K. Kudo, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 545.
- [446] L. Mandelkern, in J. E. Mark, A. Eisenberg, W. W. Graessley, L. Mandelkern, E. T. Samulski, J. L. Koenig, G. D. Wignall (Eds.): *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC 1993, 145.
- [447] J. E. Lastovica, US Patent 3 142 688 (1964), *Chem. Abstr.* 61: 8278e (1964).
- [448] M. Fedtke, H.-J. Timpe, B. Strehmel, V. Strehmel, S. Berger, A. H. Gamil, K. Nitsche, J. Schillgalies, DE Patent 3 932 352, Deutschland (1990).
- [449] H.-J. Timpe, M. Fedtke, B. Strehmel, V. Strehmel, G. Al Hakimi, S. Berger, K. Dathe, J. Schillgalies, DD Patent 298 509 (1992).
- [450] H. P. Müller, R. Gipp, H. Heine, Bayer AG, DE Patent 3 622 610 (1990), *Chem. Abstr.* 109, 38835 (1988).
- [451] S. Hachiva, EP Patent 348 873, (1990), *Chem. Abstr.* 113, 50390z (1990).
- [452] M. Fedtke, H.-J. Timpe, V. Strehmel, B. Strehmel, B. Killisch, R. Mahlow, K. Dathe, J. Schillgalies, DD Patent 298 648 (1992), *Chem. Abstr.* 117, 49878 (1992).
- [453] W. Eberhard, *Chem. Ber.* 27 (1894) 1804.
- [454] H. P. Müller, R. Gipp, DE Patent 3622611; *Chem. Abstr.* 108, 131303x (1987)
- [455] H. R. Snyder, R. G. Handrick, L. A. Brooks, *Org. Synth. Coll., Vol. 3* 1955, 471.
- [456] H. Jahn, *Plaste und Kautschuk* 6 (1959) 585.
- [457] A. J. Durbetaki, *Anal. Chem.* 30 (1958) 2024.
- [458] K.-F. Arndt, C. Janitschke, A. Schwanz, *Plaste Kautschuk* 37 (1990) 13.
- [459] M. Vogel, Dissertation, Freiburg, B. 1991.
- [460] I. Alig, D. Lellinger, G. P. Johari, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 30 (1992) 791.
- [461] K.-G. Häusler, H. Hube, *Plaste Kautschuk* 27 (1980) 78.
- [462] K.-G. Häusler, W. Tänzer, A. Kunze, *Acta Polym.* 42 (1991) 565.
- [463] K. Schröter, H. Tanneberger, *Exp. Techn. Phys.* 35 (1987) 51.

Anhang

Strukturen und Namen flüssigkristalliner Phenylbenzoate

Struktur	Name
	4-(2-Hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))-propoxyphenyl-4'-propoxybenzoat
	4-Propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-methoxyphenoxy))propoxybenzoat
	1,4-Bis-(2-hydroxy-3-((4-propoxy)benzoyloxy))-4-phenylene)-propoxybutan
	1,4-Bis-(2-hydroxy-3-(4-propoxy)phenylene)oxy-(4-carbonylphenoxy)propoxybutan
	4-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)-carbonyloxy-4-phenyleneoxy)-propoxyphenyl-4'-(2-hydroxy-3-(4-propoxyphenylene)carbonyloxy-4-phenyleneoxy)propoxyphenylbenzoat

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich für die gewährte Förderung und finanzielle Unterstützung bedanken. Hierbei gilt mein Dank:

- dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* (Finanzierung des Forschungsaufenthaltes an der Stanford University, USA)
- der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Habitationsstipendium)
- der *Fachgruppe Makromolekulare Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker* (finanzielle Unterstützung bei Tagungsbesuchen)
- dem *Bundesland Sachsen-Anhalt* (Stipendium)

Mein besonderer Dank gilt weiterhin den Hochschullehrern des Institutes für Technische und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Mein persönlicher Dank gilt Herrn Prof. Fedtke, der mich über viele Jahre meiner wissenschaftlichen Laufbahn begleitet hat und mir die Möglichkeit eingeräumt hat, diese Arbeit fertigzustellen. Frau Prof. Sandner danke ich sehr herzlich für die stets gern gewährten kritischen Diskussionen und ihr persönliches Engagement. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Müller für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Polymercharakterisierung.

Außerdem danke ich allen Wissenschaftlern, Studenten und technischen Assistentinnen ganz herzlich, die mir bei der Durchführung zahlreicher Experimente hilfreich zur Seite gestanden haben oder mir durch ihre Diskussionen behilflich waren. Mein besonderer Dank gilt Frau B. Wetterau, Frau B. Kunth, Frau U. Altmann und Frau K. Nowak.

Mein persönlicher Dank gebührt auch meiner Familie, meinem Gatten, Dr. Bernd Strehmel, und meinen Töchtern, Nadine und Christine, die mich - jeder auf seine Weise - zur Fertigstellung der vorliegenden Schrift ermunterten.

Lebenslauf

Persönliches

28.1.1959 in Lutherstadt Wittenberg geboren

verheiratet mit Dr. Bernd Strehmel, 2 Kinder

Fremdsprachen: Englisch, Russisch

Mitgliedschaft in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der American Chemical Society

Bildung und berufliche Entwicklung

- 1977 Abitur an der Erweiterten Oberschule Jessen
- 1977-1981 Chemiestudium an der Technischen Hochschule Merseburg
- 1981-1985 Forschungsstudium an der Technischen Hochschule Merseburg
- 1982 Diplom an der Technischen Hochschule Merseburg
 “Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion zwischen Imidazolen und
 Epoxidverbindungen”
- 1982-1984 Testatassistentin im Praktikum “Organische und Anorganische Synthesechemie”
- 1985 Promotion zum Dr. rer. nat. an der Technischen Hochschule Merseburg
 "Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion zwischen
 Imidazolverbindungen und Glycidethern"
- 1985-1987 Entwicklungsingenieur in den Leuna-Werken
- 1987-1989 Wissenschaftliche Assistentin an der Technischen Hochschule Merseburg
- 1989-1993 Oberassistentin an der Technischen Hochschule Merseburg
- 1993-1993 Habitationsstipendium der DFG an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 1993 “English Language Summer School” an der Oxford Brookes University
- 1993-1994 Stipendiatin des DAAD an der Stanford University, USA
- 1994-1996 Habitationsstipendium der DFG an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 1997-1999 Stipendium des Landes Sachsen Anhalt an der Martin-Luther-Universität
 Halle-Wittenberg

Publikationen: 2 Buchkapitel (davon 1 im Druck und 1 eingereicht)
 24 erschienene Artikel in Fachzeitschriften und 1 Artikel im Druck
 4 Patente

Ich erkläre wahrheitsgemäß, daß ich die Habilitationsschrift zum Thema

Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien

selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle, 24. 3. 1999

Dr. Veronika Strehmel