



Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Masterarbeit



Thermische Aktivierung von Vitrimeren
durch thermisch-latente Katalysatoren

Matthias Udo Kriehuber, BSc

November 2022



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 20.11.2022

Unterschrift Verfasser/in
Matthias Udo Kriehuber

Danksagungen

Die Forschung für diese Masterarbeit erfolgte unter Betreuung von Priv.-Doz. Dr. Sandra Schlögl an der Polymer Competence Center Leoben GmbH.

Die Forschungsarbeit wurde im Rahmen des COMET-Modulprojekts „Chemitecture“ (Projekt-Nr.: 21647048) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Österreich) im Rahmen des COMET-Programms des Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort mit Beiträgen der Montanuniversität Leoben (Department Polymer Engineering and Science) durchgeführt. Das PCCL wird vom Bund sowie den Ländern Steiermark, Oberösterreich und Niederösterreich finanziert.

Zunächst möchte ich meinem Mentor dieser Arbeit: David Reisinger, Msc, für all seine Unterstützung sowie den fachspezifischen Gesprächen im Rahmen der Forschung dieser Masterarbeit danken. Ohne seinen Rat, sein Wissen und seine Zielstrebigkeit in Konversationen hätte ich diese Diplomarbeit nicht in diesem Ausmaß fertigstellen können.

Außerdem gilt mein tiefster Dank Frau Priv.-Doz. Dr. Sandra Schlögl für die Möglichkeit, in ihrer Forschungsgruppe zu arbeiten sowie für all die Gespräche und Ratschläge, welche ich im Rahmen der Forschung und Meetings von Ihr erhalten habe.

Darüber hinaus möchte ich mich bei all den hilfsbereiten Kollegen und Mitarbeitern des PCCL und der Montanuniversität Leoben, mit denen ich während meiner Forschungszeit zusammenarbeiten durfte, bedanken.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während meines Studiums, insbesondere, meiner Mutter Sabine Kriehuber, meinem Vater DI Udo Mayer, meiner Großmutter Elisabeth Kriehuber, meiner Nonna Helga Mayer und meinem besten Freund Thomas Neßhold.

Kurzzusammenfassung

Die Forschung zu chemisch induzierten selbstheilenden Materialien hat in den letzten Jahren aufgrund der umweltfreundlichen Möglichkeit der Abfallreduzierung und der erhöhten Langlebigkeit zukünftiger polymerbasierter Produkte zunehmend an Aufmerksamkeit gewonnen. Vitrimere sind herausragende intrinsisch heilbare Polymere, die in der Lage sind, thermoaktivierte, dynamisch assoziative Austauschreaktionen einzugehen. Oberhalb der Topologie-Gefrierübergangstemperatur (T_V) werden die Austauschreaktionen signifikant schnell. Das polymere Netzwerk hat dadurch die Fähigkeit, vergleichbar wie eine viskoelastische Flüssigkeit zu fließen, obwohl es sich immer noch in einem vernetzten Zustand befindet. Vitrimere, die auf einen dynamischen Austausch von Hydroxylgruppen und Esterbindungen beruhen, benötigen die Zugabe eines Umesterungskatalysators, um einen Bindungsaustausch im kovalent verbundenen dreidimensionalen vitrimeren Netzwerk bei einer Temperatur größer als T_V zu ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte thermolatente Basen (Thermo Base Generators, TBGs) als eine neue Generation von Umesterungskatalysatoren synthetisiert. Es wurde eine Reihe von quartären Ammoniumsalzen (QAS) hergestellt und die thermisch ausgelöste Freisetzung der Base mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), Emissionsgasthermoanalyse (EGA), NMR-Spektroskopie und Basizitätstests untersucht. Die Salzbildung erfolgte in Gegenwart von Carboxylaten von schwachen Carbonsäuren. Nach Erreichen einer definierten Aktivierungstemperatur für den TBG (T_{TBG}) bei einer definierten Aktivierungszeit (t_{TBG}) findet eine Decarboxylierung der gebundenen Säure statt. Aufgrund dieser Decarboxylierung zerfällt die Säure in niedermolekulare Produkte und die Base wird kontrolliert freigesetzt. Durch die Erhöhung der Basizität im Netzwerk kann eine Umesterung bei Temperaturen über T_V stattfinden. Die synthetisierten TBGs wurden in verschiedenen Netzwerken, wie Thiol-Epoxy und Thiol-En inkorporiert. Die Eigenschaften der Netzwerke wurden vor und nach der gezielten thermischen Aktivierung der Base miteinander verglichen. Aus den Ergebnissen der Spannungsrelaxationsversuche kann geschlossen werden, dass die Austauschreaktionen durch die thermisch gesteuerte Freisetzung der Base aktiviert werden. Aufgrund ihrer verbesserten Langlebigkeit gibt es ein breites Anwendungsfeld für zukünftige polymerbasierte Produkte, die von den Fähigkeiten der selbstheilenden Materialeigenschaften dieser thermisch aktivierbaren Vitrimere profitieren werden, darunter Automobil-, Eisenbahn- oder Flugzeugindustrie.

Abstract

The research on chemically induced self-healing materials has gained increased attention over the past years, due to the environmentally friendly possibilities of waste reduction and enhanced longevity of future polymer-based products. Vitrimers are prominent intrinsically healable polymers, which are capable of undergoing thermo-activated dynamic associative exchange reactions. Above the topology freezing transition temperature (T_v), the exchange reactions become significantly rapid, and the polymeric material has the ability to flow comparable to a viscoelastic liquid, although it is still in a crosslinked state. Vitrimers relying on dynamic hydroxyl ester links, require the addition of a transesterification catalyst to facilitate fast bond exchange reactions above T_v . In the current study, selected thermo-base generators (TBGs) were synthesized as a new generation of transesterification catalysts. A series of quaternary ammonium salts (QAS) were prepared, and the thermally triggered release of the base was studied in detail by employing thermogravimetric-analysis (TGA), evolved gas analysis (EGA), NMR spectroscopy and basicity tests. The salt formation proceeded in the presence of carboxylates from weak carboxylic acids. After the surpassing of a specific activation temperature of the TBG (T_{TBG}) and an activation time (t_{TBG}), the decarboxylation of the carboxylic acid takes place. Due to this thermally induced decomposition, the acid forms cleavage products and cannot further stabilize the base, which triggers a base release and an accompanied rise in basicity. Due to this increase, rapid transesterification at temperatures above T_v can be observed. The synthesized TBGs were incorporated in selected networks such as thiol-epoxy and thiol-ene. The network properties were studied prior to and after the thermally controlled release of the base. Stress relaxation experiments revealed that exchange reactions are efficiently activated by the thermal release of the base. Testing. Due to their enhanced longevity, there is a broad field of applications (e.g., automotive, train or aircraft industry) for future polymer-based products, which would benefit from the abilities of the self-healing material properties of these thermally activated vitrimers.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	4
2.1. Klassifizierung von Polymeren.....	4
2.2. Vitrimere.....	5
2.3. Umesterungsreaktionen in Vitrimeren.....	6
2.4. Dynamische Polymernetzwerke.....	7
2.4.1. Thiol-Epoxy Vitrimersysteme.....	7
2.4.2. Thiol-En Vitrimersysteme.....	9
2.5. Katalysatoren für die Austauschreaktionen bei Vitrimeren.....	12
2.6. Thermisch-latente Katalysatoren.....	12
3. Ergebnisse und Diskussion.....	15
3.1. Thermisch-latente Katalysatoren.....	15
3.1.1. Synthese der thermisch-latenten Katalysatoren.....	17
3.1.2. Thermische Stabilität.....	17
3.1.3. Absorptionseigenschaften.....	28
3.1.4. Basizitätseigenschaften der thermolatenten Katalysatoren.....	29
3.2. Thiol-Epoxy Vitrimersystem.....	31
3.2.1. DSC Messungen an Thiol-Epoxy Vitrimersystemen.....	34
3.2.2. Spannungsrelaxationsversuche des Thiol-Epoxy Vitrimersystems.....	34
3.2.3. Untersuchungen der Morphologie der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme.....	38
3.2.4. Ortsaufgelöste Spaltung der thermolatenten Base und lokale Umformung mit Thiol-Epoxy Vitrimersystem.....	38
3.2.5. Bestimmung der thermisch aktivierten Heilbarkeit der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme.....	40
3.3. Thiol-En Vitrimersysteme.....	43
3.3.1. DSC Messungen an Thiol-En Vitrimersystemen.....	46

3.3.2.	Spannungsrelaxationsversuche des Thiol-En Vitrimersystems.....	47
3.3.3.	(Photo)-rheologische Untersuchungen des Thiol-En Vitrimersystems.....	51
3.3.4.	Untersuchungen der Morphologie der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme.....	53
3.3.5.	Ortsaufgelöste Spaltung der thermolatenten Base und lokale Umformung mit Thiol-En Vitrimersystem.....	55
3.3.6.	Thiol-En-3K Vitrimersystem.....	56
4.	Zusammenfassung.....	60
5.	Ausblick	63
6.	Experimentelles.....	64
6.1.	Synthesen der thermolatenten Katalysatoren.....	64
6.1.1.	Synthese von TBD-CA, TBD-OS und DBU-CA.....	64
6.1.2.	Synthese von TBD-MA und TBD-OX	65
6.2.	Charakterisierung der thermolatenten Katalysatoren.....	67
6.2.1.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	67
6.2.2.	Thermogravimetrischer Analyse (TGA)	67
6.2.3.	Emissionsgasthermoanalyse (EGA)	67
6.2.4.	UV-Vis Spektroskopie	67
6.2.5.	Basizitätseigenschaften der thermolatenten Katalysatoren	67
6.3.	Probenherstellung von Thiol-Epoxy Vitrimersystemen.....	69
6.4.	Probenherstellung von Thiol-En Vitrimersystemen	69
6.5.	Probenherstellung von Thiol-En-3K Vitrimersystemen.....	70
6.6.	Untersuchung des ausgehärteten Netzwerkes	71
6.6.1.	ATR-FTIR Spektroskopie	71
6.6.2.	TGA	71
6.6.3.	Gleichgewichtsquellungen	71
6.6.4.	Spannungsrelaxationsversuche.....	72
6.6.5.	Morphologieuntersuchungen mittels optischer Lichtmikroskopie	72

6.6.6.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	73
6.6.7.	Umformversuche.....	73
6.6.8.	Zugversuche	74
6.6.9.	Thermische Heilung und Bestimmung der Heilungseffizienz	74
6.6.10.	Rheologische Untersuchung.....	76
6.6.11.	Photorheologische Untersuchungen.....	77
6.6.12.	3D Druck über digitale Bildverarbeitung	77
	Abbildungsverzeichnis.....	78
	Tabellenverzeichnis	81
	Appendix:	82
	NMR-Daten von TBD-CA.....	82
	NMR-Daten von TBD-MA	83
	NMR-Daten von TBD-OS.....	84
	NMR-Daten von TBD-OX	85
	NMR-Daten von DBU-CA	86
	EGA-Daten von der Carbonsäure MA.....	87
	EGA-Daten von der Carbonsäure OS.....	87
	EGA-Daten von der Carbonsäure OX.....	88
	EGA-Daten von der Base DBU	88
	EGA-Daten von TBD-MA.....	89
	EGA-Daten von TBD-OS.....	89
	EGA-Daten von TBD-OX.....	90
	EGA-Daten von DBU-CA	90
	DSC-Daten des Thiol-Epoxy Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA.....	91
	DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA	91
	DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA.....	92

DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 5,0 mol% TBD-OS	92
DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX.....	93
DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA.....	93
ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA.....	94
ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 5,0 mol% TBD-OS	95
ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX.....	96
ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA	97
Rheologische Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA	98
Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA	99
Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 5,0 mol% TBD-OS.....	100
Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX	101
Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA	102
Literaturverzeichnis.....	103

1. Einleitung

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts existiert ein stetig wachsendes Bedürfnis in Bezug auf einen nachhaltigen Umgang mit der Natur in der Gesellschaft. Weltweit ist eine Tendenz des ressourcenschonenden und energieeffizienten Umgangs mit verschiedensten Gütern zu beobachten. Dieser Trend des „sustainable thinking“ prägt auch die heutige Zielsetzung von Unternehmen, Normen zum Erhalt von Zertifizierungen oder Gesetze wie die CO₂ Steuer müssen eingehalten und in der Unternehmensführung berücksichtigt werden. Weiters ist für viele Kunden ein „green thinking“ der Auftragsfirma eine Voraussetzung für eine Kooperation mit dieser. Aus diesen Gründen wandelt sich auch die Kunststoffindustrie in deren Wesen und Wirken in Bezug auf eine nachhaltige Produktion. Die Kunststoffindustrie versucht kontinuierlich neue umweltfreundliche und schonende Konzepte zu entwickeln, die ein Hauptaugenmerk auf die Nachhaltigkeit setzen. In diesen Gedanken der Nachhaltigkeit werden ebenfalls im Bereich der Polymerchemie verschiedenste Forschungen zur Entwicklung neuer Polymere und Konzepte verfolgt

Im Jahr 2011 gelang Leibler¹ ein Durchbruch seiner neu entdeckten Polymerklassen, der Vitrimere. Als solche werden dreidimensional kovalent vernetzte Polymere bezeichnet, welche die Eigenschaft aufweisen, nach Überschreiten der Topologie-Gefrierübergangstemperatur (T_V), im festen Zustand Austauschreaktionen durchzuführen. Diese dynamischen Austauschreaktionen bewirken eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften und Netzwerke beginnen ähnlich einer viskosen Flüssigkeit zu fließen. Durch dieses Fließen im Material können interne Spannungen abgebaut, das Bauteil umgeformt, oder Risse durch thermoaktivierte Heilung wieder verschlossen werden.²

Die für diese Polymerklasse einzigartigen Eigenschaften machen sie für verschiedenste Industrien wie Automobil, Bahn oder Flugzeugindustrie für praktische Anwendungen interessant.³ Insbesondere in den Bereichen in welchen Duromeren ihren Einsatz finden sollen diese durch vitrimere Polymersystem ausgetauscht werden. Dies kommt daher, dass Duromere zwar in sehr vielen Bereichen aufgrund ihrer Vorteile Anwendung finden. Diese sind eine Dimensionsstabilität, mechanische Festigkeit oder Formstabilität auch bei hohen Temperaturen. Jedoch weisen Duromere ebenfalls signifikante Nachteile auf. Diese sind eine einmalige Formgebung, keine Möglichkeit der Reparatur beschädigter Bauteile, und die

fehlende Möglichkeit der Schweißbarkeit, Formbarkeit und Recyclingfähigkeit.^{4,5} Die zuvor beschriebenen vitrimeren Polymersysteme weisen all die Vorteile der Duromere auf, aber keinen ihrer Nachteile und können in Zukunft als Energie und Rohstoffschonender Ersatz verwendet werden. Vitrimere beruhen auf unterschiedlichen Austauschreaktionen von funktionellen Gruppen. In der vorliegenden Arbeit wurden Vitrimere untersucht, die bei erhöhter Temperatur Umesterungsreaktionen eingehen. Bei diesen Umesterungsreaktionen müssen in der dreidimensional kovalent vernetzten Polymermatrix Hydroxylgruppen und Esterbindungen vorliegen.^{1,6,7,8,9} Typische Beispiele für Polymermatrizes welche durch Wahl der Monomere und/oder den Aushärtungsreaktionen solche Gruppen für eine Umesterung aufweisen können sind Thiol-Epoxy, Thiol-En, Epoxy-Carbonsäure oder Epoxy-Anhydrid Systeme.¹⁰ Bei den thermisch aktivierten Austauschreaktionen kommt es zu einer Neuordnung der zu diesem Zeitpunkt bestehenden Vernetzungspunkte. Um Austauschreaktionen in vitrimeren Polymermatrizes zu initiieren, müssen spezielle Katalysatoren in diesen eingebunden sein und die T_V überschritten werden.^{1,6,7,8,9} Erstes Kriterium um eine Austauschreaktion zu aktivieren ist die Präsenz von Katalysatoren. Diese Katalysatoren können Brønsted Säuren, Brønsted Basen oder Lewis Säuren sein.¹¹ Zweites Kriterium, die T_V , klassifiziert jene Temperatur ab deren Überschreiten es zu den beschriebenen Austauschreaktionen des vitrimeren Polymers kommt. Nach dem Überschreiten dieser Temperatur zeigt das Polymer trotz des fest-vernetzten Zustandes ein viskoelastisches Fließen, welches markant für Thermoplaste, aber nicht bei anderen vernetzten Kunststoffen wie Elastomere oder Duromere auftreten kann.^{1,6,7,8,9} Der große Nachteil der Vitrimere ist hierbei, dass ab Überschreiten dieser Temperatur zwar Austauschreaktionen stattfinden, es jedoch bei groß dimensionierten Bauteilen dadurch unter Belastung zu einem rapiden Versagen, aufgrund des viskosen Fließens kommen kann.^{10,12} Aufgrund des geplanten Einsatzbereiches, insbesondere im Hinblick darauf, Duromere ersetzen zu können, treten Temperaturen im Gebrauch ein, welche zu einem Überschreiten von T_V führen können. Da dies zu einem Versagen des Bauteils führen würde und dies unvereinbar mit dem Ziel ist Duromere in Zukunft ersetzen zu können, müssen Konzepte entwickelt werden, welche ein gezieltes Aktivieren des Vitrimers bei Temperaturen größer als T_V ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit sollte daher ein Katalysator entwickelt werden, der auch nach Überschreiten von T_V nur dann eine Austauschreaktion initiiert, wenn dieser zuvor durch einen äußeren Stimulus gezielt aktiviert wurde.¹¹ Die Wahl für den Stimulus

fiel hierbei auf eine thermische Aktivierung ($T > T_V$). Eine Base sollte erst dann ihre Wirkung in einer vitrimeren Polymermatrix zeigen, wenn diese über eine Temperatur, weit über T_V , gebracht wurde. Als Ausgangskatalysatoren wurden starke Aminbasen wie 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) gewählt.^{13,14,15} Diese Basen wurden anschließend in Gegenwart von Carboxylaten schwacher Carbonsäuren in quartäre Ammoniumsalze (QAS) überführt, welche eine deutlich geringere Basizität aufwiesen als die ursprüngliche Aminbase.^{10,13,14,15} Durch diese Verringerung der Basizität erfolgen auch nach Überschreiten von T_V keine Umesterungsreaktionen in der Polymermatrix. Die gebildeten Salze sind jedoch bei höheren Temperaturen ($T > T_V$) thermisch instabil und setzen die Base gezielt frei und werden daher als thermisch-latente Katalysatoren (Thermo Base Generator, TBG) bezeichnet. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Austauschreaktionen durch die Freisetzung der Base aktiviert werden, die zu einem raschen Abbau von Spannungen im Netzwerk führen. Darüber hinaus ermöglichen die neu entwickelten thermisch-latenten Katalysatoren eine orts aufgelöste Verformbarkeit und können zukünftig eine lokale Schweißbarkeit und Behebung von Defekten in polymeren Bauteilen ermöglichen. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt in Hinblick auf die Nutzung von Vitrimeren in technischen Anwendungen dar.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Klassifizierung von Polymeren

Polymere können grundlegend in zwei verschiedene Klassen unterteilt werden, den kovalent unvernetzten und kovalent vernetzten Polymeren. Kovalent unvernetzte Polymere werden auch als Thermoplaste bezeichnet und werden weiter in amorphe und teilkristalline Kunststoffe gegliedert.^{12,16} Dabei kennzeichnet der Grad der Kristallisation die Dichte der einzelnen Polymerketten zueinander sowie den Ordnungsgrad innerhalb der Polymerstruktur.¹⁷ Die Dichte dieser Polymerketten wird hierbei durch die Größe der Seitengruppen, Linearität des Aufbaues, sowie Art und Größe der Verzweigungen beeinflusst.^{18,19} Teilkristalline Kunststoffe weisen drei Übergangstemperaturen auf. Diese sind: die Glasübergangstemperatur (T_G), die Schmelztemperatur (T_m) und Zersetzungstemperatur (T_z).^{12,17} T_G kennzeichnet jenen Zustand des Polymers, bei dem nach überschreiten eines thermischen Übergangsbereich eine Abnahme der Zugfestigkeit stattfindet. Diese Abnahme der Zugfestigkeit ist jedoch aufgrund der Ordnung innerhalb des Polymers nur äußerst gering.^{17,18} Weiters ist für teilkristalline Thermoplaste der Schmelzpunkt, welcher bei keiner anderen Polymerklasse auftritt, markant. Ab dem Überschreiten einer für das Material spezifischen Temperatur ist dieses schmelzbar.¹² Eine weitere kontinuierliche Erwärmung nach Überschreiten von T_m führt zum Erreichen von T_z . Teilkristalline Thermoplaste haben einen breiten Anwendungsbereich bei Temperaturen unter der Schmelztemperatur. Typische Vertreter dieser Polymerklasse sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Polyethylenterephthalat (PET).^{12,16,18} Im Gegensatz zu teilkristallinen Polymeren weisen amorphe Kunststoffe einen weitaus geringeren Ordnungsgrad sowie eine geringere Dichte der Polymerketten zueinander auf.¹⁷ Durch diesen ungeordneten Zustand der Ketten kommt es im Polymersystem zur Bildung von Verschlaufungen welche in weiterer Instanz das Schmelzen dieser verhindern.¹² Aufgrund dieses intermolekularen Zustandes weisen amorphe Polymere drei Übergangstemperaturen auf. Diese sind: T_G , T_z und die Fließtemperatur (T_f). Bei Überschreiten von T_G tritt eine drastische Abnahme der Zugfestigkeit ein. Die Fließtemperatur zeichnet dann die Abnahme der Zugfestigkeit gegen null ab, welche bei weiterer Temperaturerhöhung in der Zersetzung des Kunststoffes endet.¹⁶ Der Anwendungsbereich dieser liegt hierbei unter T_G . Typische Vertreter dieser Klasse von Polymeren sind: Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und

Polymethylmethacrylat (PMMA).^{12,20,21} Thermoplaste sind allgemein gekennzeichnet durch eine reversible Verformbarkeit sowie einer Schweißbarkeit.¹⁶

Kovalent vernetzte Kunststoffe werden ebenfalls in zwei Gruppierungen, weitmaschig und einem engmaschig vernetzt, unterteilt. Aufgrund der quervernetzten Topologie des Polymers ist es nach der Ausbildung dieses nicht mehr möglich diese zu verändern, was in weiterer Folge ein Recyclen oder Schweißen verhindert.¹⁶ Weitmaschig vernetzte Polymere werden als Elastomere bezeichnet und können über T_G und T_Z charakterisiert werden. Aufgrund der weitmaschigen Vernetzung zeigt das Elastomer nach Überschreiten von T_G ein hyperelastisches Materialverhalten.^{16,20,22} Dieses hyperelastische Materialverhalten ist durch eine große reversible Verformbarkeit dieser Kunststoffklasse gekennzeichnet. Der typische Gebrauchsbereich liegt für diese Polymere zwischen T_G und T_Z . Beispiele für Elastomere sind Naturkautschuk (NR), Isoprenkautschuk (IR), Styrol-Butadienkautschuk (SBR) oder Chloroprenkautschuk (CR).²³ Engmaschig vernetzte Polymernetzwerke werden hingegen als Duomere bezeichnet. Bis zum Erreichen von T_Z weisen sie hervorragende mechanische Eigenschaften, wie Steifigkeit und Härte, ein geringes Brandverhalten sowie eine exzellente Wärmeformbeständigkeit und eine hervorragende chemische Beständigkeit auf. Typische Beispiele für Duomere sind Epoxidharze und Formaldehydharze.^{16,17}

2.2. Vitrimere

Als Vitrimere werden organische, kovalent vernetzte Polymere bezeichnet, welche ihren Vernetzungszustand durch einen gezielt aktivierbaren assoziativen Bindungsaustausch reorganisieren können. Bei diesem Austausch bleibt jedoch die Gesamtzahl der Bindungen, bis zur Zersetzungstemperatur der jeweiligen Polymermatrix konstant.^{1,24} Diese Neuordnung der Topologie kann erst eintreten nachdem die T_V überschritten wurde.^{11,25} Erstmals wurde dieses Konzept 2011 durch Ludwik Leibler und Mitarbeiter anhand von Epoxid-Carbonsäuren und Epoxid-Anhydrid Netzwerken erforscht.^{1,2} Vitrimere zählen nach dieser Definition zu den sogenannten CANs (Covalent Adaptable Networks) und beschreiben eine neue Art von Kunststoffen. Durch die vorliegende kovalent vernetzte Polymerstruktur besitzen sie die für Duomere typischen Eigenschaften (chemisch inert, thermisch stabil und gute mechanische Eigenschaften).^{26,27} Jedoch zeigen Vitrimere ab Erwärmung über T_V einen für vernetzte Polymere untypischen Viskositätsabfall. Aufgrund des Bindungsaustausches innerhalb der

Polymermatrix, folgt unter Belastung eine Fließbewegung des eigentlich festen Netzwerkes, welche ähnlich dem Fließen von Thermoplasten ist. Dieser eintretende Viskositätsabfall folgt dabei dem Arrhenius-Gesetz und führt bei steigender Temperatur exponentiell zu einem erhöhten Viskositätsabfall, wodurch ein Schweißen, Umformen und Recyclen möglich wird.^{1,8,9,25} Ein typisches Beispiel für vitrimere Netzwerke sind jene welche auf einer Umesterungsreaktion beruhen. Typische Beispiele für Polymernetzwerke, welche auf einem Bindungsaustausch von Hydroxylgruppen und Esterbindungen beruhen sind Thiol-Epoxy-, Thiol-En-, Thiol-Acrylat, Epoxy-Carbonsäure, Epoxy-Anhydrid und Thiol-En-Acrylat Systeme.^{6,28,29,30,31}

2.3. Umesterungsreaktionen in Vitrimeren

Eine Umesterungsreaktion beschreibt einen chemischen Reaktionsmechanismus, bei welchem ein dynamischer Bindungsaustausch zwischen Esterbindungen Hydroxylgruppen eintritt.¹ Durch eine gezielte Einbindung dieser beiden funktionellen Gruppen in ein Polymernetzwerk können diese so konzipiert werden, dass es innerhalb des Netzwerkes zu einem dynamischen Bindungsaustausch kommen kann. Anzumerken ist hierbei, dass der Mechanismus der Umesterung nur dann stattfinden kann wenn T_V überschritten wird, sowie ein Katalysator präsent ist.^{6,32,33} Typische Katalysatoren, welche einen dynamischen Bindungsaustausch initiieren können sind Brønsted Säuren, Brønsted Basen oder Lewis Säuren.¹¹ In der nachstehender Abbildung 1 wird der Mechanismus der Umesterung schematisch dargestellt und soll die dynamischen Umesterungen in einem dreidimensionalen Polymernetzwerk repräsentieren.

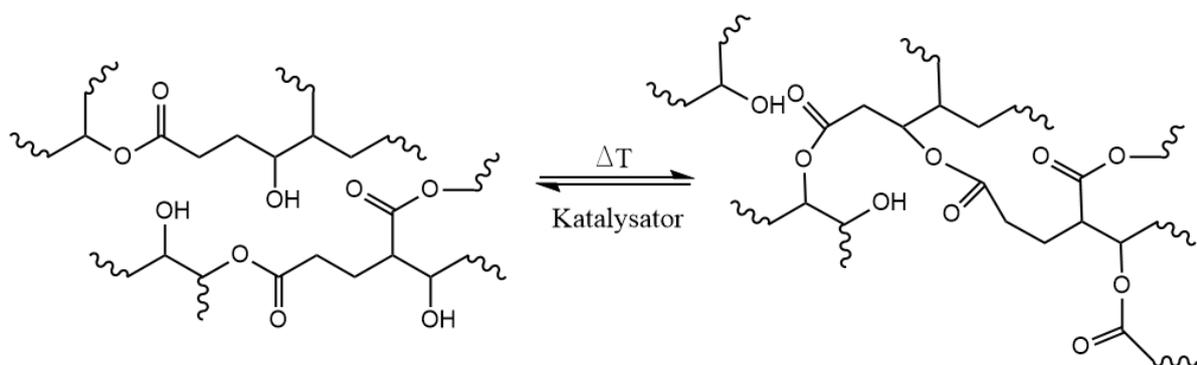


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Mechanismus des dynamischen Bindungsaustausches von Hydroxylgruppen und Esterbindungen in einem Vitriemer^{1,2}

2.4. Dynamische Polymernetzwerke

In Vitrimeren, welche den dynamischen Bindungsaustausch über Umesterungsreaktionen initiieren, können die dafür notwendigen funktionellen Esterbindungen und Hydroxylgruppen entweder während der Aushärtung gebildet werden und/oder schon in den Monomeren enthalten sein. Beispiele für Systeme, die schon beide funktionelle Gruppen während der Aushärtung bilden sind Epoxy-Anhydrid- oder Epoxy-Carbonsäuresysteme.^{1,2} Bei Thiol-Epoxy Netzwerken hingegen werden während der Aushärtungsreaktion nur Hydroxylgruppe durch die nukleophile Ringspaltung des Epoxids gebildet, Esterbindungen müssen jedoch durch zumindest eines der Monomere in die Polymermatrix eingebracht werden.^{6,32,33} Eine Netzwerkkategorie, welche bereits beide funktionellen Gruppen in den Monomeren vor der Aushärtung eingebunden haben, muss um dieses als vitrimeres System verwenden zu können ist das Thiol-En System.^{7,34} Bei der Aushärtungsreaktion werden weder Hydroxylgruppen noch Esterbindungen gebildet. Nachfolgend werden die zuvor beschriebenen Thiol-Epoxy- und Thiol-En-Systeme genauer beschrieben, da diese im Laufe dieser Arbeit als Netzwerke zur Inkorporation der TBGs verwendet wurden.

2.4.1. Thiol-Epoxy Vitrimersysteme

Namensgeber für diesen Reaktionsmechanismus sind die an der Reaktion beteiligten Monomere, nämlich multifunktionelle Thiole und Epoxide. Der Aushärtungsmechanismus gehört dabei der Click-Chemie an, welche als Begriff von K. B. Sharpless 2001³⁵ eingeführt wurde. Dabei handelt es sich um Polymerisationsreaktionen, die hohe Ausbeuten liefern, breit angewandt werden können, gut abtrennbare (bzw. keine) Nebenprodukte ergeben, die stereospezifisch ablaufen, einfach durchzuführen sind, und entweder in leicht entfernbaren oder aber in umweltfreundlichen Lösungsmitteln ablaufen.^{11,35,36} Der Aushärtungsmechanismus startet mit der nukleophilen Ringöffnung des Epoxids. Dabei beginnt die Ringöffnung in basenkatalysierten Systemen bei jener Seite, bei der weniger sterische Hinderungen vorliegen. Die Ringöffnung kann durch einen stark basischen Katalysator, welcher als nucleophiles Reagenz wirkt, initiiert werden.^{37,38,39} In Vitrimersystemen werden typischerweise Zinksalze starke Aminbasen (TBD oder DBU) als Umesterungskatalysatoren eingesetzt.^{2,40,41} Das durch diesen Mechanismus gebildete Alkoholoxid weist eine starke Basizität auf (pK_s der resultierenden Säure ist 18) und wird augenblicklich durch ein Wasserstoffatom protoniert. Dieses Wasserstoffatom wird dabei vom Thiol bereitgestellt. Durch diese Abspaltung des Wasserstoffatoms von einer Thiolgruppe

wird ein Thiolat gebildet, welches ein Schwefel mit negativer Ladung ist.⁴² Durch das gebildete Thiolat erfolgt in nächster Instanz die eigentliche Polymerisationsreaktion, wobei der Epoxidring geöffnet, und ein Kohlenstoffatom mit unvollständigem Oktett gebildet wird. Dies führt wiederum zur Bildung eines Alkoxides, welches in weiterer Folge durch ein Wasserstoffatom eines Thiol-Moleküls protoniert wird. Einerseits werden dadurch Hydroxylgruppen und andererseits neue Thiolatgruppen gebildet. Bei einem fortgeschrittenen Grad der Vernetzung kann auch ein direkter Angriff des Thiolats auf die Bindungsstelle zur Aminbase stattfinden. Unter Abspaltung der Aminbase bindet sich das Thiolat in das Polymernetzwerk, füllt dessen Oktett und erweitert das Netzwerksystem.^{37,38,43,44} Die in diesem Kapitel beschriebenen chemischen Reaktionsmechanismen der Aushärtung innerhalb eines Thiol-Epoxy Polymernetzwerkes werden in den nachstehenden Abbildungen 2a bis 2c grafisch zur Veranschaulichung dargestellt. Anzumerken ist hierbei, dass es sich bei den in diesem Mechanismus gebildeten Verbindungen um sogenannte beta-Hydroxyl-Thioether handelt. Der große Vorteil dieser Netzwerksysteme ist, dass jener Katalysator, welcher für die Aushärtung verwendet wird, ebenfalls für die Umesterung zum späteren Zeitpunkt eingesetzt werden kann, denn bei beiden Mechanismen können starke Basen verwendet werden.^{11,37,44,}

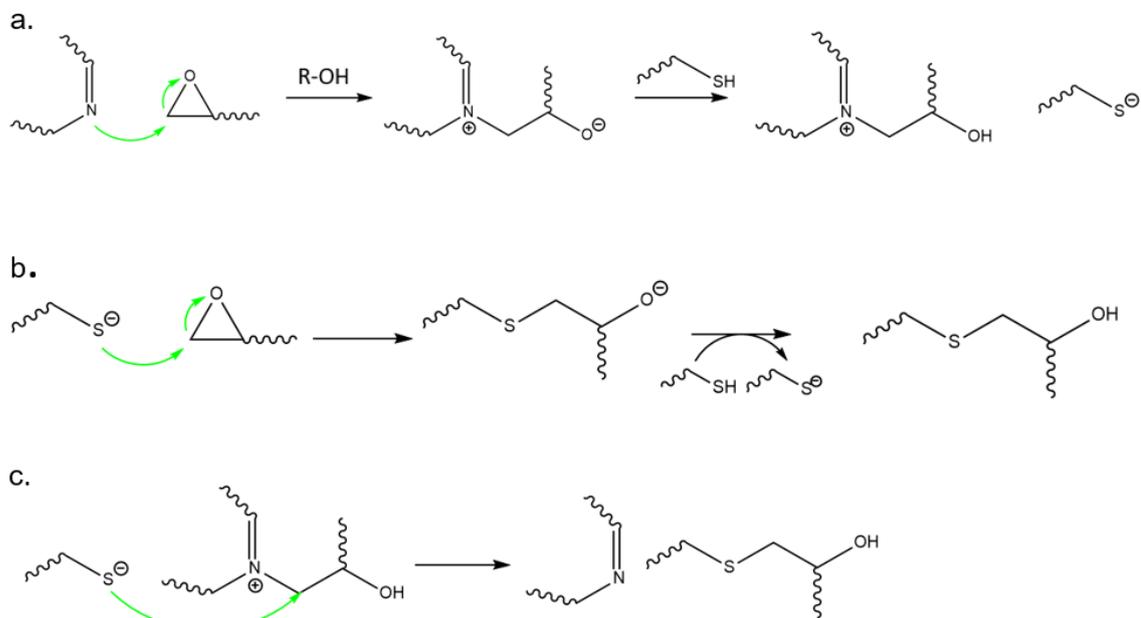


Abbildung 2: a. Reaktions-Initiierung: Nukleophile Ringöffnung eines Epoxidringes durch eine starke Base, sowie Thiolatbildung b. Propagation: Ringöffnung eines Epoxids durch ein Thiolat, sowie die Bildung von beta-Hydroxylgruppen c. Terminierung: Abspaltung der Aminbase durch ein Thiolat^{37,38,43,44}

Wie zuvor beschrieben werden in diesem Polymernetzwerk die für den Umesterungsmechanismus benötigten Hydroxylgruppen während der nukleophilen

Ringöffnung gebildet. Jedoch müssen die Esterbindungen durch die gewählten Monomere in das Netzwerk eingebunden werden. Typische multifunktionelle Epoxide sind Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA) oder (3,4-Epoxy-cyclohexane)methyl-3,4-Epoxy-cyclohexyl-carboxylat (Uvacure 1500).^{25,45} Die für die Umesterung benötigten Esterbindungen können direkt in den multifunktionellen Thiol-Monomeren eingebunden werden oder auch in den Epoxiden wie bei Uvacure 1500 schon vorhanden sein. Solche für die Vitrimerbildung geeigneten Thiole sind Ethylenglycolbismercaptoacetat (EGMA), Pentaerythritol-tetra(3-mercaptopropionat) (PETMP), Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) (TMPTMP), Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)-ethyl]-isocyanurat (TMI) oder Pentaerythritol-tetrakis-(3-mercaptopropionat) (PE1).^{10,25,45} Dabei führt das Einbinden von Thiol-Monomeren höherer Funktionalität zu einer Steigerung des Vernetzungsgrads innerhalb der Polymermatrix. Durch die Kombination mehrerer unterschiedlicher Thiol Monomere mit unterscheidender Anzahl an funktionellen Gruppen kann somit der Vernetzungsgrad des Polymers innerhalb des Polymers und somit die Lage von T_G beeinflusst werden.^{28,44} Bei den eintretenden Vernetzungsreaktionen zwischen Thiol- und Epoxidmonomeren ist anzumerken, dass diese stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 ablaufen.²⁵ Das kovalent gebundene dreidimensionale Netzwerk weist dabei periodisch auftretende Schwefelbindungen, aufgrund der Thiol Monomere auf. Dies führt zu einer erhöhten Flexibilität des Netzwerks.^{10,25}

2.4.2. Thiol-En Vitrimersysteme

Namensgebend für diesen Reaktionsmechanismus sind die an der Reaktion beteiligten Thiole und Alkene. Der Aushärtungsmechanismus gehört wie schon die Thiol-Epoxy Vernetzungsreaktionen der Click-Chemie an und verläuft als Stufenwachstumspolymerisation.^{10,35} Dabei werden nicht beliebig lange Ketten gebildet, sondern es werden zu Beginn Dimere, Trimere und Tetramere gebildet.³⁶ Im weiteren Verlauf dieses chemischen Mechanismus verbinden sich diese zu immer längeren Polymerketten. Bei der Thiol-En Vernetzungsreaktionen wird der Gelpunkt (GP) dadurch erst sehr spät erreicht. Der GP bezeichnet den Zeitpunkt, an dem eine Polymerlösung aufgrund der hohen Kettenlänge und der damit verbundenen Bewegungseinschränkungen langer Ketten ihre Fließfähigkeit verliert. Außerdem kennzeichnet der GP den Vernetzungsgrad beim dem das Polymer unlöslich wird.^{11,46} Durch das verzögerte Erreichen des GP kann ein möglichst homogenes

Netzwerk, bei geringerer Netzwerkdichte erzeugt werden. ^{47,48,49} Aufgrund der flexiblen Thioether-Gruppen ist T_G in einem niedrigen Temperaturbereich angesiedelt.¹¹ Dies hat zur Folge, dass sich Thiol-En Netzwerke durch eine geringe Schrumpfungsspannung auszeichnen.^{35,50,51}

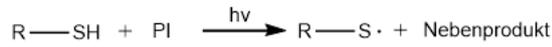
Der Reaktionsmechanismus der Thiol-En Reaktion kann in drei Schritte gegliedert (Start, Wachstum und Abbruch), welche nachfolgend erklärt, sowie in Abbildung 3a bis 3c grafisch dargestellt werden.

1.Schritt-Start: Der Mechanismus startet mit der Bildung der Radikale. Dafür werden Radikalbildner eingesetzt. Diese sind entweder Photoinitiatoren (PI) oder thermische Radikalbildner (TI). PI zersetzen sich, nach Bestrahlung mit einer auf den PI abgestimmten spezifischen Wellenlänge des Lichts, und bilden in weiterer Folge Radikale.^{52,53} TI bezeichnen chemische Verbindungen, welche nach thermischer Auslagerung Radikale bilden können.⁵⁴ Anschließend abstrahiert das gebildete Radikal Wasserstoffatom von der SH-Gruppe des Thiol Monomers und es wird ein Thiyl-Radikal gebildet. Dieses Thiyl-Radikal führt anschließend als Nukleophil die Elektrophile Addition an der C=C-Doppelbindung des Alkens aus. Dabei folgt die Anlagerung des Thiyl-Radikals nach der Anti-Markovnikov-Regel und es kommt wiederum zur Bildung eines Alkyl-Radikals.^{55,56}

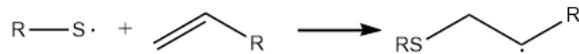
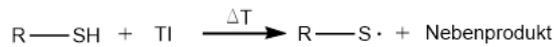
2.Schritt-Wachstum: Das gebildete Alkyl Radikal weist eine hohe Reaktivität auf und kann wiederum ein Wasserstoffatom von einem Thiol Monomer abstrahieren. Durch diese Abstraktion werden ein Thiol-En-Additionsprodukt sowie ein neues Thiyl-Radikal gebildet.⁵⁵

3.Schritt-Abbruch: Ein Abbruch dieser Reaktionen kann auf drei verschiedene Varianten der Rekombination erfolgen. Entweder zweier Alkyl-Radikale, zweier Thiyl-Radikale oder einem Thiyl- und einem Alkyl-Radikal.⁵⁵

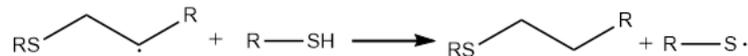
a. Start



oder



b. Wachstum



c. Abbruch

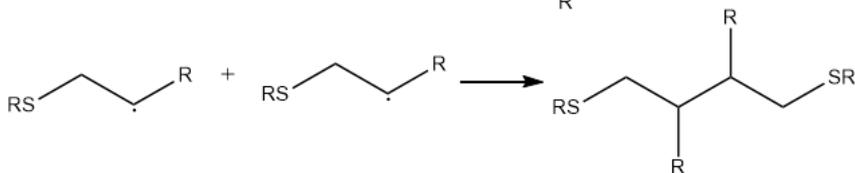
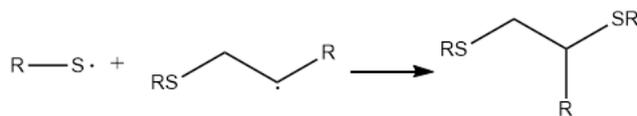


Abbildung 3: Reaktionsmechanismus bei einer Thiol-En Stufenwachstumsreaktion – a. Start b. Wachstum c. Abbruch^{55,57}

Im Gegensatz zu den Thiol-Epoxy Netzwerken werden bei den Thiol-En Photopolymeren weder Hydroxylgruppen noch Esterbindungen während der Aushärtungsreaktion gebildet. Daher müssen beide funktionelle Gruppen durch die Ausgangsstruktur der Monomere eingebracht werden. Als Alken Monomere für Vitrimere eignen sich Diallyl-Verbindungen wie Trimethyl-Propan-diallylether (TMPDE) und 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-Propan-monoallylether (THPM). Diese enthalten zusätzlich für den Reaktionsmechanismus benötigten Vinylgruppen ebenfalls Hydroxylgruppen. Als Thiol-Monomer eignet sich ein teilverestertes Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) (PETMP-OH). Dieses Monomer weist neben den funktionellen Esterbindungen ebenfalls noch zusätzlich Hydroxylgruppen auf. Als PI eignen sich Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinat (IRGACURE®TPO-L), Bis-1-(methoxybenzoyl)diethylgermanium (Ivocerin) oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (IRGACURE®819). Als TI können Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder 1,1'-Azobis(cyclohexanarbonitril) (ACC) verwendet werden. Bei den

eintretenden Vernetzungsreaktionen zwischen Thiol- und Alken-Monomeren ist anzumerken, dass diese stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 ablaufen. Thiol-En Netzwerke haben den Vorteil eine hohe Homogenität der Netzwerkstruktur zu bilden. Dabei ist die Vernetzungsdichte des Polymers direkt proportional zu der Funktionalität, das bedeutet Anzahl der möglichen polymerisierbaren Gruppen in den verwendeten Monomeren.⁵¹ Weiters eignet sich im Gegensatz zu den Thiol-Epoxy Netzwerken dieses ebenfalls für den 3D Druck aufgrund der Möglichkeit der photochemischen Härtung.⁵⁸ Großer Nachteil dieser Art der Polymerisation sind mögliche Dunkelreaktionen (bspw. Thiol-Michael Reaktion). Eine Dunkelreaktion bezeichnet eine spontane, ungewollten Polymerisationsstart in Abwesenheit von Licht. Um dem vorzubeugen können der Formulierung Stabilisatoren beigefügt werden.^{35,50,51,55}

2.5. Katalysatoren für die Austauschreaktionen bei Vitrimeren

Um eine Umesterung in einem vitrimeren Netzwerk aktivieren zu können müssen zwei Kriterien erfüllt sein. Einerseits muss die T_V überschritten werden, andererseits muss sich ein entsprechender Katalysator in der Polymermatrix befinden.^{1,2} Als Katalysatoren, um einen Bindungsaustausch in einem Vitrimer zu erzeugen, eignen sich Brønsted Säuren, Brønsted Basen oder Lewis Säuren.¹¹ Durch die Wahl des Katalysators kann auch die Geschwindigkeit der Umesterung entscheidend beeinflusst werden. Als Katalysatoren eignen sich verschiedene metallorganische Zinksalze wie: Zinkacetat und Zinkacetylacetonat.^{6,40,41,59,60} Weiters eignen sich neben metallorganischen Salzen auch starke Aminbasen. Beispiele für solche Basen sind DBU und TBD.² Es wurden verschiedene Konzepte entwickelt um Austauschreaktionen in Vitrimeren gezielt durch äußeren Stimulus aktivieren zu können. Dabei kann eine Aktivierung des Katalysators mittels Licht, photo-latenter Basen (Photo Base Generators, PBGs), oder thermisch, über TBGs, erfolgen.^{11,25,60}

2.6. Thermisch-latente Katalysatoren

Thermisch-latente Katalysatoren (TBG), werden üblicherweise zur Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit in der Härtung von Duromeren sowie zur Verbesserung der entsprechenden Topfzeit von thermisch härtenden Harzsystemen eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde ihr Anwendungsbereich auf einmalig schaltbare vitrimere

Polymernetzwerken erweitert.^{61,62} TBGs sind meist quartäre Ammoniumsalze (QAS), welche im nicht aktivierten Zustand nur eine schwache Basizität aufweisen. Diese zersetzen sich nach Erreichen einer für den TBG spezifischen Aktivierungstemperatur (T_{TBG}), was zu einem Freisetzen der Base führt. Diese gezielte Freisetzung der Base unter resultierender Steigerung der Basizität nach thermischer Auslagerung wird als „Aktivierung“ bezeichnet. Vor dieser Aktivierung befindet sich der TBG im „Nicht aktivierten“ Zustand. Jeder TBG weist eine für diesen spezifische T_{TBG} sowie Aktivierungszeit (t_{TBG}) auf. Die t_{TBG} beschreibt jene Zeitspanne, die der TBG bei T_{TBG} ausgelagert werden muss, um vollständig aktiviert zu werden. TBGs bestehen aus einer starken organischen Aminbase und einem Carboxylat einer schwachen Carbonsäure. Das Carboxylat wirkt hierbei als Stabilisierungsgruppe und zersetzt sich, unter Decarboxylierung, nach einmaliger Aktivierung in niedermolekulare Produkte. Dies führt zu einer irreversiblen Freisetzung der starken Aminbase.

Um die Decarboxylierung des Carboxylats zu garantieren und einem reversiblen Mechanismus, bei ausbleibender thermischer Zersetzung, zurück zum QAS entgegenzuwirken, werden Carbonsäuren gewählt, welche eine geringe thermische Stabilität aufweisen. Dafür eignen sich solche, die nach der thermischer Auslagerung ohne Anwendung eines zusätzlichen Katalysators wie Kupfer- oder Platin-Komplexe decarboxylieren können.^{63,64} Carbonsäuren wie beta Keto-Carbonsäuren, alpha Nitro-Carbonsäuren, Phenyl-Carbonsäuren, beta-gamma ungesättigte Carbonsäuren oder alpha Nitril-Carbonsäuren können hierbei durch reine thermische Auslagerung, decarboxyliert werden.^{65,66,67}

Die Decarboxylierung von beta Keto-Carbonsäuren kann durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carboxy-Gruppe und Sauerstoffatom der Carbonylgruppe erklärt werden. Bei den beta Keto-Carbonsäuren kommt es dabei nach der Freisetzung von Kohlenstoffdioxid zu einer kurzzeitigen Bildung eines instabilen Enols welches sich zu einem stabilen Keton umlagert.⁶⁸ Bei den alpha Nitrilsäuren kommt es ebenfalls zur Ausbildung von einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem partiell negativ geladenen Stickstoffmolekül und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Nach Abspaltung des Kohlenstoffdioxidmoleküls wird kurzzeitig ein instabiles sekundären Di-En-Amin gebildet. Dabei lagert sich dieses zum einem stabilen Acetonitril-Molekül um.^{69,70} Die chemischen Mechanismen hierfür werden in Abbildung 4a und 4b dargestellt.

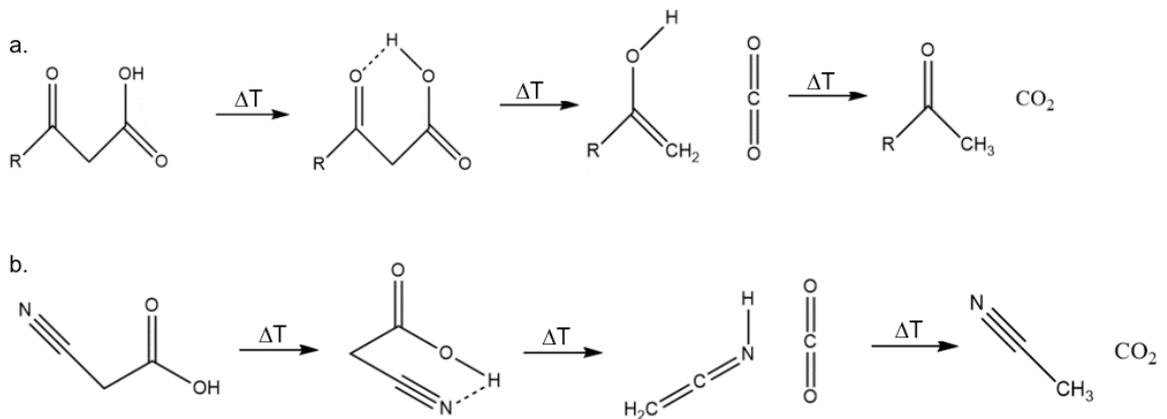


Abbildung 4: a. Decarboxylierung einer beta Keto-Carbonsäure unter Bildung eines instabilen Enols und Freisetzung von Kohlenstoffdioxid, sowie Bildung eines stabilen Ketons; b. Decarboxylierung einer alpha Nitrilcarbonsäure unter Bildung eines instabilen sekundären Di-En-Amins und Freisetzung von Kohlenstoffdioxid, sowie Bildung von Acetonitril⁶⁸

Durch diese thermische Zersetzung des Carboxylat, wird die starke Aminbase irreversibel freigesetzt. Diese freigesetzte Aminbase kann nun eingesetzt werden um Bindungsaustauschreaktionen im dreidimensional kovalent-vernetzten Vitrimern nach Überschreiten von T_V zu aktivieren. Großer Vorteil ist hierbei im Gegensatz zu den PBGs, bei welchen die Aktivierung über Licht initiiert wird, dass die Aktivierung nicht durch die Dicke oder optische Transparenz des Bauteils begrenzt wird. Durch die thermische Aktivierung kann das Formteil unabhängig von Größe und Farbe thermisch vollständig aktiviert werden.^{1,6,7,8,9}

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Thermisch-latente Katalysatoren

Thermolatente Basen stellen zusammen mit photolatenten Basen eine Möglichkeit dar, um den pH-Wert in einem Polymer durch einen äußeren Stimulus kontrolliert zu steuern. Im Gegensatz zu den PBGs und deren hohen Photoreaktivität,^{10,25} besitzen TBGs nur eine sehr geringe Reaktivität gegenüber UV- oder sichtbarem Licht und können durch Temperatur aktiviert werden. Temperatur als äußeren Stimulus hat den Vorteil, dass die Base auch in hoch gefüllten Polymeren und Strukturbauteilen mit Dicken über den Millimeterbereich hinaus aktiviert werden können. Die Freisetzung der Base erfolgt ab dem Überschreiten von T_{TBG} . Bis zum Erreichen von T_{TBG} verhält sich jedoch der TBG thermisch stabil. Es ist essenziell für die Anwendung, dass T_{TBG} jedoch unter der Zersetzungstemperatur der gewählten Polymermatrix liegt. Ionische TBGs unterliegen aber häufig einer Gleichgewichtsreaktion und bei der Abkühlung kann der TBG wieder seinen Ausgangszustand (mit geringerer Basizität) einnehmen. Dies wirkt dem eigentlichen Ziel dieser Arbeit, einer gezielten Aktivierung einer Base ($T > T_V$), die im Anschluss als Katalysator für Bindungsaustauschreaktionen in der Polymermatrix genutzt werden kann, entgegen. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die Strukturen der TBGs so gewählt, dass nach einmaliger thermischer Destabilisierung des organischen Anions ein reversibler Vorgang zum Ausgangszustand nicht mehr möglich ist. Um dies zu gewährleisten werden Anionen gewählt, die ab Erreichen von T_{TBG} zu niedermolekularen Produkten zerfallen. Die starke Base wird dadurch irreversibel freigesetzt und fungiert im Anschluss als Katalysator für die Austauschreaktionen.

In der Studie wurden ausgewählte QAS über Salzbildung zwischen einer starken Brønsted Base und einer schwachen Carbonsäure, die unter Temperatureinwirkung CO_2 abspaltet, synthetisiert. Als starke organische Basen wurden verschiedene Aminbasen gewählt, die als Katalysator Anwendung bei Umesterungsreaktionen in verschiedenen Vitrimernetzwerken finden.^{2,13,14,15,25} Als Carbonsäure wurden solche gewählt, bei denen durch Vorversuche festgestellt wurde, dass diese thermisch, ohne Zugabe eines Katalysators, decarboxylieren können. Abbildung 5a zeigt die chemischen Strukturen der für diese Arbeit verwendeten Aminbasen und die jeweiligen pK_s -Werte der korrespondierenden Säuren. Diese sind 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) sowie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Weiters stellt Abbildung 5b die chemischen Strukturen der gewählten schwachen Carbonsäuren dar,

folgende sind: Cyanoethansäure (CA), 1,3-Propandisäure (MA), 2,4-Dihydroxy-6-Methyl-Benzoessäure (OS) und Ethandisäure (OX). Außerdem zeigt Abbildung 5c die hergestellten TBGs. Diese sind: 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en-Cyanoethansäure (TBD-CA), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en-1,3-Propandisäure (TBD-MA), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en-2,4-Dihydroxy-6-Methyl-Benzoessäure (TBD-OS), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en-Ethandisäure (TBD-OX) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en-Cyanoethansäure (DBU-CA).

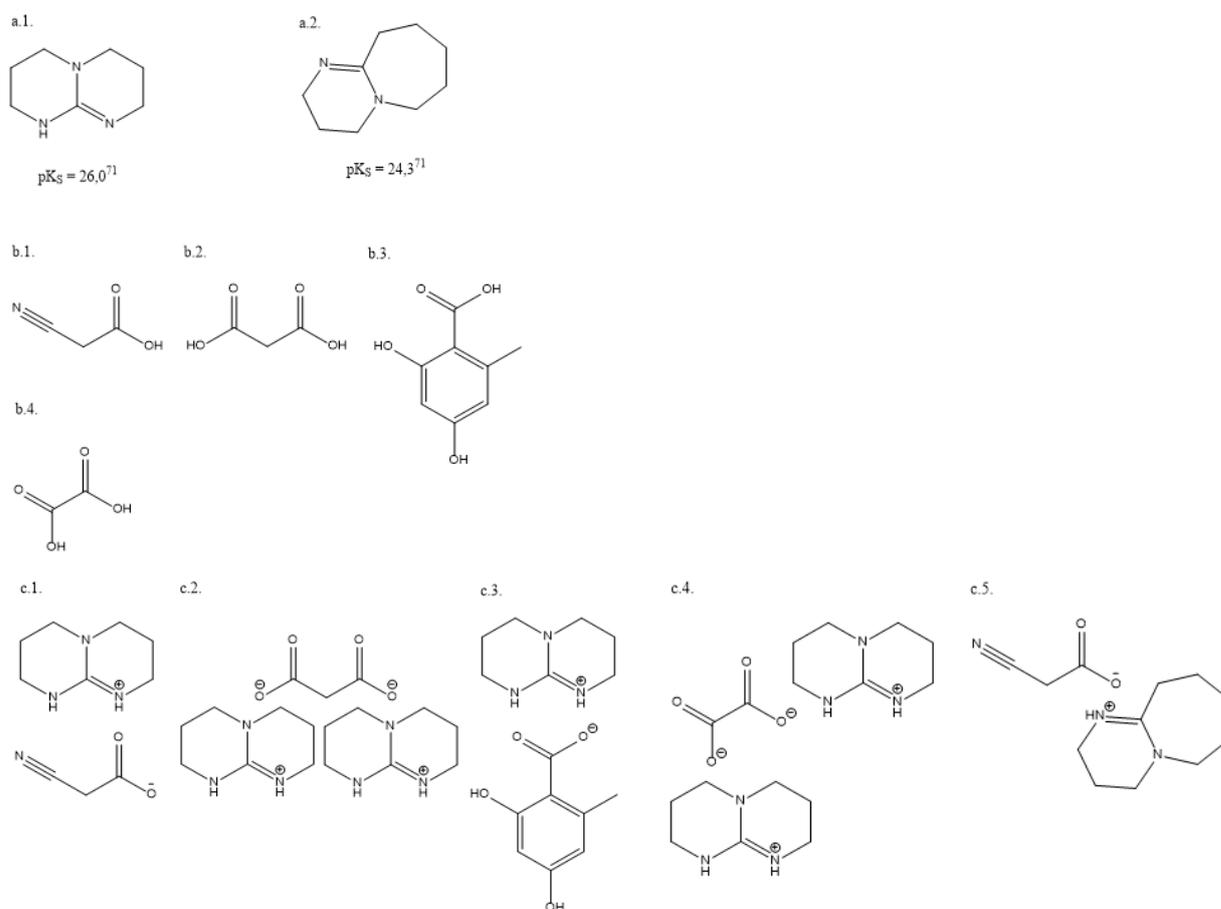


Abbildung 5: a. Verwendete starke Basen für die Synthese der TBGs: 1. TBD⁷¹, 2. DBU⁷¹; b. Stabilisierende Carbonsäuren welche für die Synthese der TBGs verwendet wurden: 1. CA, 2. MA, 3. OS, 4. OX; c. Chemische Struktur der für diese Arbeit synthetisierten und charakterisierten TBGs: 1. TBD-CA, 2. TBD-MA, 3. TBD-OS, 4. TBD-OX, 5. DBU-CA

3.1.1. Synthese der thermisch-latenten Katalysatoren

Die Synthesen von TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA wurden in einem Schritt mit kommerziell erhältlichen Chemikalien durchgeführt. Um eine exakte Stöchiometrie zu gewährleisten, wurden jedoch die genauen Reinheiten der Ausgangsreaktanten in den Berechnungen berücksichtigt. Die Produkte wurden durch ein wiederholtes Extrahieren mit Diethylether aufgereinigt, um Reste der nicht versalzten Aminbase zu entfernen. Diese können eine Umesterung in der Polymermatrix entgegenwirken.^{10,25} Nach der Aufreinigung konnten Ausbeuten zwischen 80 und 92% erreicht werden.

Tabelle 1 stellt die T_{TBG} und t_{TBG} für die vollständige Zersetzung der Thermobasen in den inkorporierten Netzwerken dar. Zur Quantifizierung der hergestellten TBGs wurden verschiedene Verfahren angewandt. Die thermische Stabilität wurde durch TGA untersucht. Mit UV-Vis wurden die optischen Eigenschaften untersucht. Durch das EGA wurde festgestellt in welche niedermolekularen Produkte der TBG nach der thermischen Aktivierung zerfällt. Abschließend wurden Basizitätsversuche durchgeführt, welche die Basizität des TBGs im aktivierten und nicht aktivierten Zustand charakterisieren sollten.

Die dargestellten T_{TBG} und t_{TBG} wurden empirisch im Rahmen der Forschung ermittelt und weisen einen Übergangsbereich auf, welcher in Tabelle 1 als Toleranzen dargestellt werden.

Tabelle 1: T_{TBG} und t_{TBG} für die in dieser Arbeit synthetisierten TBGs

TBG	T_{TBG}	t_{TBG}
	°C	Minuten
TBD-CA	130 (+/-10)	15 (+/-5)
TBD-MA	180 (+/-10)	15 (+/-5)
TBD-OS	180 (+/-10)	15 (+/-5)
TBD-OX	190(+/-10)	25 (+/-5)
DBU-CA	130 (+/-10)	15 (+/-5)

3.1.2. Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität und das Zersetzungsverhalten der TBGs wird von der Struktur der Aminbase sowie der Struktur der schwachen Carbonsäure beeinflusst. Für die Synthese der TBGs wurden Carbonsäuren gewählt, welche sich zu niedermolekularen Produkten nach dem

Erhitzen zersetzen können. Daher wurden Säuren gewählt welche ohne Beimengen eines metallischen Katalysators wie Kupfer- oder Platinkomplexe thermisch decarboxylieren, ohne dabei zuvor auszudampfen.^{63,64,67} Ein Ausdampfen hätte nämlich zu einem reversiblen Prozess führen können, in dem das QAS nach dem Abkühlen wieder gebildet wird. Für die Synthese wurden daher alpha Nitril-Carbonsäuren (CA), beta Keto-Carbonsäuren (MA), niedermolekulare alpha Keto-Carbonsäuren (OX) und aromatische Carbonsäuren (OS) eingesetzt.⁶⁶ Zur Quantifizierung dieses Verhaltens wurden TGA und EGA durchgeführt. Anzumerken ist, dass sich die TBGs bei all diesen Versuchen im festen Zustand befanden und sich die ermittelten Grenztemperaturen der thermischen Stabilität zu denen gelöst im Polymernetzwerk unterscheiden. Die durch diese Verfahren ermittelten Temperaturen galten jedoch als Anhalt für die empirisch ermittelte T_{TBG} und t_{TBG} .

3.1.2.1. Aktivierung von thermisch-latenten Katalysatoren

Abbildung 6 stellt den schematischen Ablauf der thermischen Aktivierung des TBGs im Polymernetzwerk dar. Nach der Synthese und Inkorporation des TBGs in die dreidimensional vernetzte Polymermatrix wird das Netzwerk für t_{TBG} auf eine Temperatur größer gleich von T_{TBG} gebracht. In weiterer Folge stellt sich ein Gleichgewicht zwischen gebundenen und ungebundenen QAS durch die Temperaturlagerung ein. Während dieser Auslagerungstemperatur beginnt sich jedoch die Stabilisierungsgruppe unter Bildung von niedermolekularen Produkten zu zersetzen. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung freigesetzte Base und eine Abnahme der gebundenen TBGs nimmt so lange weiter zu, bis diese vollständig umgesetzt wurden. Da die Stabilisierungsgruppen irreversibel zersetzt werden, ist die Base ungebunden und kann Umesterungsreaktionen in Vitrimeren über T_V aktivieren. Die Spaltungsmechanismen der synthetisierten TBGs sind in Abbildung 7a bis e dargestellt.

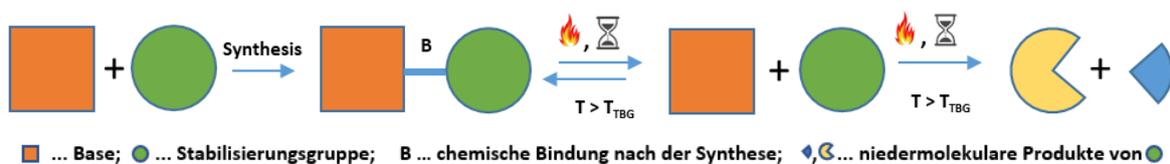


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Synthese, Freisetzen der Base und Zersetzungsmechanismus der Stabilisierungsgruppe.

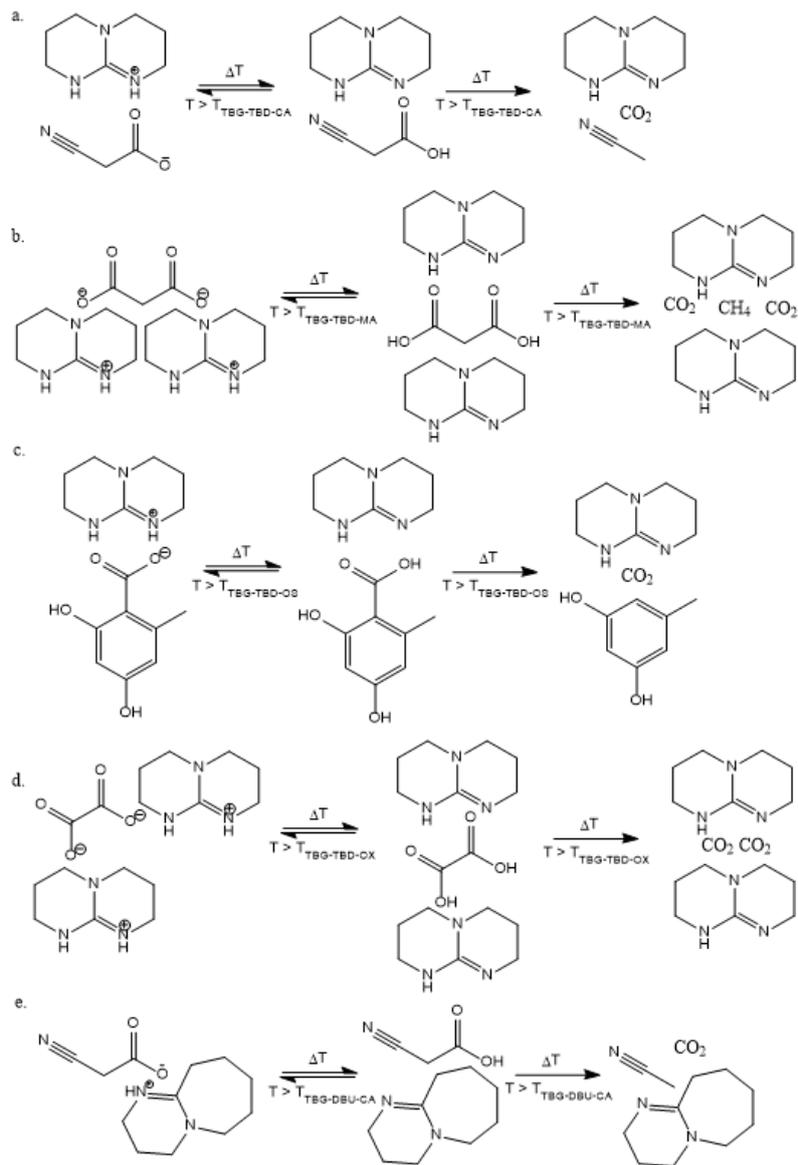


Abbildung 7: Mechanismen der thermischen Aktivierung der synthetisierten TBGs: a. TBD-CA; b. TBD-MA; c. TBD-OS; d. TBD-OX; e. DBU-CA

3.1.2.2. Thermogravimetrischer Analyse

Abbildungen 8a bis 8c zeigen die aufgenommenen Gewichtsverlustkurven der Edukte sowie der synthetisierten TBGs (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA). Die Messungen wurden unter Stickstoff bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Stickstoff wurde verwendet, um die Bedingungen des gelösten TBGs im Netzwerk unter Sauerstoffausschluss zu simulieren.

TBD weist eine höhere Stabilität als DBU auf, was in weiterer Folge zu einer größeren thermischen Stabilität der entsprechenden TBGs führt. Dies kann aufgrund des höheren

pK_s-Wertes von TBD und der damit verbundenen stärkeren Bindung der substituierten Säure erklärt werden.⁷¹

Bei den Carbonsäuren kann der markante Massenverlust unter 100°C durch enthaltenes Wasser in der Probe erklärt werden. Eine Massenabnahme der Carbonsäuren und der TBGs zwischen 100°C und 160°C ist auf die Destabilisierung der jeweiligen Carbonsäure unter Decarboxylierung oder ein Ausdampfen dieser zurückzuführen. Im Gegensatz dazu kann der Masseverlust ab 125°C auf das Verdampfen der Base zurückgeführt werden. Es wurde festgestellt, dass abhängig von der Klasse der Carbonsäuren, es nach der Bildung von einem QAS zu einer Decarboxylierung/Verdampfung bei einer abweichenden Temperatur zu der Ausgangssäure kommt. Ob es zu einer Zunahme oder Abnahme der Starttemperatur kommt, ist wieder von der Art der Carbonsäure abhängig.

In Tabelle 2 werden die Temperaturen des Beginns der markanter Massenänderungen der Basen, Carbonsäuren und TBGs gegenübergestellt. Ein Massenverlust wird als solcher definiert, wenn dieser in einem Intervall von 20°C liegt und größer als 10 Massenprozent ist. Als Massenverlusttemperatur (T_{MV}) wird jene Temperatur bezeichnet bei der nach Start des Masseverlusts, ein Massenverlust von insgesamt 2 Massenprozent eintritt. Wenn bei einer Spezies mehrere dieser T_{MV} auftreten werden, alle diese in Tabelle 2 dargestellt (T_{MV1} ; T_{MV2} ; T_{MV3}). Die T_{MVs} geben einen ersten Aufschluss über die möglichen T_{TBG} . Bei den untersuchten Carbonsäuren kann es dadurch zum Auftreten von bis zu drei dieser T_{MVs} kommen, aufgrund von Wasser, stufenweiser Decarboxylierung und stufenweisem Ausdampfen dieser.

Abschließend ist klarzustellen, dass es sich bei T_{MV-TBG} und T_{TBG} um unterschiedliche Temperaturen handelt ($T_{MV-TBG} \neq T_{TBG}$). Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich der TBG bei der Aktivierung in der Polymermatrix im gelösten Zustand befindet und nicht wie bei der TGA-Analyse im festen Zustand. Aufgrund dieser Tatsache ist die Stabilität geringer und in weiterer Folge verschiebt sich die T_{TBG} zu niedrigeren Temperaturen.

TBD-CA zeigt ein ähnliches Verhalten wie DBU-CA, jedoch zu höheren Temperaturen verschoben. Dies kann durch die höhere Basizität von TBD erklärt werden, welche zu einer stärkeren ionischen Bindung führt. Bei TBD-CA erfolgt ein erster Masseverlust ab einer Temperatur knapp unter 135°C und ist auf das Decarboxylieren/Ausdampfen der Carbonsäure

zurückzuführen. Wieder erfolgt die thermische Destabilisierung der Säure in gebundener Form bei niedrigeren Temperaturen als bei der reinen Säure, nämlich 142,5 °C. Der zweite Masseverlust bei 172°C stellt das Ausdampfen der reinen Base dar.

TBD-MA zeigt einen kontinuierlichen Masseverlust, der bei 160°C beginnt. Eine Veränderung des Kurvenverlauf kann bei 185°C beobachtet werden. Im Gegensatz zu TBD-CA stabilisiert ein Molekül Malonsäure aufgrund der beiden funktionellen Gruppen zwei Moleküle der Base. Dadurch bildet sich nach erstmaliger Decarboxylierung aus der Malonsäure, Essigsäure, welche eine höhere thermische Stabilität aufweist. Nach der erstmaligen Decarboxylierung kommt es zu einem simultanen Ausdampfen/Zersetzen der Essigsäure und der Base. Dies erklärt den kontinuierlichen Verlauf des Masseverlusts. Weiters ist anzumerken, dass sich der Masseverlust bei 160°C bei einer ähnlichen Temperatur befindet wie der der reinen Carbonsäure (162,5°C).

TBD-OS zeigt zwei markante Massenverluste im Kurvenverlauf. Dabei liegt der erste Verlust bei 143°C und der zweite beginnt ab 205°C. Aufgrund des TGA-Verlaufes der reinen Orsellinsäure ist zu erkennen, dass es bei dieser zu Ausbildung von zwei verschiedenen markanten Massenverlusten kommt. Dabei ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Verlust bei 143°C um ein niedermolekulares Produkt handelt. Der zweite Masseverlust von TBD-OS bei 205°C zeigt anschließend sowohl das Zersetzen/Verdampfen der Orsellinsäure bei gleichzeitigem Verdampfen der Base TBD.

TBD-OX zeigt bei der TGA-Analyse zwei markante Masseverluste, bei 90°C und bei 240°C. Bei diesem TBG ist davon auszugehen, dass es sich wie schon bei TBD-OS bei dem ersten Masseverlust um ein Verdampfen eines niedermolekularen Produktes handelt. Aufgrund der Temperatur, bei der dieser Masseverlust auftritt, handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Wasser. Dies entspricht auch den hydrophilen Eigenschaften des TBG. Der Masseverlust bei 240°C beruht auf dem Zersetzen/Verdampfen der Oxalsäure und dem gleichzeitigen Verdampfen der Base TBD.

DBU-CA zeigt die geringste thermische Stabilität der synthetisierten Thermobasen. Eine Massenabnahme kann schon unter 117°C beobachtet werden. Wenn TBG, Carbonsäure und freie Base miteinander verglichen werden, kann die geringste thermische Stabilität bei dem TBG beobachtet werden. Die thermische Zersetzung der Carboxylgruppe findet nämlich bei der Säure erst knapp unter 142,5°C statt. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die

Bildung des QAS eine grundlegende Destabilisierung durch die Bindung stattgefunden hat, welche zu einer Decarboxylierung bei niederen Temperaturen führt. Der zweite markante Massenverlust in der TGA-Kurve ist bei 153°C zu beobachten. Dies entspricht, wie schon wie bei der TGA-Analyse der reinen Base bestimmt, dem ausdampfenden DBU.

Tabelle 2: Temperaturen bei denen eine Abnahme von 2 Massenprozent erfolgt, für Basen, Carbonsäuren und TBGs

	Base	Carbonsäure			TBG	
	T_{MV1}	T_{MV1}	T_{MV2}	T_{MV3}	T_{MV1}	T_{MV2}
	°C	°C	°C	°C	°C	°C
DBU; CA; DBU-CA;	150,5	142,5	-	-	117,0	153,0
TBD; CA; TBD-CA	162,5	142,5	-	-	135,0	172,0
TBD; MA; TBD-MA;	162,5	152,0	-	-	160,0	185,0
TBD; OS; TBD-OS;	162,5	77,2	160,0	190,0	143,0	205,0
TBD; OX; TBD-OX;	162,5	68,8	160,0	-	90,0	240,0

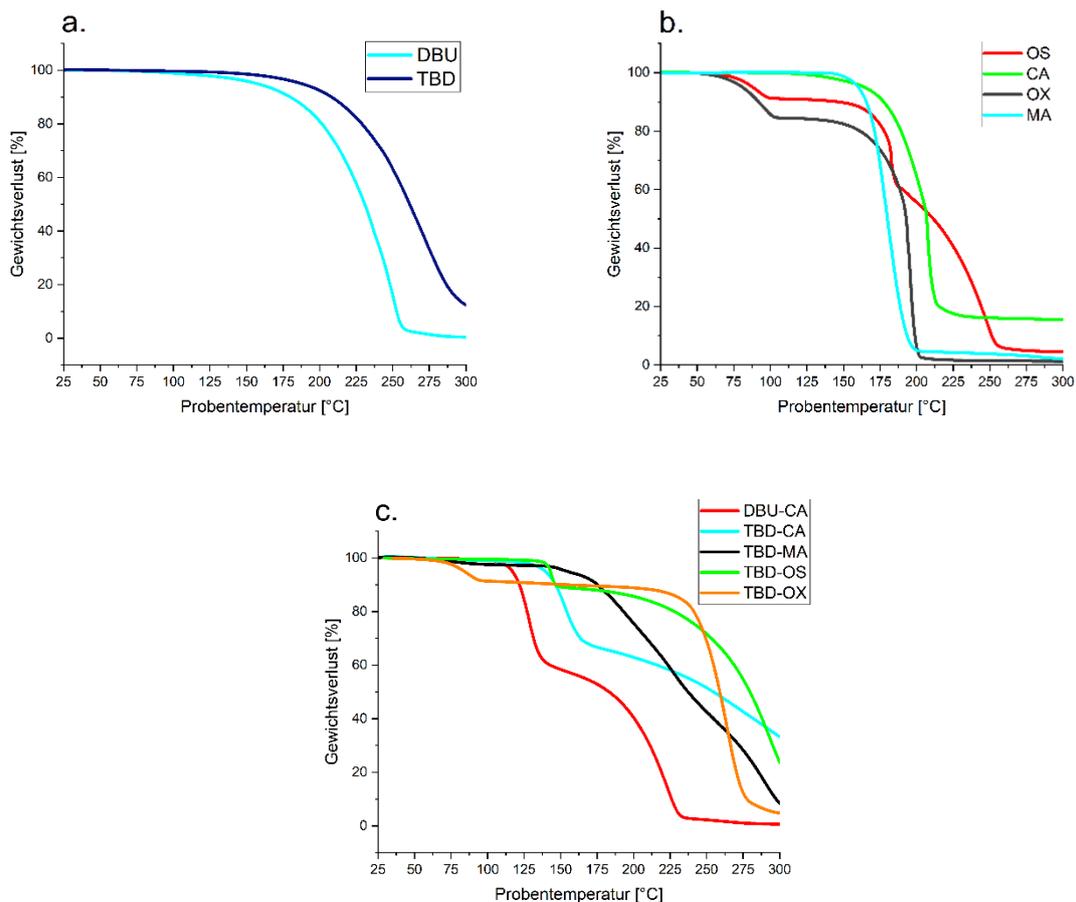


Abbildung 8: TGA der a. Carbonsäuren: OS, CA, OX und MA; b. Aminbasen: DBU und TBD; c. TBGs: DBU-CA, TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS und TBD-OX

3.1.2.3. Emissionsgasthermoanalyse

Die synthetisierten TBGs wurden mittels EGA untersucht. Die Probe wird nach einem definierten Messprogramm aufgeheizt und der Masseverlust der Probe in Abhängigkeit von Messtemperatur und Messzeit ermittelt. Gleichzeitig werden die bei der Zersetzung der Probe gebildeten Gase mittels FTIR analysiert. Durch dieses Verfahren wurde detektiert, welche Gase sich beim Zersetzen der synthetisierten TBGs bilden.

Für die Auswertung der Daten werden die FTIR Spektren der emittierten Gase während des Aufheizvorganges der Probe analysiert. Dabei werden die Spektren bei den Temperaturen: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C untersucht.

Die Spektren der Edukte sowie der TBGs: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX, und DBU-CA sind nachfolgend dargestellt und werden im Detail diskutiert.

Nach der Literatur⁷² (Abbildung 9) zeigt Kohlenstoffdioxid bei der Infrarotspektroskopie eine Bande bei 2350 cm^{-1} . Diese Bande ist aufgrund der O=C=O Streckschwingung erklärbar. Bei der Untersuchung der Spektren der TBGs kann diese Information genutzt werden, um festzustellen, ob eine Decarboxylierung unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid erfolgt ist. Eine Carbonsäure, die keine Decarboxylierung zeigt, sondern nur ein Ausdampfen bei erhöhter Temperatur, weist keine Bande in diesem Bereich im FTIR Spektrum auf.^{73,74}

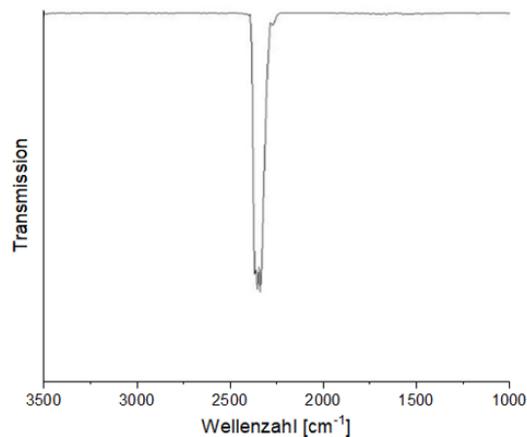


Abbildung 9: ATR-FTIR-Spektrum von Kohlenstoffdioxid aus der Literatur⁷²

CA zeigt aufgrund der FTIR Spektren des emittierten Gases Banden bei 2350 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} . Die Bande bei 2350 cm^{-1} zeigt die O=C=O-Streckschwingung der gebildeten Kohlenstoffdioxidmoleküle. Diese spiegelt auch die nach der Literatur⁷² erwartete Bande für Kohlenstoffdioxid wieder (Abbildung 9). Dies beweist in weiterer Folge die thermische Zersetzung der CA unter Decarboxylierung, denn eine ausdampfende Carbonsäure weist diese Bande nicht auf. Diese Bande bildet sich zwischen einer Proben temperatur von 175°C und 250°C . Die stärkste Ausprägung tritt bei 225°C ein. Die zweite auftretende Bande bei 1650 cm^{-1} kann der C=O-Streckschwingung einer Carbonylgruppe zugeordnet werden. Die Schwingung kann auf das Ausdampfen von noch nicht decarboxylierter CA zurückgeführt werden. Jedoch kann die Bande auch auf die Streckschwingung durch die, bei der Zersetzung gebildeten, Nitrilgruppe (Abbildung 7a) erklärt werden. Diese Bande bildet sich zwischen einer Proben temperatur von 175°C und 275°C . Die stärkste Ausprägung der Bande tritt bei 225°C ein. Die FTIR-Spektren bei Proben temperaturen zwischen 100°C und 300°C des emittierenden Gases von CA wird in Abbildung 10 dargestellt.^{73,74,75}

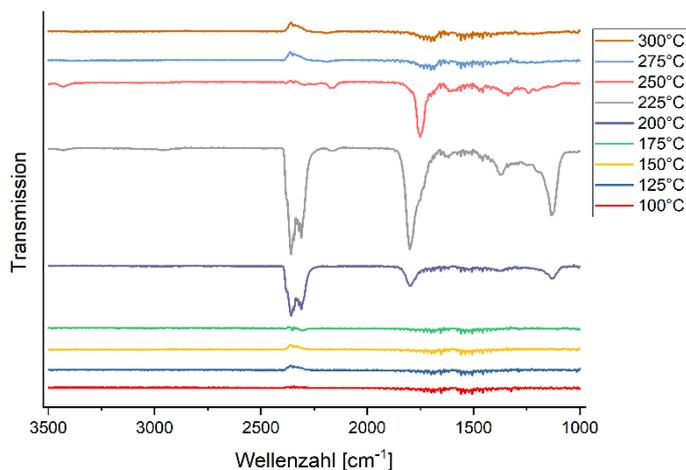


Abbildung 10: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von CA nach Erreichen einer Proben­temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

Die Carbonsäuren MA, OS und OX weisen die gleichen Banden in den FTIR Spektren wie CA auf. Alle Säuren zeigen die Fähigkeit der thermischen Decarboxylierung und eignen sich daher als Stabilisierungsgruppen für die thermolatenten Basen. Es existieren nur leichte Abweichungen bei der Temperatur, bei der die Decarboxylierung eintritt. Die durch das EGA ermittelten FTIR Spektren der freien Carbonsäuren werden im Anhang durch Abbildung A 6 bis A 8 dargestellt.

Für die Analyse der EGAs der TBGs ist essenziell festzustellen in welchem Temperaturbereich das Ausdampfen der Base abläuft und welche FTIR Spektren vom emittierenden Gas dieser gebildet wird. Dadurch soll beim TBG klar voneinander unterschieden werden können, wo die thermische Instabilität der Carbonsäure sowie die der Aminbase eintritt.

TBD weist aufgrund der aufgezeichneten FTIR Spektren des emittierten Gases Banden zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} sowie bei 1700 cm^{-1} auf. Jene zwischen 3000 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} können als C-H- und C-H₂-Valenzschwingungen der Alkylgruppen der Base verstanden werden. Diese bilden sich zwischen einer Proben­temperatur von 175°C und 275°C. Die stärkste Ausprägung dieser Banden wird bei 225°C identifiziert. Die Bande bei 1700 cm^{-1} kann der C=N-Valenzschwingung oder der N-H-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Diese Bande bildet sich zwischen einer Proben­temperatur von 175°C und 275°C. Die stärkste Ausprägung der Bande tritt bei 225°C ein. Das FTIR-Spektrum bei Proben­temperaturen zwischen 100°C und 300°C des emittierenden Gases von TBD wird in Abbildung 11 dargestellt.^{72,73,74}

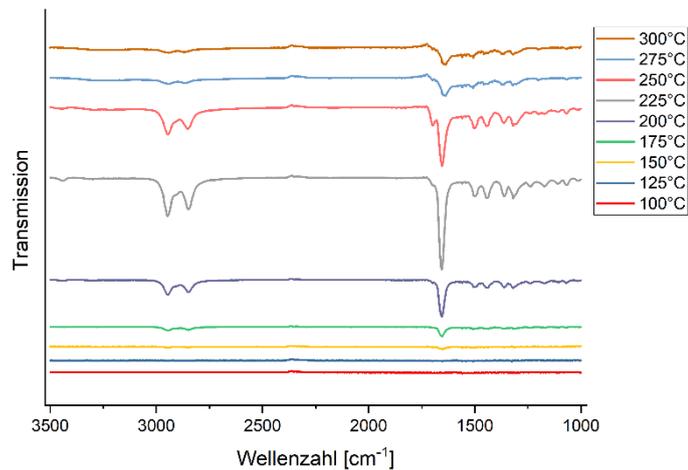


Abbildung 11: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von TBD nach Erreichen einer Proben­temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

DBU weist vergleichbare Banden in FTIR Spektren wie TBD auf. Die durch EGA ermittelte FTIR Spektren für DBU werden im Anhang durch Abbildung A 9 dargestellt. Es existieren nur leichte Abweichungen bei der Temperatur, bei der die Banden auftreten.

TBD-CA zeigt aufgrund der FTIR Spektren (Abbildung 12) des emittierten Gases Banden zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} , bei 2350 cm^{-1} , bei 1700 cm^{-1} und bei 1650 cm^{-1} . Jene zwischen 3000 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} können als C-H- und C-H₂-Valenzschwingungen der Alkylgruppen von TBD verstanden werden. Diese bilden sich zwischen einer Proben­temperatur von 200°C und 300°C. Die stärkste Ausprägung dieser Banden wird bei 250°C identifiziert.^{72,73,74}

Die Bande bei 2350 cm^{-1} ist einer O=C=O-Streckschwingung zuzuordnen. Dies beweist die thermische Zersetzung des QAS unter stattfindender Decarboxylierung des Carboxylats der Carbonsäure CA. Diese Bande bildet sich zwischen einer Proben­temperatur von 100°C und 300°C, wobei die Ausprägung dieser Bande bei den meisten Messtemperaturen nur äußerst gering ist. Die stärkste Ausprägung tritt jedoch bei 175°C auf.^{72,73,74}

Die Bande bei 1700 cm^{-1} kann einer C=N-Valenzschwingung oder einer N-H-Deformationsschwingung von TBD zugeordnet werden. Diese Bande bildet sich zwischen einer Proben­temperatur von 200°C und 300°C. Die stärkste Ausprägung der Bande tritt bei 225°C auf.^{72,73,74}

Die Bande bei 1650 cm^{-1} kann einer C=O-Streckschwingung zugeordnet werden. Die Schwingung kann auf das Ausdampfen der nicht decarboxylierten CA zurückgeführt werden.

Jedoch kann die Bande auch auf die Streckschwingung durch die, bei der Zersetzung gebildeten, Nitrilgruppe (Abbildung 7a) erklärt werden. Diese Bande bildet sich zwischen einer Proben temperatur von 175°C und 275°C. Die stärkste Ausprägung der Bande tritt bei 250°C auf.^{72,73,74}

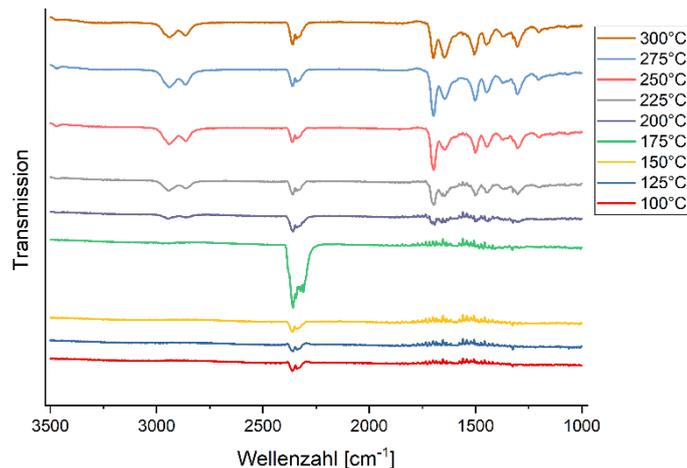


Abbildung 12: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von TBD-CA nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

Die TBGs TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA weisen vergleichbare Banden in den FTIR Spektren wie TBD-CA auf. Alle TBGs zeigen die Fähigkeit der thermischen Decarboxylierung und können daher thermisch die Base freisetzen. Es existieren nur leichte Abweichungen bei der Temperatur, bei der die Decarboxylierung sowie das Ausdampfen der Base eintritt. Diese Unterschiede werden nachfolgend aufgezeigt. Die durch die EGA ermittelten FTIR Spektren für die TBGs werden im Anhang in Abbildung A 10 bis A 13 dargestellt.

Die FTIR Spektren von TBD-CA zeigen, dass zwei Temperaturbereiche für die Emission der Gase des TBGs existieren. Zwischen 100°C und 175°C erfolgt die reine Decarboxylierung (Bande bei: 2350 cm^{-1}) des Carboxylats von CA. Im Bereich 200°C bis 300°C erfolgt ein Ausdampfen der Aminbase sowie des Carboxylats bei einer schwach stattfindenden Decarboxylierung (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} und 1650 cm^{-1}).

Die FTIR Spektren von TBD-MA weisen drei Temperaturbereiche für die Emission der Gase des TBGs auf. Zwischen 150°C und 175°C erfolgt die reine Decarboxylierung (Bande bei: 2350 cm^{-1}) des Carboxylats von MA. Im Bereich 175°C bis 250°C wird ein Ausdampfen der Aminbase sowie die Decarboxylierung des Carboxylats von MA dedektiert (Banden bei: 3000

bis 2500 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} und 1700 cm^{-1}). Ab 250°C wird MA vollständig umgesetzt und es kann nur mehr ein Verdampfen der Base beobachtet werden (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1})

Bei der Analyse von TBD-OS können drei Temperaturbereiche für die Emission der Gase des TBGs beobachtet werden. Zwischen 150°C und 200°C decarboxyliert (Bande bei: 2350 cm^{-1}) das Carboxylat von OS. Im Bereich 200°C bis 275°C erfolgt ein Ausdampfen der Aminbase sowie die weitere Decarboxylierung des Carboxylats von OS (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} , 1700 cm^{-1}). Ab 275°C ist OS vollständig umgesetzt und nur mehr die Base verdampft (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1})

Die FTIR Spektren von TBD-OX zeigen, nur einen Temperaturbereich für die Emission der Gase. Ab 250°C erfolgt ein Ausdampfen der Aminbase sowie die Decarboxylierung des Carboxylats von OX (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} und 1700 cm^{-1}).

Die FTIR Spektren von DBU-CA weisen wiederum zwei Temperaturbereiche für die Emission der Gase auf. Bei 150°C erfolgt ein Ausdampfen der Aminbase sowie die Decarboxylierung des Carboxylats von CA (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} , 1700 cm^{-1}). Ab 175°C ist CA vollständig umgesetzt und es wird ausschließlich die freie Base detektiert (Banden bei: 3000 bis 2500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1})

3.1.3. Absorptionseigenschaften

In weiterer Folge wurde die Lichtstabilität der synthetisierten TBGs untersucht und ob sie unter sichtbarem oder UV-Licht zu einem Freisetzen der Basen neigen bzw. ob diese ebenfalls als PBGs verwendet werden können. Die Photoreaktivität war auch insofern von Bedeutung da in weiterer Folge die Inkorporation der TBGs in lichthärtende Thiol-En Polymermatrizes erfolgte.^{76,77}

DBU-CA, TBD-CA, TBD-MA und TBD-OX sind nach der Synthese weiße Pulver. Nur TBD-OS weist in seiner Pulverform eine braun-rötliche Farbe auf.

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften mittels UV-VIS Spektroskopie wurden die TBGs in Acetonitril bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/L gelöst. Die Absorptionsspektren der TBGs (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA) werden in Abbildung 13 dargestellt.

In Abbildung 13 ist zu erkennen, dass die maximale Absorption (λ_{\max}) von TBD-CA, TBD-MA, DBU-CA und TBD-OX unter 250 nm liegt. Die Thermobasen sind ab etwa 250 nm transparent und daher durch langwelliges UV-Licht oder sichtbares Licht nicht anregbar.

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten TBGs ist TBD-OS durch eine Absorption im längerwelligeren UV-Bereich (bis etwa 350 nm) gekennzeichnet. Auch hier wird aber keine Aktivierung im sichtbaren Wellenlängenbereich erwartet (>400 nm).

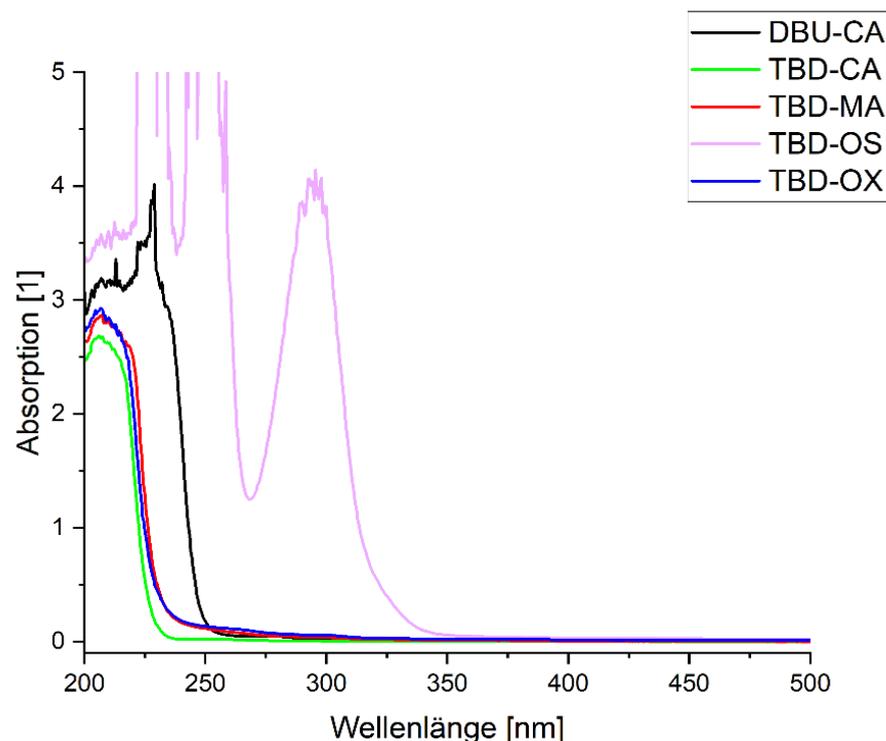


Abbildung 13: Darstellung der UV-Vis Absorption der thermolatenten Basen: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA

3.1.4. Basizitätseigenschaften der thermolatenten Katalysatoren

Das Potential der TBGs, nach thermischer Aktivierung die gebundene Base freizusetzen, wurde durch die Änderung des pH-Wertes qualitativ bestimmt. Hierzu wurden verschiedene wässrige Lösungen hergestellt, in denen der pH-Wert vor und nach Aktivierung des TBGs evaluiert wurde. Dieses selbst entwickelte Verfahren musste zur Bestimmung der Basizität der nicht aktivierten und aktivierten TBGs angewandt werden, da die thermische Aktivierung und Abspaltung niedermolekularer Produkte im gelösten Zustand mit einer starken schwärzlichen Verfärbung der Lösungsmittel einhergehen. Aufgrund dieses Verhaltens wäre die Ermittlung der Basizität mit dem gängigen Verfahren mittels Phenolrot und die durch die Basizität

resultierende farbliche Änderung nicht möglich gewesen.⁷⁸ Die Messung der Basizität nach dem entwickelten Verfahren wurde für die Basen: TBD und DBU, sowie vor und nach thermischer Aktivierung für die TBGs (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA) durchgeführt und wird im experimentellen Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Tabelle 3 stellt die pH-Werte sowie pK_S und pK_B der freien Basen dar.

Tabelle 4 zeigt den ermittelten pH-Wert der TBGs im nicht aktivierten und im aktivierten Zustand sowie die absolute Änderung des pH-Wertes nach thermischer Aktivierung der TBGs. Die Ergebnisse zeigen eindrücklich, dass es zu einer Zunahme des pH-Wertes nach thermischer Aktivierung des TBGs kommt. Dies bestätigt wiederum die Ergebnisse, die schon bei der thermischen Analyse festgestellt wurden. Bei Auslagerung unter Temperatur wird die Carbonsäure unter Bildung von Kohlenstoffdioxid thermisch zersetzt und die zuvor gebundene Base wird freigesetzt, was zu einer Steigerung der Basizität führt.

Tabelle 3: pH-Werte, pK_S und pK_B für Basen, welche für die Synthese der TBGs verwendet wurden

Base	pH-Wert		
	Gemessen	Literatur	Berechnet
TBD	13,00	26,20	-12,20
DBU	13,00	24,34	-10,34

Tabelle 4: Vergleich nicht aktivierter und aktivierter pH-Werte der TBGs

TBGs	pH-Wert nicht aktiviert	pH-Wert aktiviert	Δ pH
TBD-CA	7	13	6
TBD-MA	7	10	3
TBD-OS	7	10	3
TBD-OX	7	11	4
DBU-CA	7	13	6

3.2. Thiol-Epoxy Vitrimersystem

Als erste Polymermatrix, wurde das Thiol-Epoxy Netzwerk gewählt, welches durch geeignete Wahl der Monomere Esterbindungen und Hydroxylgruppen aufweist und sich somit für die Inkorporation der TBGs eignet. Dieses Netzwerk wird über eine nukleophile Thiol-Epoxy-Ringöffnungsreaktion gebildet. Zusätzlich wird die Aushärtung durch Aminbasen katalysiert und ist der Click-Chemie einzuordnen.^{2,35} Der Thiol-Epoxy Reaktionsmechanismus zeichnet sich durch hohe Ausbeuten, eine Reaktivität unter milden Bedingungen und eine hohe Selektivität ohne Bildung von Kondensationsprodukten aus.^{79,80,81} Die Thiol-Epoxy Netzwerke weisen häufig eine hohe optische Transparenz sowie eine niedere T_G auf. Durch diese niedere Lage der T_G haben die Netzwerke im Vergleich zu anderen vitrimeren Systemen (z.B. Epoxy-Anhydrid Netzwerke) eine höhere Mobilität, was vorteilhaft für die Kinetik der Bindungsaustauschreaktionen ($> T_V$) ist.⁸² Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die mechanischen Eigenschaften (z.B. Steifigkeit), T_G und T_V , des Netzwerkes durch die Wahl der Monomere eingestellt werden können.²⁵ Bei der Aushärtungsreaktion werden durch die basenkatalysierte Ringöffnung nur die β -Hydroxythioether-Verknüpfungen gebildet. Die funktionellen Esterbindungen in dem Netzwerk können daher nicht über den Reaktionsmechanismus gebildet werden.^{79,80,81,82} Aus diesem Grund ist es notwendig Monomere zu verwenden, die Esterbindungen enthalten, um Umesterungen in der Polymermatrix zu ermöglichen. Der TBG soll im nicht aktivierten Zustand eine ausreichende hohe Basizität aufweisen, um die Thiol-Epoxy-Reaktion zu katalysieren, aber eine geringe Reaktivität für Umesterungen aufweisen. Die Austauschreaktionen sollen erst nach gezielter thermischer Aktivierung und damit einhergehender Freisetzung der Base und daraus resultierender Basizitätszunahme aktiviert werden. Im ersten Schritt wurde ein Netzwerk aus den Thiolen Ethylenglycolbismercaptoacetat (EGMA) sowie Pentaerythritol-Tetrakis(3-Mercaptopropionat) (PETMP), und dem Epoxidmonomer Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA) gebildet. Die Strukturen der Monomere werden in Abbildung 14 dargestellt. Die Stöchiometrie wurde auf eine 1:1-Äquivalenz zwischen Thiol- und Epoxidgruppen eingestellt, wobei 60 mol% der funktionellen Thiolgruppen EGMA und 40 mol% PETMP zugeordnet wurden.

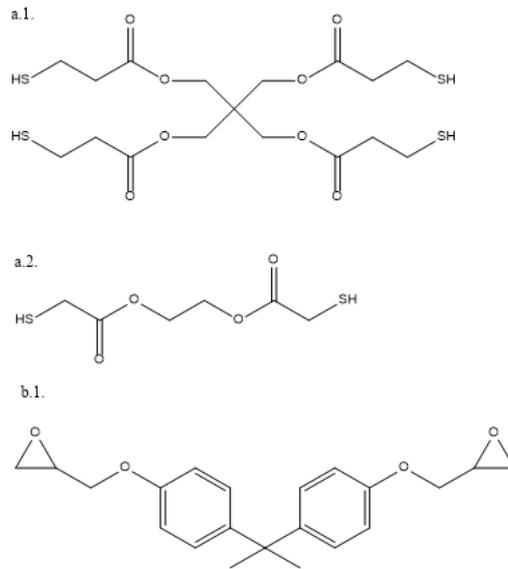


Abbildung 14: Chemische Strukturen der für das Thiol-Epoxy Vitrimersystem verwendeten Monomere: a.Thiole 1.PETMP 2.EGMA; b.Epoxid 1.DGEBA

Aufgrund der geringen TTBG wurde TBD-CA als thermolatente Base gewählt und mit 7,5 mol% in das Netzwerk eingebunden und nach dem von Gablier publizierten Verfahren gehärtet.⁸³ Im Gegensatz zu der in unter einer Minute ablaufenden Aushärtung mit der freien Aminbase TBD, verläuft die Bildung des Netzwerkes mit gleicher Stoffmenge TBD-CA als Katalysator mit deutlich reduzierter Reaktionsgeschwindigkeit ab.^{10,25} Auch 30 min nach der Zugabe des TBGs und starken Rührens bei Raumtemperatur war keine Gelierung zu beobachten, was das homogene Lösen des TBGs in dem Thiol-Epoxy-Harz erleichterte. Zum Herstellen von Prüfkörpern für die Spannungsrelaxationsmessungen wurde die Formulierung in eine Metallform eingegossen und für 144 Stunden bei 60°C in einem Ofen gehärtet. Das Harz wurde vor sowie nach thermischer Härtung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 15 dargestellt Aufgrund der Thiol-Epoxyd-Ringöffnung kommt es zur Bildung von β -Hydroxylthioethern, erkennbar an einer breiten Hydroxylbande (3425 cm^{-1}), und der Abnahme der Thiolbande (2565 cm^{-1}) sowie der Epoxidbande (914 cm^{-1}).^{79,80,81,82,84}

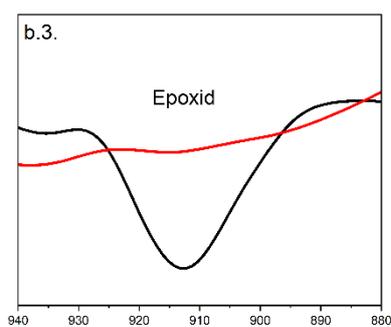
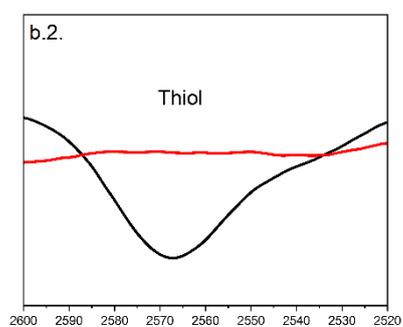
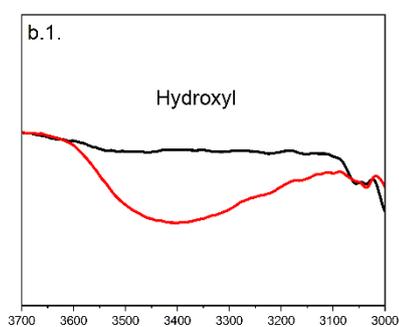
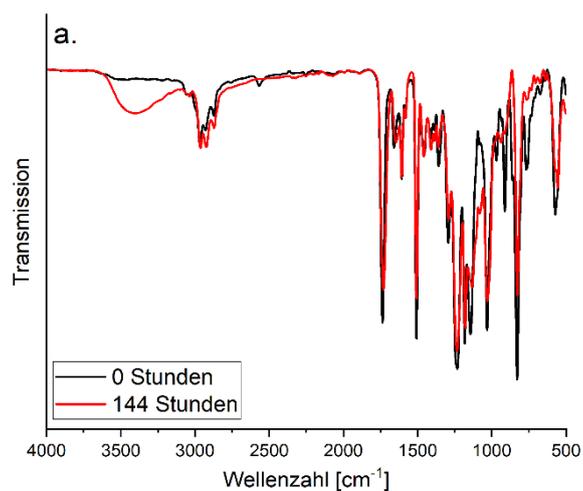


Abbildung 15: ATR-FTIR-Spektrum des Thiol-Epoxy Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA a. vor und nach der Auslagerung bei 60°C für 144 Stunden; b. Detaildarstellungen der 1. O-H-Streckschwingung bei 3425 cm^{-1} 2. S-H-Streckschwingung bei 2565 cm^{-1} und 3. Epoxid-Dehnschwingung bei 914 cm^{-1}

Die Netzwerkdicke wurde in weiterer Folge über Gleichgewichtsquellungen in Chloroform bestimmt. Der Gelgehalt liegt bei 71(+/-1) % während der Quellgrad 275 (+/-3) % beträgt.

Aufgrund dieses Ergebnisses ist davon auszugehen, dass sich noch vermehrt lösliche Anteile in der Polymermatrix befinden (z.B: freie Thiol- oder Epoxidmonomere, Katalysator).

Die thermische Beständigkeit des Thiol-Epoxy Netzwerkes wurde in weiterer Folge mittels TGA bestimmt (Abbildung 16). Das Netzwerk ist bis 135°C stabil und daher muss die T_{TBG} des thermolatenten Katalysators unter dieser Temperatur liegen

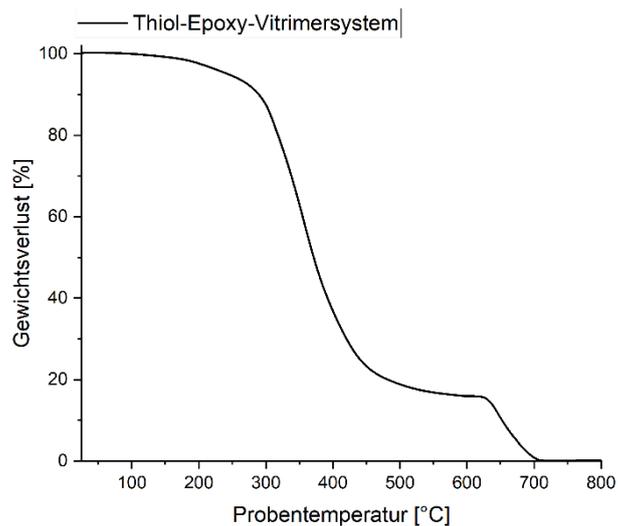


Abbildung 16: TGA-Analyse des Thiol-Epoxy Netzwerkes mit 7,5 mol% -TBD-CA

3.2.1. DSC Messungen an Thiol-Epoxy Vitrimersystemen

Zur Bestimmung der T_G des nicht aktivierten wie auch des aktivierten Netzwerkes wurden eine dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Die DSC-Messungen zeigen, dass nach der Aktivierung eine minimale Zunahme der T_G eintritt. Die T_G der nicht aktivierten Probe liegt bei 16°C und bei der aktivierten Probe bei 15°C. Die DSC Kurve wird im Appendix unter Abbildung A 14 dargestellt.

3.2.2. Spannungsrelaxationsversuche des Thiol-Epoxy Vitrimersystems

Die Spannungsrelaxationskurven wurden für das Thiol-Epoxy Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-CA in einem Temperaturbereich zwischen 70 und 100°C bestimmt. Die Messungen wurden dabei in 10°C-Intervallen durchgeführt, um die Gültigkeit der Linearität des Arrhenius-Gesetzes für die thermisch-freigesetzte Base zu beweisen. Die Aktivierung der Probe erfolgte hierbei direkt im Rheometer und wurde durch ein gezieltes Aufheizen und Auslagern der Probe bei der T_{TBG} für die t_{TBG} initiiert. Nach der Aktivierung des Katalysators wurde die Probe anschließend wieder auf die jeweilige Messtemperatur abgekühlt und die Spannungsrelaxationsversuche

durchgeführt. Nach empirischen Versuchen wurde festgestellt, dass für TBD-CA eine T_{TBG} von 130 °C für eine t_{TBG} von 10 Minuten die schnellste Relaxation lieferte. Hierbei muss jedoch angemerkt werden, dass die Probe während des Aufheizvorganges sowie des Abkühlvorganges für eine zusätzlich Zeitspanne von ca. 5 min der Auslagerungstemperatur ausgesetzt ist, was zu einer gewissen Toleranz für t_{TBG} führt.

Dieser T_v wurde ebenfalls empirisch ermittelt und wurde in einem Temperaturbereich zwischen 60° und 65°C lokalisiert. Dies konnte dadurch festgestellt werden, da nach Unterschreiten dieser Temperatur auch bei thermisch aktivierten Katalysatoren keine Austauschreaktionen möglich waren, was zu einem über die Zeit konstanten Verlauf der Spannungsrelaxationskurven führte. Da das Überschreiten dieser Temperatur essenziell ist, um Umesterungsreaktionen aktivieren zu können wurde die nachfolgenden Messungen zur thermischen Aktivierung bei Messtemperaturen größer als 65°C durchgeführt.

Abbildung 17a.1. und 17a.2. zeigen den normierten Spannungsrelaxationskurve ($G(t)/G_0$) in Abhängigkeit von der Messzeit (t) für eine aktivierte und eine nicht aktivierte Probe. Dabei zeigt Abbildung 17a.1. den normierten Spannungsrelaxationsverlauf bei einer Temperatur von 70°C und 46b bei 80°C. Neben den Spannungsrelaxationskurven werden in den Grafiken ebenfalls eine Gerade (schwarz) dargestellt welche den reziproken Wert der Eulerischen-Zahl darstellt und einen konstanten normierten Spannungsrelaxationswert von 0,3679 anzeigt. Es ist zu erkennen, dass die aktivierte Probe eine viel schnellere normierte Stressrelaxation zeigt als die nicht aktivierte Probe. Die aktivierte Probe erreicht bei einer Messtemperatur von 70°C nach einer Zeit von 8500 Sekunden eine normierte Spannungsrelaxation in der Höhe des Reziproken Wertes von $1/e$. Hingegen zeigt die nicht aktivierte Probe eine deutlich langsamere Abnahme. Nach 10.000 Sekunden erreicht die nicht aktivierte Probe nur einen normierten Spannungsrelaxationswert von $G(t)/G_0 = 0,76$. Ein signifikanter Unterschied ist daher zwischen aktivierter und nicht aktivierter Probe zu erkennen und beweist in weiterer Folge die gezielte thermische Aktivierung von TBD in dem untersuchten Thiol-Epoxy Vitrimersystem. Abbildung 17a.2. zeigt bei 80°C ähnliches Materialverhalten, nur relaxieren die Kurven bei der höheren Messtemperatur signifikant schneller. So erreicht die aktivierte Probe nach 2.500 Sekunden einen normierten Spannungsrelaxationswert von 0,3679 und die nicht aktivierte Probe erreicht auch nach 10.000 Sekunden nicht den reziproken Wert der Eulerischen-Zahl für die normierte Stressrelaxation, sondern nur einen Wert von $G(t)/G_0 = 0,6$. Die stattfindende Relaxation im nicht aktivierten Zustand des TBG, die zwar weitaus geringer ausfällt als bei der

aktivierten, kann darauf zurückgeführt werden, dass trotz der Stabilisierung und einhergehender starker Reduktion der Basizität der gebundenen Aminbase eine abgeschwächte Basizität des nicht aktivierten TBG vorhanden ist. Dies wurde durch Basizitätsversuche und in weiterer Folge durch die Bestimmung des pK_S und pK_B der jeweiligen TBGs im aktivierten und nicht aktivierten Zustand bestätigt. Der Spannungsabbau im nicht aktivierten Zustand des TBG kann jedoch ebenfalls auf die Wahl des Netzwerkes zurückgeführt werden. So wird im späteren Teil dieser Arbeit gezeigt werden, dass der nicht aktivierte TBG in einem anderen Netzwerk eine geringere Tendenz zur Relaxation aufweist als in der Thiol-Epoxy-Polymermatrix.

Abbildung 17b. zeigt den normierten Spannungsrelaxationsverlauf ($G(t)/G_0$) in Abhängigkeit von der Messzeit (t) für aktivierte Proben bei unterschiedlichen Messtemperaturen. Dabei werden in der Abbildung die Kurven für die Messtemperaturen 70°C (rot), 80°C (grün), 90°C (blau) und 100°C (violett) dargestellt. Anhand der Abbildung 17b. ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die normierte Stressrelaxation schneller und effizienter erfolgt. Die Zunahme der Relaxation kann dadurch erklärt werden, dass mit zunehmender Temperatur die Umesterungsreaktionen schneller ablaufen. Dabei zeigt die Relaxationszeit (τ) sich als eine Funktion der Temperatur gemäß dem Arrhenius-Gesetz, was ein charakteristisches Merkmal von Vitrimeren darstellt.^{1,25} Die Relaxationszeit (τ) wurde als jene Zeitspanne festgelegt, welche benötigt wurde, damit eine normierte Relaxationskurve, einer thermisch aktivierten Probe, welche bei einer bestimmten Temperatur T gemessen wurde, den reziproken Wert der Eulerischen-Zahl ($1/e = 0,3679$) erreicht. Dieser reziproke Wert wird neben den Spannungsrelaxationskurven in Abbildung 17b. als Gerade (schwarz) dargestellt. Die ermittelten Relaxationszeiten zeigen in Abhängigkeit mit dem reziproken Wert der jeweiligen Messtemperatur halblogarithmisch aufgetragen einen linearen Zusammenhang. Die benötigten Relaxationszeiten werden in Tabelle 5 für die Kurven von Abbildung 17b. dargestellt.

Aus den ermittelten Daten wurde anschließend der Arrhenius-Plot grafisch ausgewertet, dies wird in Abbildung 17c. dargestellt. In dieser zeigte sich nach Evaluierung eine eindeutige Korrelation der Messergebnisse in der Höhe von 0,996. Daher ist der Korrelation ein hoher Grad an Bestimmtheit der Messung zuzuordnen und die Plausibilität eines linearen Zusammenhanges nach dem Arrhenius-Gesetz für die vitrimeren Eigenschaften des Polymernetzwerkes mit einem aktivierten TBD-CA wurde bestätigt.

Für TBD-CA 7,5 mol% ergibt sich daraus im Thiol-Epoxy Vitrimersystem eine Aktivierungsenergie von $-91,16 \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$

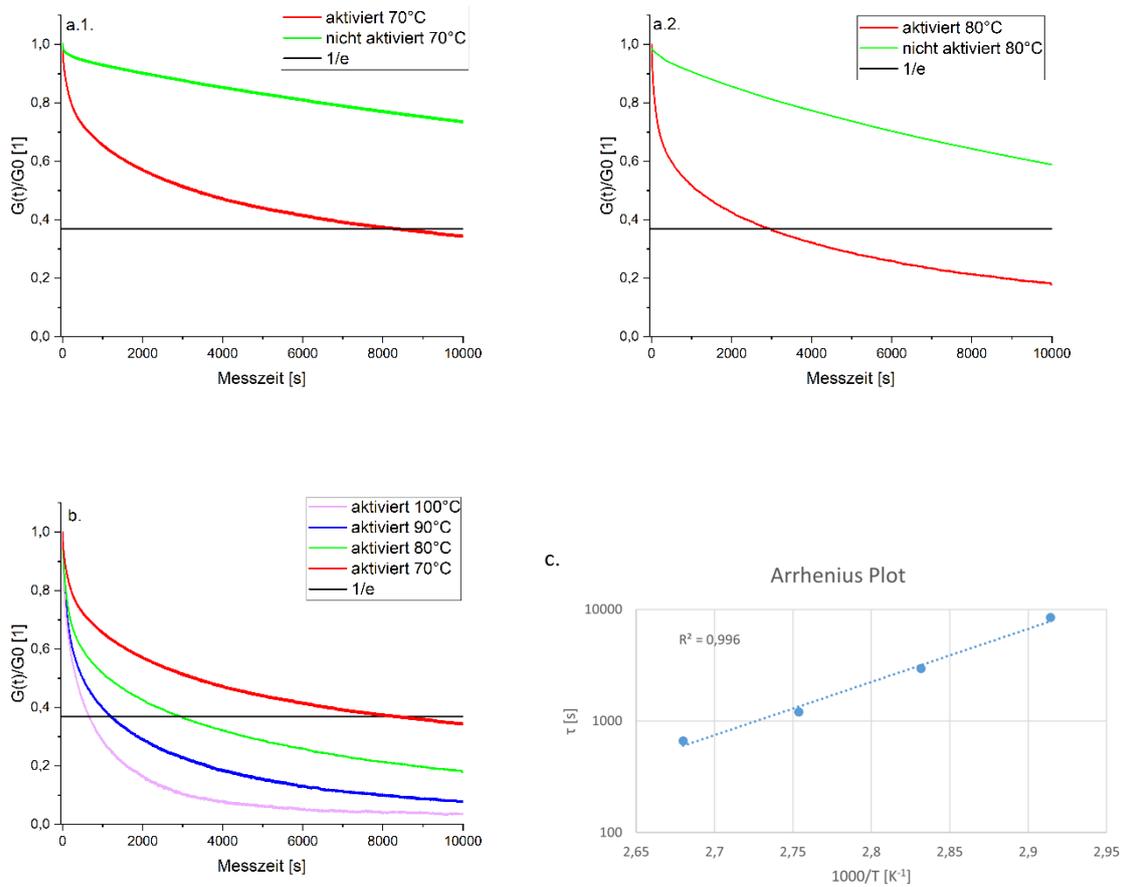


Abbildung 17: Thiol-Epoxy Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-CA: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei: 1. 70°C; 2. 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 70 und 100°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle 5: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes (1/e) für das Thiol-Epoxy Netzwerk 7,5 mol% TBD-CA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
70	2,91	8478
80	2,83	2959
90	2,75	1207
100	2,67	663

3.2.3. Untersuchungen der Morphologie der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme

Nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus der thermisch initiierten Freisetzung der Aminbase folgt eine Zersetzung der stabilisierenden Carbonsäure der thermolatenten Base. Bei dieser thermischen Zersetzung erfolgt eine Decarboxylierung, welche zur irreversiblen Bildung von niedermolekularen Produkten, im Falle von TBD-CA zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Acetonitril, führt. Die Bildung von Defekten in der Folge der thermischen Freisetzung von gasförmigen Produkten wurde mittels optischer Lichtmikroskopie untersucht.

In Abbildung 18a. wird die Mikroskopaufnahme einer nicht aktivierten und in Abbildung 18b die einer aktivierten Polymerschicht dargestellt. Abbildung 18a. zeigt eine glatte, blasenfreie Oberfläche. Nur wenige schwarz auftretende Einschlüsse können beobachtet werden. Diese Einschlüsse können durch Verschmutzungen oder Staub hervorgerufen worden sein. Abbildung 18b. zeigt blasenförmige Einschlüsse, die über die gesamte Oberfläche verteilt sind. Diese Blasen, die nur bei der aktivierten Probe auftreten zeigen visuell die eingetretene Decarboxylierung des Carboxylats der schwachen Carbonsäuren des aktivierten TBGs unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und Acetonitril.

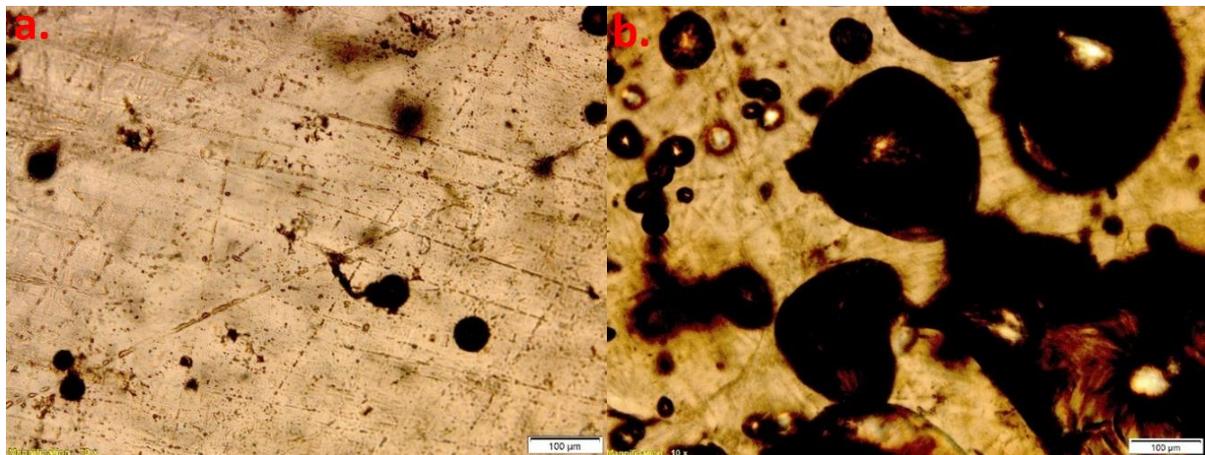


Abbildung 18: Aufnahmen mittels Lichtmikroskop bei 10-facher Vergrößerung der Oberflächen der Proben des Thiol-Epoxy Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA a) nicht aktiviert und b) aktiviert für 10 min bei 130°C

3.2.4. Ortsaufgelöste Spaltung der thermolatenten Base und lokale Umformung mit Thiol-Epoxy Vitrimersystem

Die ortsaufgelöste Spaltung von TBD-CA in einem Thiol-Epoxy Polymernetzwerk wurde durch ein Umformungsexperiment (Reshaping-Versuch) demonstriert. Abbildung 19 zeigt den

angewandten Umformprozess für die Probe. Als erster Schritt wurde eine Hälfte der Probe thermisch aktiviert und für 10 min auf eine auf 130°C beheizte Magnetrührerplatte gelegt und mit Gewichten auf dieser fixiert. Nach dem Aktivierungsprozess wurde die Probe von der beheizten Oberfläche entfernt und zeigte eine Änderung der Farbe wie auch der Oberflächenstruktur. Die aktivierte Seite war gekennzeichnet durch eine orange Verfärbung sowie einer Blasenbildung, die schon im Kapitel 3.2.3. Untersuchungen der Morphologie der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme diskutiert wurde. Im Anschluss erfolgte das Umformen in die neue Gestalt. Nach der DSC-Analyse und Bestimmung der T_G (Appendix, Abbildung A 14) wurde um ein Überschreiten der T_G zu garantieren die Probe auf eine Temperatur von 50°C durch vollständiges Auflegen der Probe auf den beheizten Magnetrührer erreicht. T_G wurde dabei gezielt überschritten. Das Überschreiten war essenziell um eine Verformung ohne Materialversagen zu initiieren. Anschließend erfolgte das Aufbringen einer Torsionskraft, um ein dreimaliges Verdrehen in die Probe einzubringen mit anschließender Fixierung in der neuen Form durch Fixierklammern. Nach den Spannungsrelaxationsversuchen (Abbildung 17a.2.) wurden 80°C in einem Ofen eingestellt, um bei der Probe bzw. der aktivierten Probe eine deutliche Spannungsrelaxation hervorrufen zu können. Durch diese Auslagerung sollte durch Umesterung die neue Netzwerktopologie von der umgeformten Probe angenommen werden. Nach Abbildung 17a.2. ist ebenfalls zu erkennen, dass die nicht aktivierte Seite der Probe bei 80°C keinen bzw. nur ein geringes Spannungsrelaxationsverhalten aufweisen sollte, welches ein Umformen nur in vergleichsweise geringes Ausmaß möglich macht. Die Probe wurde hierfür für 270 Minuten bei 80°C ausgelagert. Diese Zeitdauer wurde gewählt da dies nach Abbildung 17a.2. eine vollständige Relaxation der Probe zur Folge hatte. Nach der Entnahme aus dem Ofen und nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Probe aus den Klammern genommen. Da T_G über der Raumtemperatur liegt, wurde ein Einfrieren der neuen Form für die aktivierte und nicht aktivierte Seite der Probe festgestellt. Daher wurde die Probe im Anschluss für 30 Minuten bei 50°C, also wiederum deutlich über T_G in einem Ofen ausgelagert. Während dieser Auslagerung nahm die nicht aktivierte Seite der Probe wieder die ursprüngliche Form ein, da die Polymerketten wieder ihren ursprünglichen entropisch bevorzugten Ausgangszustand einnehmen.^{10,16,25} Hingegen nimmt die aktivierte Seite aufgrund der freigesetzten starken Aminbase und der damit resultierenden Umesterungsreaktionen die neue Form der Netzwerktopologie weiter ein und geht nicht in den Ausgangszustand zurück.⁸⁵

Die Ergebnisse zeigen daher, dass eine lokale Freisetzung der Base und gezielte Änderung der Form über Umesterungsreaktionen möglich sind. Zusätzlich ist anzumerken, dass die aktivierte Probe auch einen Monat nach Abschluss dieses Versuches die Form nicht mehr geändert hat, dementsprechend ist von einer irreversiblen Formstabilität auszugehen.

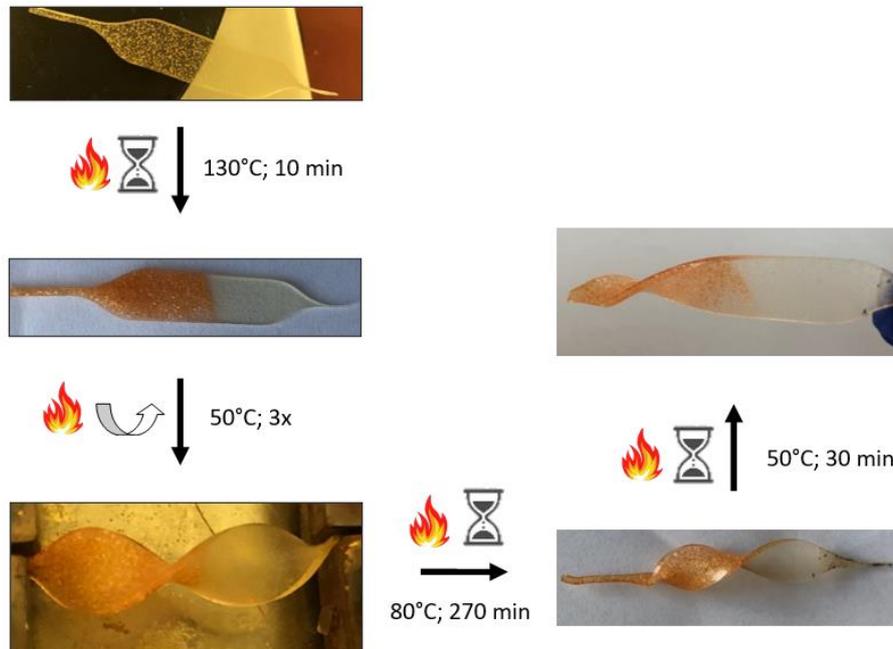


Abbildung 19: Überblick des Versuches der orts aufgelösten Spaltung einer Thiol-Epoxy Probe mit 7,5 mol% TBD-CA und bereichsweiser Aktivierung bei 130°C für 10 Minuten

3.2.5. Bestimmung der thermisch aktivierten Heilbarkeit der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme

In Abbildung 20 werden die Ergebnisse des Zugversuches grafisch dargestellt. Die Proben weisen vor und nach der thermischen Aktivierung des thermolatenten Katalysators einen ähnlichen Kurvenlauf auf. Der Unterschied hinsichtlich der Bruchdehnung kann auf die Versprödung nach der thermischen Aktivierung zurückgeführt werden. Anzumerken ist ebenfalls, dass sich die gebildeten Blasen im Prüfkörper wie Kerben verhalten, welche zusätzlich ein Versagen begünstigen, besonders bei spröderen Werkstoffen.^{86,87,88}

Nach Einbringen des Defekts, werden jedoch größere Unterschiede hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften ersichtlich. Der nicht aktivierte Prüfkörper weist eine maximale Spannung von 0,57 MPa sowie eine Bruchdehnung von 105% auf. Nach der thermischen Aktivierung der Base verringert sich die maximale Spannung auf 0,53 MPa und die Bruchdehnung auf 67%. Dieses vorzeitige Versagen der aktivierten Probe kann wieder durch

die während der Aktivierung entstehenden Blasen erklärt werden, welche unter Belastung wie viele kleine Kerben wirken. Diese begünstigen wiederum das Versagen der Probe.^{87,89}

Nach der thermischen der Heilung der Prüfkörper ist der Einfluss der aktivierten Base deutlich erkennbar. Während die nicht aktivierte Probe eine maximale Spannung von 0,61 MPa, sowie eine Bruchdehnung von 126% aufweist, werden bei der aktivierten Probe Werte von 1,28 MPa und 176% bestimmt. Diese starke Abweichung zeigt den heilenden Charakter der thermisch aktivierten Probe, welche durch die freigesetzte Base eine katalysierte Umesterungsreaktion in dem Polymernetzwerk hervorruft. Dabei ist anzumerken, dass die aktivierte Probe nach der Heilung sogar eine höhere maximale Bruchspannung aufweist als die Referenzprobe. Außerdem erfolgte das Versagen der Probe nicht im Bereich des geheilten Defekts. Im Vergleich dazu weist die nicht aktivierte geheilte Probe nur eine leichte Steigerung der Bruchspannung im Vergleich zur Referenzprobe auf. Dies lässt sich auf die schwache Basizität des QAS schließen und, dass auch dieser in der Lage ist Umesterungsreaktionen zu katalysieren, aber in weitaus geringerem Ausmaß. Nachstehend werden die durch den Zugversuch ermittelten Materialkennwerte der Prüfkörper in Tabelle 6 dargestellt.

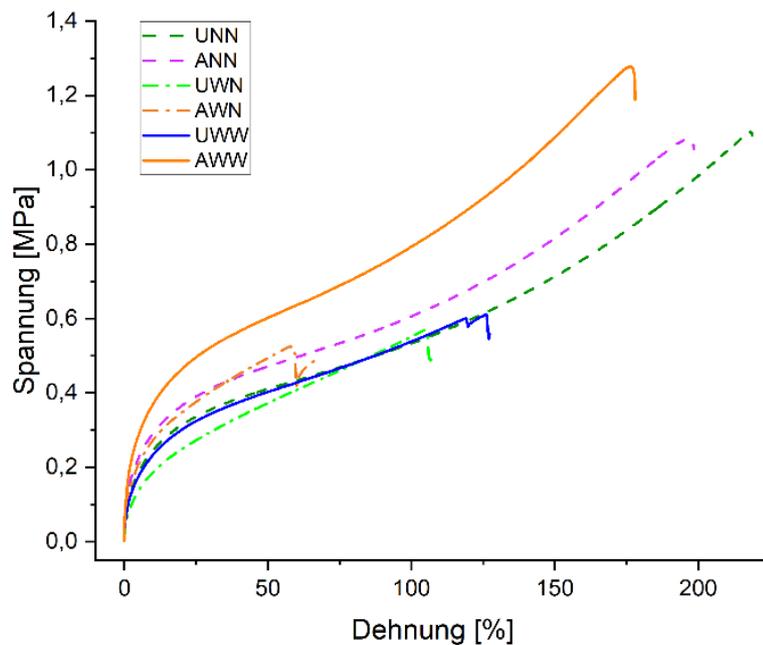


Abbildung 20: Spannungs-Dehnungskurven für die Thiol-Epoxy Netzwerke mit 7,5 mol% TBD-CA: nicht aktivierte Referenz (UNN), aktivierte Referenz (ANN), nicht aktivierte Probe mit Defekt (UWN), aktivierte Probe mit Defekt (AWN), nicht aktivierte Probe nach thermischer Heilung (UWW) und aktivierte Probe nach thermischer Heilung (AWW).

Tabelle 6: Darstellung der Materialkennwerte durch den Zugversuch für Thiol-Epoxy Netzwerke mit 7,5 mol% TBD-CA : nicht aktivierte Referenz (UNN), aktivierte Referenz (ANN), nicht aktivierte Probe mit Defekt (UWN), aktivierte Probe mit Defekt (AWN), nicht aktivierte Probe nach thermischer Heilung (UWW) und aktivierte Probe nach thermischer Heilung (AWW).

Probe	σ_{\max}	σ_R	ϵ_R	σ_{50}	σ_{100}	a	b	A_0
	MPa	MPa	%	MPa	MPa	mm	mm	mm ²
UNN	1,1	1,1	218,0	0,4	0,5	1,1	4,0	4,5
ANN	1,1	1,1	197,1	0,5	0,6	1,2	4,1	5,1
UWN	0,6	0,6	105,2	0,4	0,6	1,1	4,1	4,5
AWN	0,5	0,5	67,4	0,5	-	1,4	4,2	5,7
UWW	0,6	0,6	126,2	0,4	0,5	1,4	4,2	5,8
AWW	1,3	1,3	176,6	0,6	0,8	1,0	4,3	4,4

3.3. Thiol-En Vitrimersysteme

In weiteren Arbeiten wurde der Einsatz thermolatenter Katalysatoren für die Herstellung von Thiol-En Vitrimersystemen untersucht. Die Thiol-En Reaktion, auch Alkenhydrothiolierung genannt, beschreibt die Reaktion eines Alkens und eines Thiols unter der Bildung eines Thioethers aus.⁵⁵ Dieser Reaktionsmechanismus ist gekennzeichnet durch eine stöchiometrisch hohe Ausbeute, eine Stereoselektivität und hohen Reaktionsgeschwindigkeit, was diesen Reaktionstyp bei der Click-Chemie einordnet.^{36, 50, 51, 57} Die Aushärtung erfolgt radikalisch und kann durch thermische oder Photoinitiatoren gestartet werden. Theoretisch kann der Reaktionsmechanismus auch basenkatalysiert werden (Thiol-Michael Reaktion), jedoch ist die Aushärtung weitaus langsamer als radikalisch initiiert.^{35, 55} Zusätzlich ist das Netzwerk feuchtigkeitstolerant.^{90, 91} Bei der Vernetzungsreaktion werden weder Esterbindungen noch Hydroxylgruppen gebildet, welche für die Umesterungsreaktionen benötigt werden. Aus diesem Grund ist es notwendig Monomere zu verwenden, die Esterbindungen und/oder Hydroxylgruppen enthalten, um Umesterungen im ausgehärteten Netzwerk zu ermöglichen. In diesem Netzwerk wurde als Thiol Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) (PETMP-OH) und als Alkenmonomer Trimethylpropan-diallyl-ether (TMPDE) verwendet. Die Strukturen der Monomere werden in Abbildung 21 dargestellt. Die Stöchiometrie wurde auf eine 1:1-Äquivalenz zwischen Thiol- und Alkengruppen eingestellt. Aufgrund der Monomerstrukturen war ein stöchiometrisches Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Esterbindungen nicht möglich. Als Radikalbildner wurde für die Netzwerke der Typ 1 PI Irgacure®TPO-L (1 mol%) verwendet. Dieser wurde gewählt, um das Netzwerk mit sichtbarem Licht (405 nm) aushärten zu können, dass auch in anschließenden 3D-Druckexperimenten als Anregungswellenlänge eingesetzt wurde.

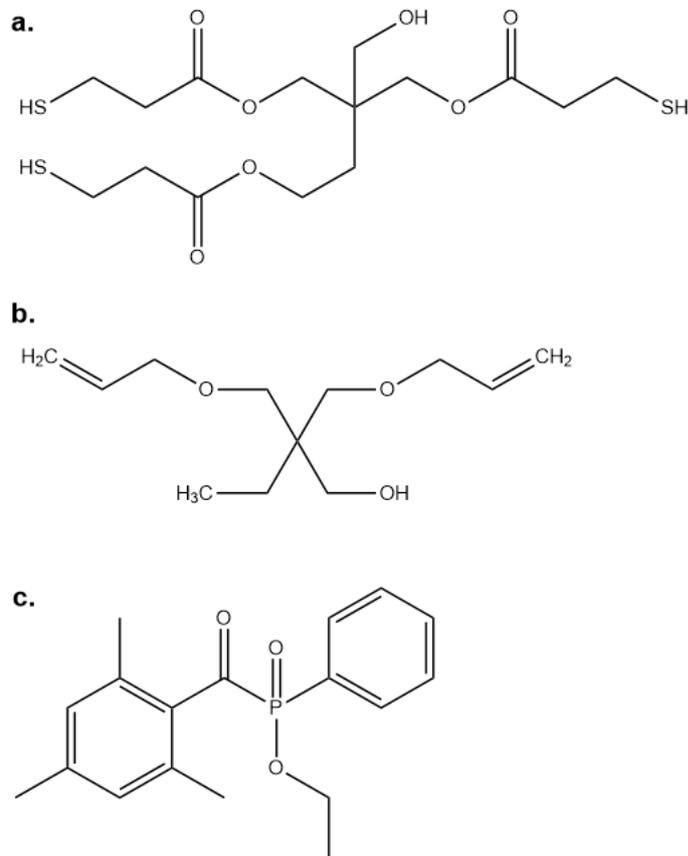


Abbildung 21: Chemische Strukturen der für das Thiol-En Vitrimersystem verwendeten Monomere: a. PETMP-OH; b. TMPDE; sowie PI: c. Irgacure®TPO-L;

Netzwerke mit den synthetisierten thermolatenten Basen: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA, wurden hergestellt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Gehalt an TBGs in mol% bezogen auf Thiolgruppen in den Thiol-En Netzwerken

TBG	Gehalt in Thiol-En Netzwerk
	Mol%
TBD-CA	7,5
TBD-MA	7,5
TBD-OS	5,0
TBD-OX	7,5
DBU-CA	7,5

Die photochemische Härtung wurde mittels ATR-FTIR-Spektroskopie verfolgt. Dies wird für TBD-CA in Abbildung 22 dargestellt. Die ATR-FTIR Spektroskopie der TBGs: TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA werden aufgrund der mit TBD-CA übereinstimmenden Spektren im Appendix dargestellt (Abbildungen A 20 bis A 23). Aufgrund der radikalischen Polymerisationsreaktion kommt es zum Verschwinden der S-H-Streckschwingungen der Thiolgruppe (2565 cm^{-1}) und der C=C-H-Deformationsschwingung der Vinylgruppe (923 cm^{-1}).^{73,74,75,92} In allen untersuchten Netzwerken konnte eine effiziente Härtung beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die thermolatente Base den radikalischen Härtungsmechanismus nicht signifikant beeinflusst.

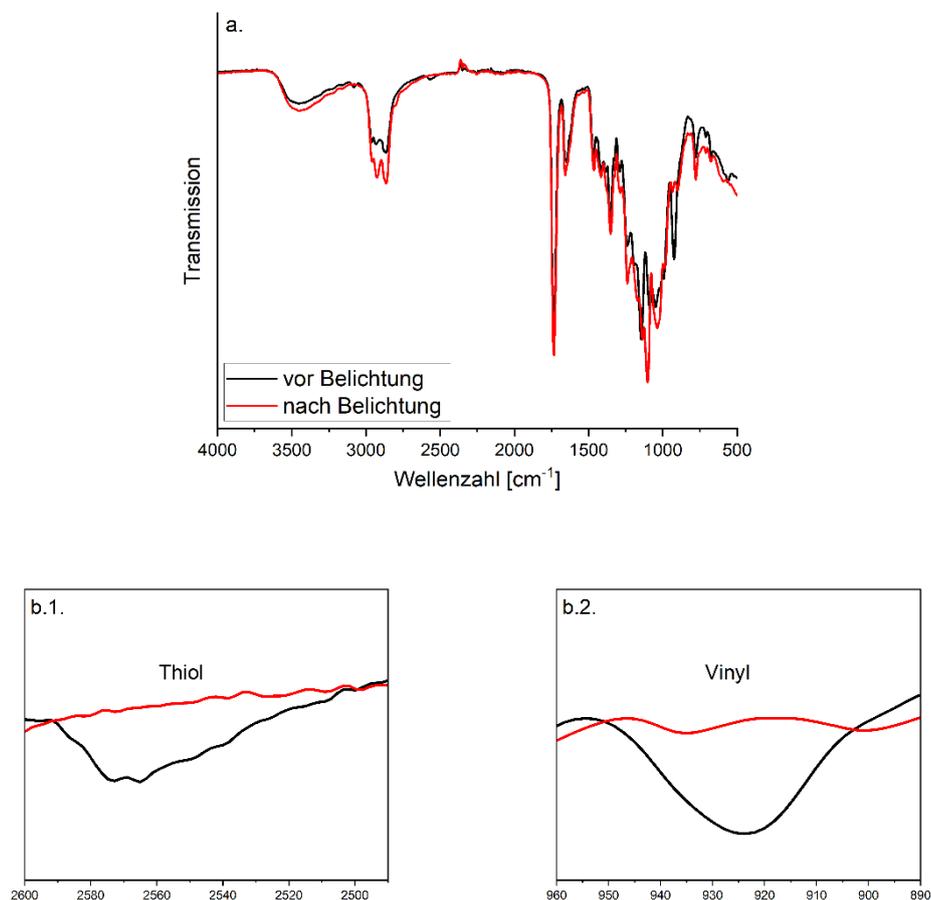


Abbildung 22: ATR-FTIR-Spektrum der Thiol-En Probe mit 7,5 mol% TBD-CA a. vor und nach der Belichtung; b. Detailaufnahmen zeigen 1. S-H-Streckschwingung bei 2565 cm^{-1} ; 2. C=C-H-Deformationsschwingung bei 923 cm^{-1}

Die Vernetzungsdichte des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA wurde über Gleichgewichtsquellung in Chloroform ermittelt. Das Netzwerk betrug einen Gelgehalt von 71(+/-1) % und einen Quellgrad von 325(+/-3) %. Dieser eher geringe Gelgehalt kann wie schon

bei den Thiol-Epoxy Vitrimersystemen aufgrund einer unvollständigen Vernetzung oder dem gelösten Katalysator zurückgeführt werden.

Die thermische Stabilität des Thiol-En Netzwerkes wurde mittels TGA untersucht (Abbildung 23). Das Netzwerk ist bis zu einer Temperatur von 195°C stabil. In weiterer Folge darf die T_{TBG} nicht bei einer Temperatur größer oder gleich dieser liegen. Da nach den thermischen Stabilitätsmessungen die Aktivierungstemperatur (T_{TBG}) für die thermolatenten Basen unter 195°C liegt, konnten TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX sowie DBU-CA für die Herstellung von Thiol-En Vitrimersystemen eingesetzt werden.

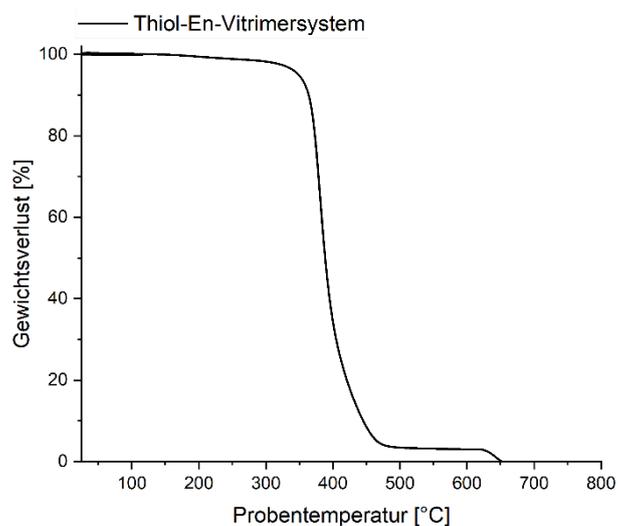


Abbildung 23: TGA-Analyse des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA

3.3.1. DSC Messungen an Thiol-En Vitrimersystemen

Zur Bestimmung der T_G wurden DSC-Messungen an den Thiol-En Netzwerk mit den thermolatenten Katalysatoren TBD-CA (7,5 mol%), TBD-MA (7,5 mol%), TBD-OS (5,0 mol%), TBD-OX (7,5 mol%) und DBU-CA (7,5 mol%) durchgeführt. Der T_G der Netzwerke liegt unter Raumtemperatur und steigt nach thermischer Freisetzung der Base leicht an. Die T_G für das Netzwerk mit jeweiligen TBG, sowie die absolute Änderung von T_G werden in Tabelle 8 dargestellt. Wie schon bei den Thiol-Epoxy Netzwerken erfolgt bei den Thiol-En Netzwerken nach thermischer Aktivierung eine Zunahme von T_G . Dies wird in Tabelle 8 dargestellt. Die Graphen der DSC für die TBGs werden im Appendix unter Abbildung A 15 bis A 19 dargestellt.

Tabelle 8 : Durch die DSC-Messung ermittelte T_G des Thiol-En Netzwerkes mit TBGs im nicht aktivierten und aktivierten Zustand der Proben

Probe:	T_G nicht aktiviert	T_G aktiviert	T_G Änderung
	[°C]	[°C]	[°C]
TBD-CA 7,5 mol%	-22	-20	2
TBD-MA 7,5 mol%	-22	-21	1
TBD-OS 5,0 mol%	-28	-21	7
TBD-OX 7,5 mol%	-27	-22	5
DBU-CA 7,5 mol%	-22	-20	2

3.3.2. Spannungsrelaxationsversuche des Thiol-En Vitrimersystems

Die Spannungsrelaxationskurven wurden für die Thiol-En Polymermatrix mit den inkorporierten TBGs TBD-CA (7,5 mol%), TBD-MA (7,5 mol%), TBD-OS (5,0 mol%), TBD-OX (5 mol%) und DBU-CA (7,5 mol%) durchgeführt. Die Messungen erfolgten hierbei, abhängig von der gewählten Probe, in einem Temperaturbereich zwischen 70 bis 100 °C (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OX und DBU-CA) oder von 80 bis 110°C (TBD-OS). Die Messungen wurden dabei in einem Temperaturintervall von 10°C durchgeführt, um die Gültigkeit der Linearität des Arrhenius-Gesetzes zu verifizieren. Zur thermischen Aktivierung wurden T_{TBG} und t_{TBG} aus Tabelle 9 verwendet.

Tabelle 9: Experimentell ermittelte Aktivierungstemperaturen und Aktivierungszeiten für die thermolatenten Basen: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA

TBG	T_{TBG}	t_{TBG}
	°C	Minuten
TBD-CA	130 (+/-10)	15 (+/-5)
TBD-MA	180 (+/-10)	15 (+/-5)
TBD-OS	180 (+/-10)	15 (+/-5)
TBD-OX	190(+/-10)	25 (+/-5)
DBU-CA	130 (+/-10)	15 (+/-5)

In Abbildung 24a.1. sind die Spannungsrelaxationskurven des Thiol-En Netzwerkes mit TBD-CA (7,5 mol%) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die aktivierte Probe eine viel schnellere normierte Stressrelaxation zeigt als die nicht aktivierte Probe. Die aktivierte Probe erreicht bei einer Messtemperatur von 70°C nach einer Zeit von 1949 Sekunden eine normierte Spannungsrelaxation in der Höhe des reziproken Wertes der Eulerischen-Zahl (0,3967). Hingegen zeigt die nicht aktivierte Probe eine signifikante Abnahme über den normierten Spannungsrelaxationsverlauf. Ein signifikanter Unterschied ist daher zwischen aktivierter und nicht aktivierter Probe zu erkennen und beweist in weiterer Folge die gezielte thermische Aktivierung von TBD im Thiol-En Netzwerk. Abbildung 24.a.2. zeigt bei 80°C ein ähnliches Verhalten, nur relaxieren die Kurven bei der höheren Messtemperatur eindeutig schneller. So erreicht die aktivierte Probe nach 758 Sekunden einen normierten Spannungsrelaxationswert von 0,3679 ($1/e$) und die nicht aktivierte Probe erreicht auch nach 10.000 Sekunden nur eine normierte Stressrelaxation ($G(t)/G_0$) in der Höhe von 0,83. Die stattfindende Relaxation im nicht aktivierten Zustand des TBG, die zwar weitaus geringer ausfällt als bei der aktivierten Probe, kann darauf zurückgeführt werden die Basizität des QAS ausreicht, um Umesterungsreaktionen zu aktivieren. Weiters zeigt sich, dass diese Tendenz für Umesterungsreaktionen im nicht aktivierten Zustand eine Abhängigkeit zu Messtemperatur und Messungszeit aufweist. Dies zeigt sich dadurch, dass bei einer Temperatur von 80°C nach 4000 Sekunden eine beginnende Aktivierung der thermolatenten Base stattfindet. Dies ist durch den auftretenden Knick in der Kurve der nicht aktivierten Probe zu erkennen. So ist in Abbildung 24a.2. für die nicht aktivierte Probe bei einer Messtemperatur von 80°C nach einer Messdauer von 4000 Sekunden eine kontinuierliche Abnahme der normierten Spannungsrelaxation zu erkennen. Diese Abnahme der normierten Spannungsrelaxation tritt in Abbildung 24.a.1. bei einer Messtemperatur von 70°C nicht auf.

Abbildung 24b stellt den erwarteten Verlauf der aktivierten normierten Spannungsrelaxationsverläufe für die Messtemperaturen 70°C, 80°C, 90°C und 100°C dar. Eine Zunahme der normierten Spannungsrelaxation pro Zeitintervall mit zunehmender Messtemperatur ist zu erkennen. Die jeweilig benötigte Zeit zum Erreichen eines normierten Wertes der Spannungsrelaxation in der Höhe des reziproken Wertes der Eulerischen-Zahl (0,367) für die bei unterschiedlichen Messtemperaturen ermittelten Spannungsrelaxationskurven der aktivierten Proben werden in Tabelle 10 dargestellt.

In Abbildung 24c. zeigt sich nach Evaluierung eine eindeutige Korrelation der Messergebnisse in der Höhe von 0,9813, was einen hohen Grad an Bestimmtheit der Messung zuordnet und die Plausibilität einen linearen Zusammenhang nach dem Arrhenius-Gesetz für die vitrimeren Eigenschaften des Polymernetzwerkes mit einem aktivierten TBD-CA bestätigt.

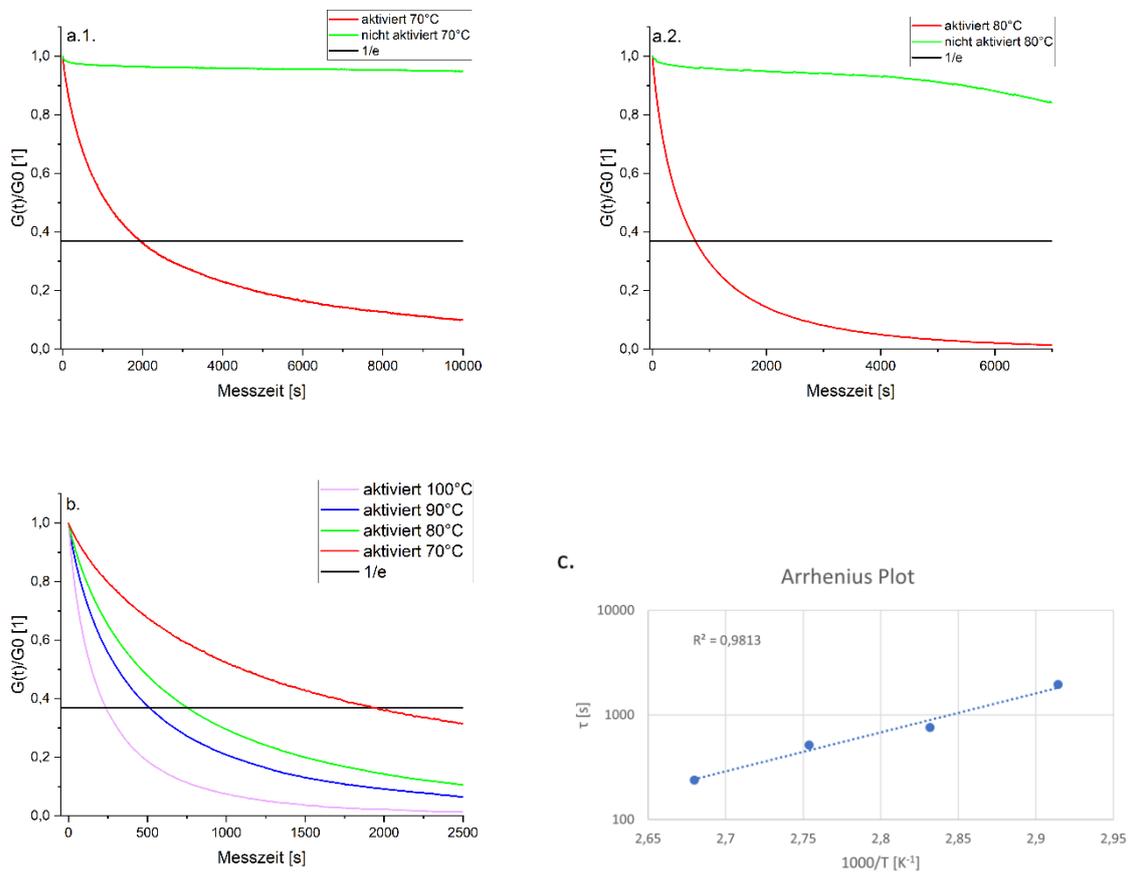


Abbildung 24: Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-CA: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei: 1. 70°C; 2. 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 70 und 100°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle 10: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes ($1/e$) für das Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-CA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
70	2,91	1949
80	2,83	758
90	2,75	516
100	2,67	238

Aufgrund des ähnlichen Verlaufs der Spannungsrelaxationskurven für TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA werden die Ergebnisse dieser im Appendix dargestellt (Abbildung A 25 bis A 28 sowie Tabellen A 1 bis A 4).

In Abbildung 25 werden die aus der Regression ermittelten linearen Funktionen für die TBGs: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA gegenübergestellt. In Tabelle 11 werden für die TBGs die aus den extrapolierten Funktionen rechnerisch ermittelten Aktivierungsenergien (E_A) dargestellt. E_A kennzeichnet jene Energie, die aufgewendet werden muss, um durch den Katalysator Austauschreaktionen im Vitrimersystem zu starten. Trotz gleicher Base (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS und TBD-OX) erfolgt die Freisetzung dieser abhängig vom TBG nicht überall gleich effizient, was sich durch eine höhere E_A zeigt.⁶ Es ist zu erkennen, dass TBD-CA die geringste E_A benötigt, daher kann TBD-CA als effektivstes System im Thiol-En Vitrimersystem bezeichnet werden. Auch im Vergleich mit DBU-CA, welches die gleiche Stabilisierungsgruppe aufweist, jedoch die Base DBU nach Aktivierung freisetzt, zeigt eine deutlich höhere E_A . Wird jedoch das Augenmerk auf die Geschwindigkeit der Relaxation gelegt zeigt sich DBU-CA als schnellstes System hinsichtlich Umesterungsreaktionen.

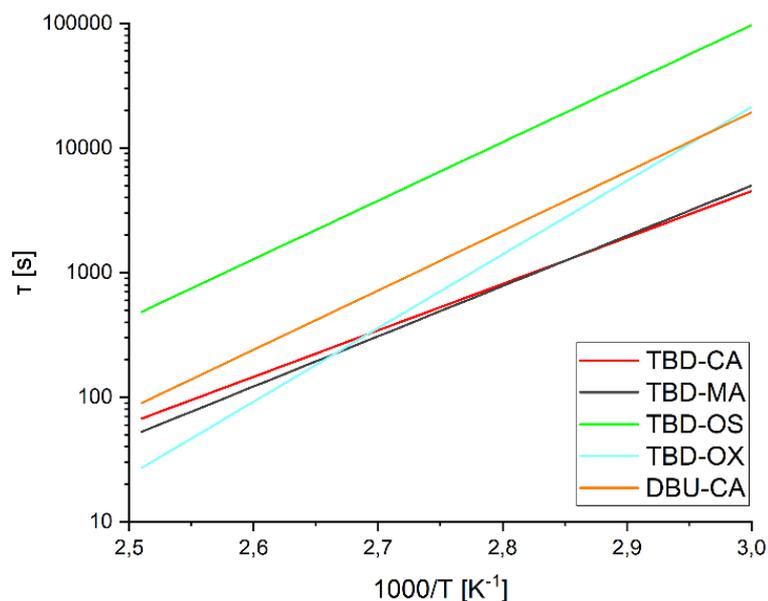


Abbildung 25: Gegenüberstellung der Arrhenius-Plots der benötigten Relaxationszeiten im Thiol-En Vitrimersystem durch aus Regression erhaltenen Funktionen aus den ermittelten Messpunkten für TBGs TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle 11: Rechnerisch bestimmte Aktivierungsenergien für TBGs TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA in Thiol-En Netzwerken

TBG	EA
	Jmol ⁻¹
TBD-CA	-71,32
TBD-MA	-77,19
TBD-OS	-89,87
TBD-OX	-113,11
DBU-CA	-99,11

3.3.3. (Photo)-rheologische Untersuchungen des Thiol-En Vitrimersystems

Um die 3D Druckbarkeit des Thiol-En Harzes zu überprüfen, wurden sowohl rheologische als photorheologische Messungen durchgeführt. Dafür wurde eine Thiol-En Formulierung hergestellt, welche 1% mol% PI Irgacure® TPO-L, 1 mol% Farbstoff Sudan II und 7,5 mol% TBD-CA enthielt. Farbstoffe wie Sudan II können den Effekt von Streulicht verringern und dadurch die Formgenauigkeit der dreidimensional gedruckten Formteile verbessern. Um realitätsnahe Bedingungen wie beim 3D Druck zu gewährleisten wurde der Farbstoff auch schon während der rheologischen und photorheologischen Messungen in das Netzwerk inkorporiert.

Die rheologische Messung des Harzes wurde bei einer konstanten Scherrate von 300 1/s und bei einer Messtemperatur von 25°C durchgeführt. Der entsprechende Graph wird im Appendix (Abbildung A 24) dargestellt. In diesem ist der konstante Verlauf der Viskosität zu beachten. Ein konstanter Verlauf ist essenziell für eine gute Druckbarkeit. Ein unstetiger oder fluktuierender Verlauf wäre ein Zeichen von ungelösten Stoffen im Harz, oder von unerwünschten Vorpolymerisation.

Abbildung 26 stellt die photorheologische Messung des Thiol-En Harzes mit 7,5 mol% TBD-CA dar. Die schwarze Kurve stellt das Verlustmodul dar und die rote das Speichermodul. Anhand des Speichermoduls ist zu erkennen, dass das Speichermodul innerhalb weniger Minuten Belichtungszeit einen konstanten Wert bei 0,8 MPa einnimmt. Daher ist davon auszugehen, dass das Thiol-En Harz druckbar ist.

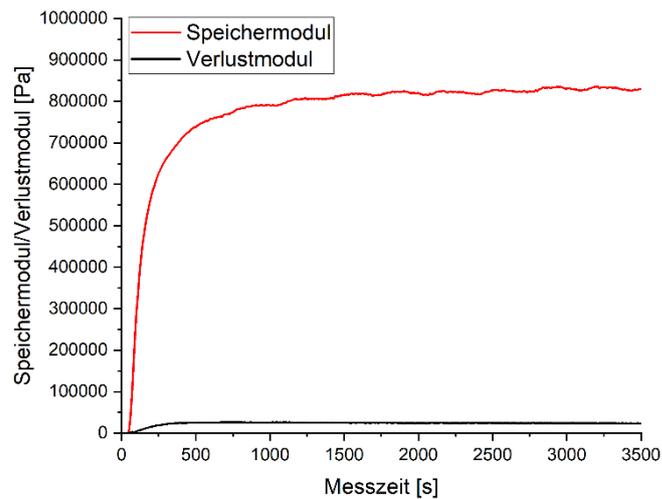


Abbildung 26: Photorheologische Messung des Speichermoduls und des Verlustmoduls des Thiol-En Harzes mit 1 mol% PI Irgacure® TPO-L, 1 mol% Sudan II und 7,5 mol% TBD-CA

Erste Druckversuche wurden im Anschluss mit einfachen Geometrien erfolgreich durchgeführt (Abbildung 27). Zur Bestimmung der Auflösung wurde eine Kammstruktur gedruckt und Strukturen bis zu einer Schichtdicke von 1 mm konnten erfolgreich gefertigt werden. Aufgrund dieser Resultate ist davon auszugehen, dass auch noch komplexere Konstruktionselemente mit diesem System dreidimensional gedruckt werden können, die thermisch aktivierbare Vitrimereigenschaften (z.B.: Heilbarkeit oder Umformbarkeit) aufweisen.

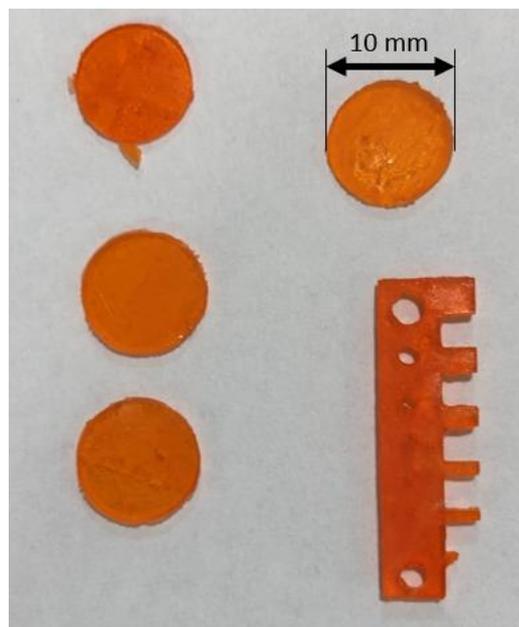


Abbildung 27: Druckversuche erster Formen des Thiol-En Netzwerkes mit 1 mol% Irgacure® TPO-L, 1 mol% Sudan II und 7,5 mol% TBG-TBD-CA

3.3.4. Untersuchungen der Morphologie der Thiol-Epoxy Vitrimersysteme

Die Morphologie der Netzwerke in Folge der thermischen Freisetzung der Base wurden mittels optischer Lichtmikroskopie untersucht. Die Abbildungen 28a. bis 32a. zeigen für alle nicht aktivierten Proben eine glatte Oberfläche, die keine Poren aufweisen. Nur wenige schwarz auftretende Einschlüsse können beobachtet werden. Diese Einschlüsse können durch Verschmutzungen oder Staub hervorgerufen werden. Die Abbildungen 28b. bis 32b. zeigen bei allen aktivierten Proben blasenförmige Einschlüsse, die teilweise in einer auskristallisierenden Topografie über die gesamte Probenoberfläche verteilt sind. Diese Einschlüsse, die nur bei der aktivierten Probe auftreten, zeigen visuell die eingetretene Decarboxylierung des TBGs unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und weiterer niedermolekularer Produkte.

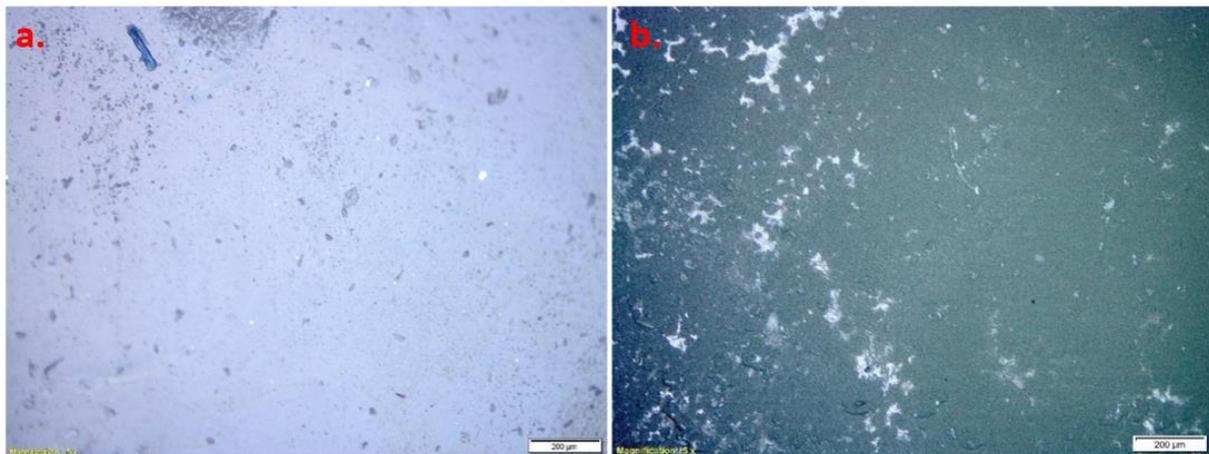


Abbildung 28: Aufnahmen mittels Lichtmikroskops bei 5-facher Vergrößerung der Oberflächen der Proben des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA a) nicht aktiviert b) aktiviert für 10 min bei 180°C

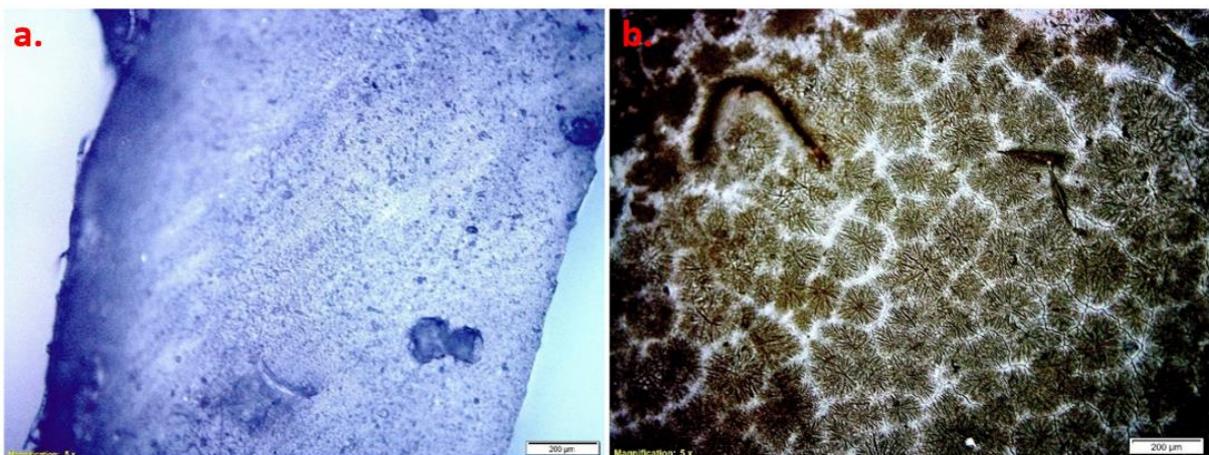


Abbildung 29: Aufnahmen mittels Lichtmikroskops bei 5-facher Vergrößerung der Oberflächen der Proben des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA a) nicht aktiviert b) aktiviert für 10 min bei 180°C

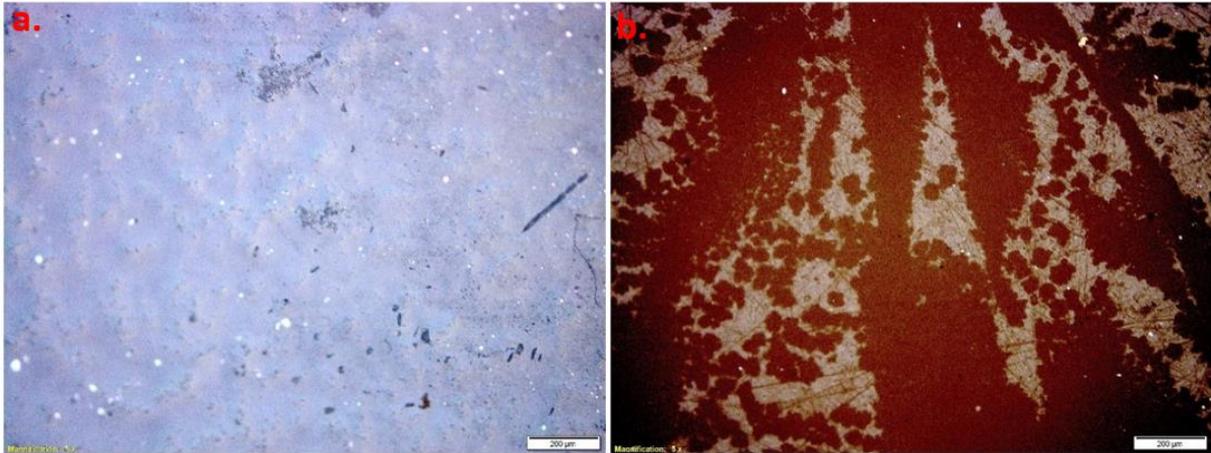


Abbildung 30: Aufnahmen mittels Lichtmikroskops bei 5-facher Vergrößerung der Oberflächen der Proben des Thiol-En Netzwerkes mit 5 mol% TBD-OS a) nicht aktiviert b) aktiviert für 10 min bei 180°C

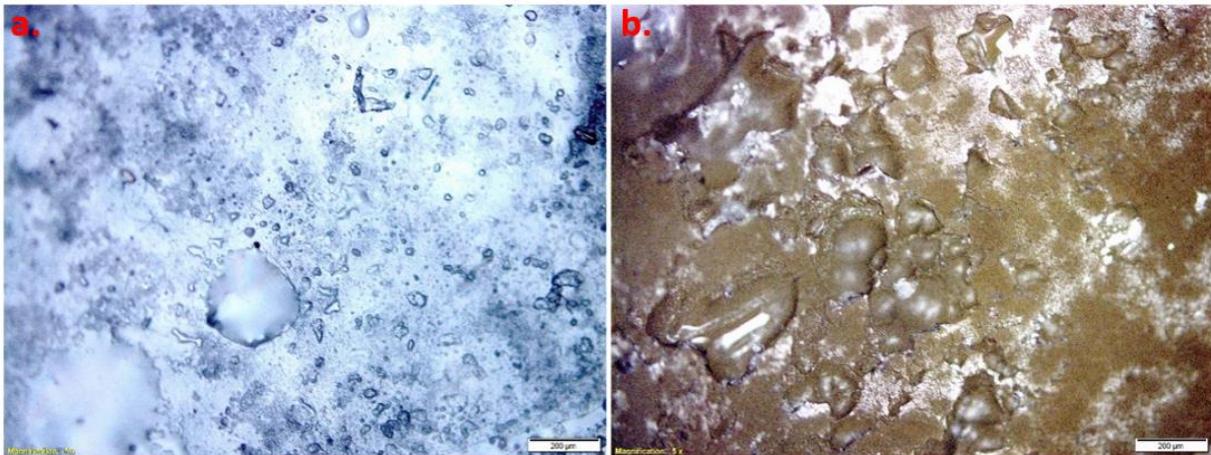


Abbildung 31: Aufnahmen mittels Lichtmikroskops bei 5-facher Vergrößerung der Oberflächen der Proben des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX a) nicht aktiviert b) aktiviert für 20 min bei 190°C

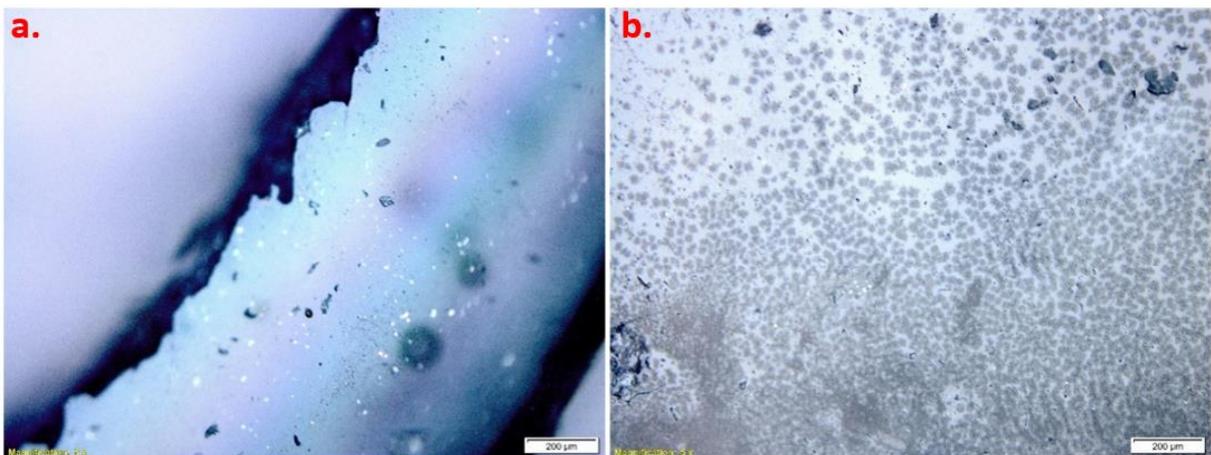


Abbildung 32: Aufnahmen mittels Lichtmikroskops bei 5-facher Vergrößerung der Oberflächen der Proben des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA a) nicht aktiviert b) aktiviert für 10 min bei 130°C

3.3.5. Ortsaufgelöste Spaltung der thermolatenten Base und lokale Umformung mit Thiol-En Vitrimersystem

Nach dem erfolgreichen Reshaping-Versuch mit der Thiol-Epoxy Polymermatrix sollte die ortsaufgelöste Spaltung der thermolatenten Base TBD-CA auch in Thiol-En Netzwerken gezeigt werden. Abbildung 33 zeigt den angewandten Umformprozess für die Probe. Als erster Schritt wurde die eine Seite der Probe für 10 min auf eine auf 130°C erhitzte Magnetrührerplatte gelegt und mit Gewichten fixiert. Nach dem Aktivierungsprozess wurde die Probe von der beheizten Oberfläche entfernt und war durch eine gelbe Verfärbung gekennzeichnet. Im Anschluss erfolgte das Umformen in die neue Gestalt. Die Probe wurde dabei für 70 Minuten bei 80°C ausgelagert. Diese Zeitdauer wurde gewählt, weil sie nach Abbildung 24b eine vollständige Relaxation der Probe zur Folge hatte. Nach der Entnahme aus dem Ofen und nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Probe von der Fixierung gelöst. Da T_G unter 0°C liegt zeigte sich nach dem Öffnen die Materialantwort auf den durchgeführten Umformprozess. Analog zu Formgedächtnispolymeren ging die nicht aktivierte Seite der Probe in die ursprüngliche Form zurück.¹⁰ Hingegen nimmt die aktivierte Seite aufgrund der freigesetzten starken Aminbase und der damit resultierenden Umesterungsreaktionen die neue Form weiter ein. Zusätzlich ist anzumerken, dass die aktivierte Probe auch einen Monat nach Abschluss dieses Versuches (wie auch die Thiol-Epoxy) Probe die Form nicht mehr geändert hat, dementsprechend ist von einer irreversiblen Formstabilität auszugehen.

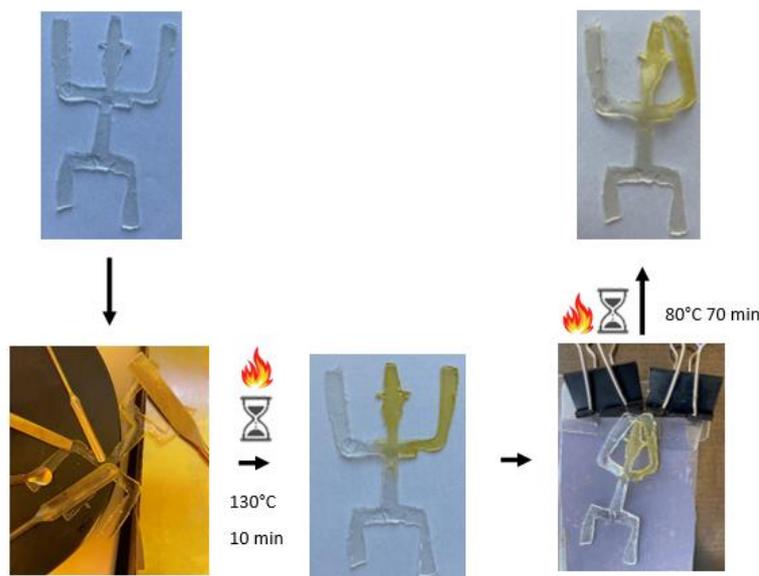


Abbildung 33: Überblick des Versuches der ortsaufgelösten Spaltung einer Thiol-En Probe mit 7,5 mol% TBD-CA und bereichsweiser Aktivierung bei 130°C für 10 Minuten

3.3.6. Thiol-En-3K Vitrimersystem

Um die Effizienz des Thiol-En Vitrimersystems weiter verbessern zu können wurde eine weitere Komponente in das System eingebunden. Aufgrund dieser insgesamt am Vernetzungsmechanismus beteiligten drei Komponenten erfolgt die Bezeichnung Thiol-En-3K. Diese dritte Komponente ist 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-Propan-monoallylether (THMP) und wird in Abbildung 34 dargestellt. Die Stöchiometrie wurde auf eine 1:1-Äquivalenz zwischen Thiol- und Alkengruppen eingestellt, wobei 88,89 mol% der funktionellen Alkengruppen TMPDE und 11,11 mol% THMP zugeordnet wurden. Aufgrund dieses gewählten Verhältnisses war im Gegensatz zu dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Thiol-En Vitrimersystems auch bei diesen ein stöchiometrisches Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Esterbindungen gegeben. Als Radikalbildner wurde wieder der Typ 1 PI Irgacure[®] TPO-L (1 mol%) verwendet. In das Thiol-En-3K Vitrimersystem wurde die thermolatente Base TBD-CA mit 7,5 mol% eingebunden. Die Probenherstellung erfolgte analog zum zuvor beschriebenen Thiol-En System.

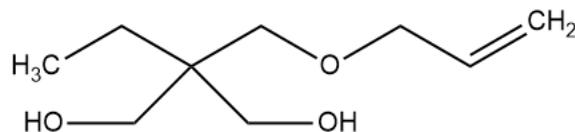


Abbildung 34: Chemische Struktur der für das Thiol-En-3K Vitrimersystem zusätzlich verwendeten Monomers THMP

Die Vernetzungsdichte des Thiol-En-3K Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA wurde über Gleichgewichtsquellung in Chloroform ermittelt. Das Netzwerk betrug einen Gelgehalt von 84(+/-1) % und einen Quellgrad von 354(+/-3) %. Dieser Gelgehalt ist deutlich größer als bei den Thiol-Epoxy und Thiol-En Vitrimersystemen, was auf eine höhere Vernetzung hinweist.

Mit diesem Netzwerk wurden erneut Spannungsrelaxationsmessungen durchgeführt und die Ergebnisse werden in Abbildung 35 sowie Tabelle 12 dargestellt. In den Abbildungen des Thiol-En-3K Systems mit 7,5 mol% TBD-CA kann ähnliches Verhalten wie beim Thiol-En System mit 7,5 mol% TBD-CA beobachtet werden. Auffallend ist nur, dass alle Messungen signifikant schneller relaxieren. Dies kann aufgrund des stöchiometrischen Vorliegens von Hydroxylgruppen und Esterbindungen im Netzwerk erklärt werden. Außerdem ist

festzustellen, dass die nicht aktivierte Probe deutlich stärker relaxiert als jene des Thiol-En Systems mit 7,5 mol% TBD-CA.

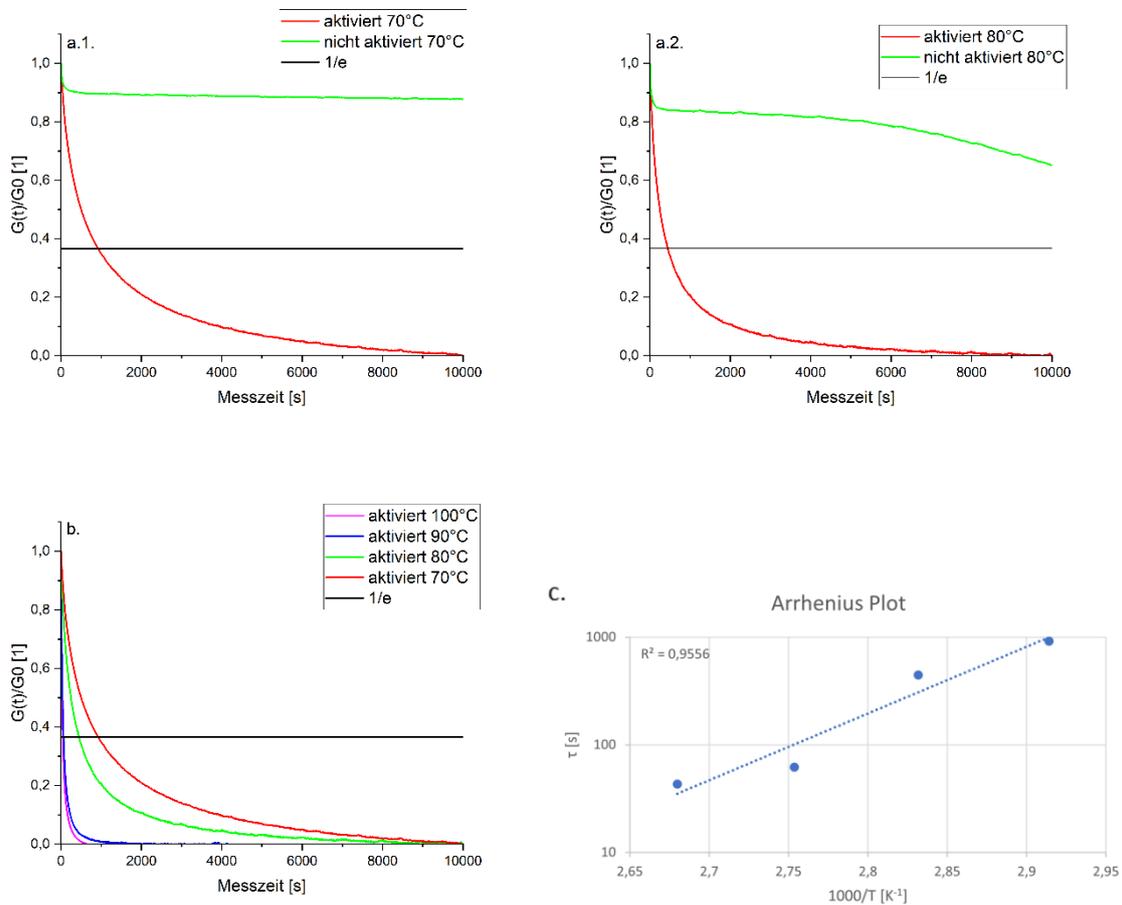


Abbildung 35: Thiol-En-3K Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-CA: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei: 1. 70°C; 2. 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 70 und 100°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle 12: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes (1/e) für das Thiol-En-3K Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-CA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
70	2,91	914
80	2,83	444
90	2,75	62
100	2,67	43

Wenn die untersuchten Vitrimersysteme Thiol-Epoxy, Thiol-En und Thiol-En-3K, bei gleichem thermischen Katalysatorgehalt (7,5 mol% TBD-CA) miteinander verglichen werden ist feststellbar, dass die Relaxationsgeschwindigkeiten für die Umesterungsreaktionen beim Thiol-En-3K Netzwerk am höchsten sind (Tabelle 13). Der signifikante Unterschied zwischen den Relaxationsgeschwindigkeiten bei gleichem Katalysatorgehalt kann aufgrund des Vernetzungsgrades, dem stöchiometrischen Verhältnisses von Hydroxylgruppen und Esterbindungen sowie der Lage von T_G erklärt werden. So zeigen die Thiol-En Systeme, eine weitaus niedrigere T_G als die Thiol-Epoxy Netzwerke. Das Thiol-En-3K Netzwerk weist im Gegensatz zum Thiol-En Vitrimersystem ein stöchiometrisches Verhältnis der Hydroxylgruppen und Esterbindungen auf, wodurch Bindungsaustauschreaktionen begünstigt werden. Dies führt zu der höheren Relaxationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den anderen beiden Systemen. (Abbildung 36 und Tabelle 14).

Tabelle 13: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes (1/e) für die verschiedenen Vitrimersysteme mit 7,5 mol% TBD-CA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	τ Thiol-Epoxy	τ Thiol-En	τ Thiol-En-3K
°C	s	s	s
70	8478	1949	914
80	2959	758	444
90	1207	516	62
100	663	238	43

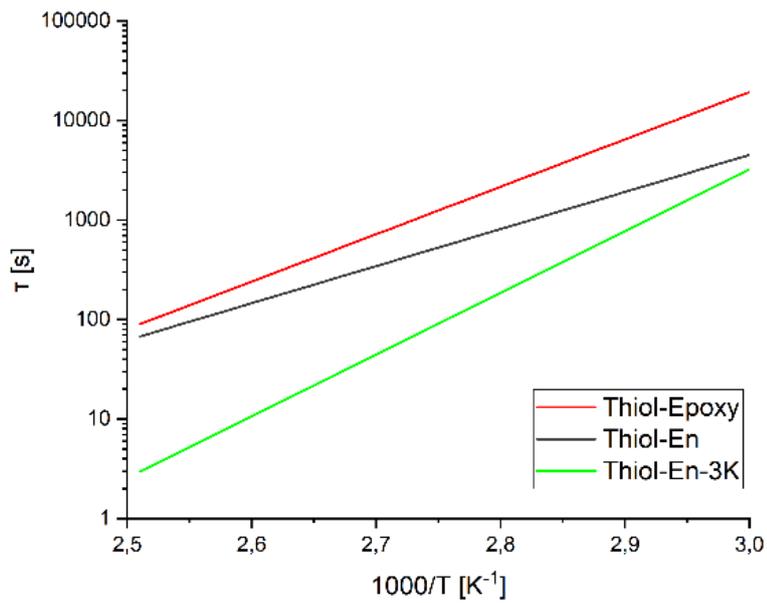


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten für die Vitrimersysteme Thiol-Epoxy, Thiol-En und Thiol-En-3K (TBD-CA 7,5 mol%) durch aus Regression erhaltenen Funktionen aus den ermittelten Messpunkten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle 14: Rechnerisch bestimmte Aktivierungsenergien für die Vitrimersysteme Thiol-Epoxy, Thiol-En und Thiol-En-3K (TBD-CA 7,5 mol%)

Vitrimersysteme	E_A
	Jmol^{-1}
Thiol-Epoxy	-91,16
Thiol-En	-71,32
Thiol-En-3K	-118,72

4. Zusammenfassung

In den dreidimensional kovalent gebundenen Thiol-Epoxy und Thiol-En Polymernetzwerken wurde die gezielte thermische Aktivierung von verschiedenen thermolatenten Basen (TBGs) erfolgreich durchgeführt. Temperaturstabile QAS wurden synthetisiert, die nach gezielter thermischer Aktivierung die starken Aminbasen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) freisetzen. Durch Variation der Carboxylsäure wurden unterschiedliche Derivate (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA) hergestellt, die unter Temperatureinwirkung Kohlenstoffdioxid abspalten und somit das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der freien Base verschoben werden. Die Synthesen erfolgten in einem einstufigen Verfahren mit kommerziell erhältlichen Chemikalien. Ein mehrmaliges Aufreinigen der TBGs war jedoch essenziell, um nicht umgesetzte Basenmolekülen, welche ungewollte Umesterungsreaktionen schon vor der thermischen Aktivierung im Polymernetzwerk hervorrufen können, zu entfernen. Durch die TGA-Analyse wurden die Zersetzungsgebiete für die Thermobasen zwischen 125 und 300°C bestimmt und durch die EGA-Messungen wurde verifiziert, dass bei der thermischen Zersetzung eine Decarboxylierung unter einer irreversiblen Freisetzung von niedermolekularen Produkten stattfindet. Hierbei sind zwei Parameter entscheidend. Das sind die Aktivierungstemperatur (T_{TBG}), welche jene Temperatur ist, die überschritten werden muss, um die thermische Zersetzung der Stabilisierungsgruppe unter Freisetzung der Aminbase zu ermöglichen, und die Aktivierungszeit (t_{TBG}), welche jene Zeitdauer ist, die der TBG bei der Aktivierungstemperatur ausgelagert werden muss, um eine vollständige Freisetzung der Base zu ermöglichen. Es konnte weiter gezeigt werden, dass die Freisetzung der Base zu einem deutlichen Shift im pH-Wert führte ($\Delta\text{pH}_{\text{max}} = 6$). Die synthetisierten thermolatenten Basen weisen keine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich auf, wie UV-Vis Untersuchungen zeigten. Anschließend an die Charakterisierung der TBGs erfolgte die Inkorporation dieser in Thiol-Epoxy und Thiol-En Netzwerke. Durch eine geeignete Auswahl der Monomere für die Vernetzungsreaktionen, konnten Polymernetzwerke mit Hydroxylgruppen und Esterbindungen hergestellt werden, die einen assoziativen kovalenten Bindungsaustausch durch basenkatalysierte Umesterungsreaktionen ermöglichte. Die Härtung wurde mittels ATR-FTIR Spektroskopie bestätigt und die Netzwerke weisen einen Gelanteil von über 70% auf. Das untersuchte Thiol-Epoxy Netzwerk beginnt bei 135°C thermisch abzubauen, sodass sich hier nur die thermolatente Base TBD-CA (T_{TBG} von 130°C und t_{TBG} von 10 Minuten) eignet.

Rheologische Messungen zeigten eindrücklich, dass die thermisch aktivierte Base zu einer raschen Spannungsrelaxation des Netzwerkes (über T_v) führt, während das nicht aktivierte Netzwerk kaum Spannungsrelaxation aufwies. Zusätzlich zeigten alle charakterisierten Proben eine lineare Temperaturabhängigkeit nach dem Arrhenius-Gesetz, was ein typisches Verhalten von Vitrimeren ist. Durch die Decarboxylierung werden aber flüchtige Spaltprodukte gebildet, die zur Porenbildung in der Probe führen. Das lokale Auslösen des Katalysators wurde durch thermische Umformversuche gezeigt. Weiter wurde die thermische Heilbarkeit von Zugprüfkörpern demonstriert. Neben dem Thiol-Epoxy Netzwerk wurde auch ein Thiol-En Netzwerk untersucht, das sich durch eine wesentlich höhere thermische Stabilität auszeichnete. Da sich das Netzwerk erst ab 195°C zersetzt, konnten alle synthetisierten TBGs (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA) in das Thiol-En Netzwerk eingebunden und im Anschluss thermisch aktiviert werden. ATR-FTIR Spektroskopie zeigte, dass sich die thermolatente Base nicht negativ auf die radikalische Lichthärtung auswirkt. Die rasche Härtung (gezeigt durch photorheologische Untersuchungen) wurde in weiterer Folge genutzt, um Objekte über 3D Druck herzustellen. Die ersten Druckversuche zeigten, dass Objekte mit einer Strukturgröße von 1 mm gefertigt werden können. Durch Bestimmung der Spannungsrelaxation wurde bewiesen, dass die freigesetzte Base als Katalysator für thermoaktivierte Umesterung fungiert. Alle synthetisierten thermolatenten Basen (TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA), konnte in dem Thiol-En Netzwerk thermisch aktiviert werden. In diesem System zeigte sich aufgrund rechnerisch ermittelten Aktivierungsenergie TBD-CA am effektivsten. Die schnellste Relaxation konnte jedoch mit DBU-CA erreicht werden. Auffallend ist jedoch, festgestellt anhand der Messungen für TBD-CA, dass die Relaxation beim Thiol-En System deutlich schneller erfolgte als bei der Thiol-Epoxy Probe mit gleichem mol% TBG-Gehalt. Dies folgt dem geringeren Vernetzungsgrad sowie der höheren Lage von T_G beim Thiol-En Netzwerk. Auch in den Thiol-En Netzwerken wurde eine Blasenbildung durch thermische Freisetzung von Spaltprodukten beobachtet. Dann wurden die lokale Freisetzung der Base erneut durch Umformversuche dargelegt. Abschließend wurde das Thiol-En System durch Einbinden einer weiteren Komponente (Thiol-En-3K) weiter verbessert. Dadurch konnte die Relaxationsgeschwindigkeit weiter verbessert werden und eine Relaxation unter $1/e$ in unter einer Minute erreicht werden. Zusammenfassend liefert diese Arbeit einen grundlegenden Baustein für die Entwicklung ortsaufgelöster thermisch aktivierbarer Vitrimere. In Bereichen, in denen ein

Photoaktivierung durch Farbe, Füllstoffe oder Materialdicke nicht möglich ist, können die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten thermolatenten Basen eingesetzt werden. Somit konnte das grundlegende Ziel dieser Forschungsarbeit erfüllt werden und fünf thermolatente Katalysatoren mit unterschiedlichen Schalttemperaturen synthetisiert, charakterisiert und ein einmaliges thermisches Schalten in ausgewählten Polymernetzwerken erprobt werden.

5. Ausblick

Die Entwicklung und Einsatzbereiche von thermolatenten Basen für Vitrimere stehen erst am Beginn einer Vielzahl von Möglichkeiten. Eine Vielzahl weiterer TBGs kann in naher Zukunft synthetisiert und in die schon erprobten Thiol-Epoxy und Thiol-En Netzwerke inkorporiert werden. Mögliche neue Aminbasen als Synthesekomponenten für die schon untersuchten decarboxylierenden Carbonsäuren: Cyanoessigsäure, Malonsäure, Orsellinsäure und Oxalsäure sind 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0] DBN, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin oder 4-(Dimethylamino)pyridin. Alternative leicht destabilisierbare Carbonsäuren, die sich ebenfalls für die Synthese neuer TBGs eignen sind die 2-Oxo-1-Cyclohexansäure und die alpha Nitro-Carbonsäure. Eine Vielzahl neuer TBGs kann so hergestellt werden, deren Eigenschaften der bisher untersuchten TBGs gleichen oder sie übertreffen könnten. Weiters besteht die Möglichkeit durch Einbindung von Chromophoren (z.B.: Thioxanthone) TBGs herzustellen, die sowohl thermisch als auch durch Licht aktiviert werden könnten und sowohl thermisch als auch durch Licht schaltbar sind. Dadurch ist es möglich, je nach vorherrschenden Ausgangsbedingungen, variabel aktivierbare TBGs/PBGs herzustellen. Anzumerken ist ebenfalls, dass das Konzept mehrmalig schaltbarer Systeme auch auf die TBGs angewandt werden kann. Zusätzlich zu den TBGs die in ein Polymernetzwerk inkorporiert werden, könnten thermolatente Säuren (Thermo Acid Generator, TAG) eingebracht werden. Diese TAG bestehen aus einer thermisch niederzersetzbaren, oder nur sehr schwacher Aminbase und einer Carbonsäure mit hoher thermischer Stabilität. Dabei kann der TBG bei niedrigeren Temperaturen aktiviert werden und eine Umesterung, initiieren wo bei Gebrauch nach einem weiteren Aktivierungsvorgang bei höherer Temperatur die Säuren des TAG freigesetzt werden, welche nach durchgeführter Säure-Base Reaktion die Basen wiederum bindet und dadurch das Netzwerk wieder deaktiviert. Somit ist die Herstellung eines zweimalig thermisch schaltbaren, vitrimeren Polymernetzwerkes möglich. Ein weiteres Konzept ist die Entwicklung von TBGs die bis zu Temperaturen über 200°C stabil sind und erst über dieser Temperatur zur Decarboxylierung neigen (z.B.: Oxalsäure). Dadurch kann eine Aktivierung dieser hochstabilen TBGs in Epoxy-Anhydrid Netzwerken erfolgen, welche durch eine hohe T_v gekennzeichnet sind, was zu einer Etablierung von thermisch aktivierbaren Vitrimeren in der Luftfahrt oder Automobilindustrie führen kann. Für die thermolatente Basen wird also auch noch nach dieser Arbeit Potential bzw. ein breites Spektrum zu weiterer Forschung und Entwicklung vorhanden sein.

6. Experimentelles

6.1. Synthesen der thermolatenten Katalysatoren

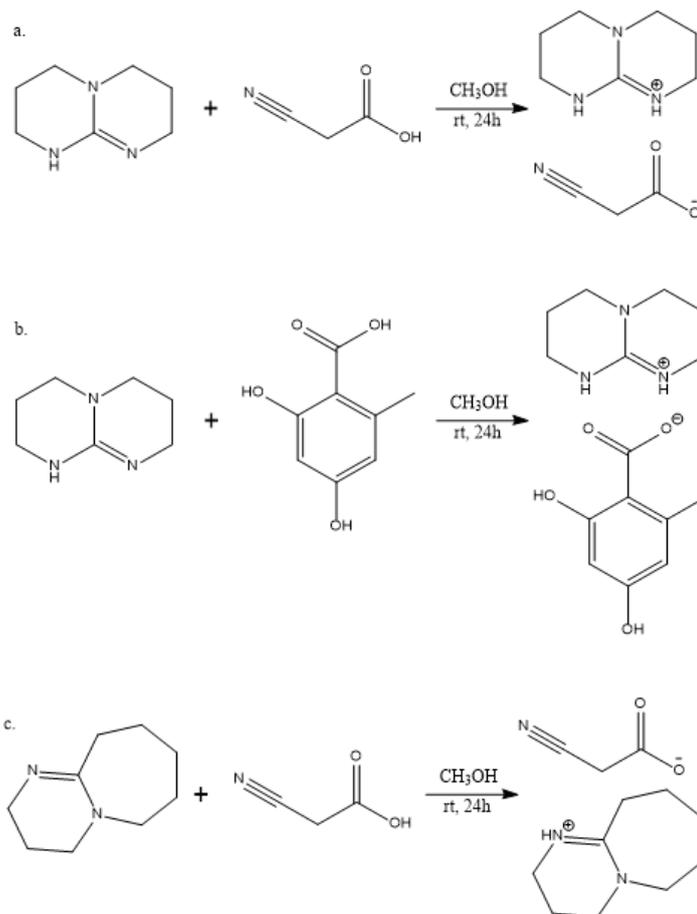
6.1.1. Synthese von TBD-CA, TBD-OS und DBU-CA

Alle Chemikalien wurden aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. TBD (1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en) wurde von Sigma Aldrich, DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en), CA (Cyanoethansäure) und OS (2,4-Dihydroxy-6-Methyl-Benzoessäure) von ABCR bezogen. Alle anderen Chemikalien, welche verwendet wurden, wurden von Carl Roth bezogen. Die jeweilige Carbonsäure (7,18 mmol) wurde in 20 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die jeweilige Base (7,18 mmol) wurde in 100 mL Methanol gelöst und ebenfalls für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Base tropfweise der Carbonsäure zugegeben und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der TBG mehrmals mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Das resultierende NMR-Spektren von 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en-Cyanoethansäure (TBD-CA); farbloses Pulver; 4,4 mmol; 1,00 g; 90%) werden im Appendix in den Abbildungen A 1.a. und A 1.b. dargestellt: ^1H NMR (300 MHz DMSO d_6): δ = 9,50-9,25 (1H,f); 3,50-3,40 (2H,a); 3,30-3,20 (4H,b); 3,20-3,10 (4H,c); 3,10-3,00 (2H,g), 1,80-1,70 (2H,d), 1,25-1,20 (1H,e); ^{13}C NMR (300 MHz DMSO d_6): δ = 166,00 (C,g); 151,00 (C,e); 119,00 (C,f); 47,00 (C,c); 37,00 (C,a); 26,00 (C,d); 20,00 (C,b) ppm.

Die resultierende NMR-Spektren von 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en-2,4-Dihydroxy-6-Methyl-Benzoessäure (TBD-OS); farbloses Pulver; 3,25 mmol; 1,00 g; 80%) werden im Appendix in den Abbildungen A 3.a. und A 3.b. dargestellt: ^1H NMR (300 MHz DMSO d_6): δ = 9,40-9,10 (1H,g); 8,75-8,50 (1H,f); 5,85-5,75 (1H,i); 3,30-3,25 (2H,a); 3,25-3,20 (3H,h); 3,20-3,10 (4H,b); 3,10-3,00 (4H,c); 2,35-2,25 (2H,d), 1,75-1,60 (1H,e); ^{13}C NMR (300 MHz DMSO d_6): δ = 175,00 (C,j); 166,00 (C,g); 159,00 (C,h); 151,00 (C,e); 142,00 (C,k); 108,00 (C,f); 98,00 (C,i); 47,00 (C,c); 37,00 (C,a); 23,00 (C,d); 20,00 (C,b) ppm.

Die resultierende NMR-Spektren von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en-Cyanoethansäure (DBU-CA); braun-rötliches Pulver; 4,21 mmol; 1,00 g; 91%) werden im Appendix in den Abbildungen A 5.a. und A 5.b dargestellt: ^1H NMR (300 MHz DMSO d_6): δ = 10,75-10,50 (1H,i); 3,70-3,50 (2H,a); 3,50-5,40 (2H,c); 3,25-3,20 (2H,d); 3,05-2,95 (2H,j); 2,75-2,60 (2H,h); 2,00-1,80 (2H,b); 1,75-1,50 (6H,g-f-e); ^{13}C NMR (300 MHz DMSO d_6): δ = 166,00 (C,j); 164,00 (C,i); 119,00 (C,k); 53,00 (C,c); 47,00 (C,d); 37,00 (C,a); 31,00 (C,h); 27,00 (C,g); 25,00 (C,e); 23,00 (C,f); 19,00 (C,b) ppm.



Schema 1: Synthese der thermolatenten Basen: a. TBD-CA; b. TBD-OS; c. DBU-CA

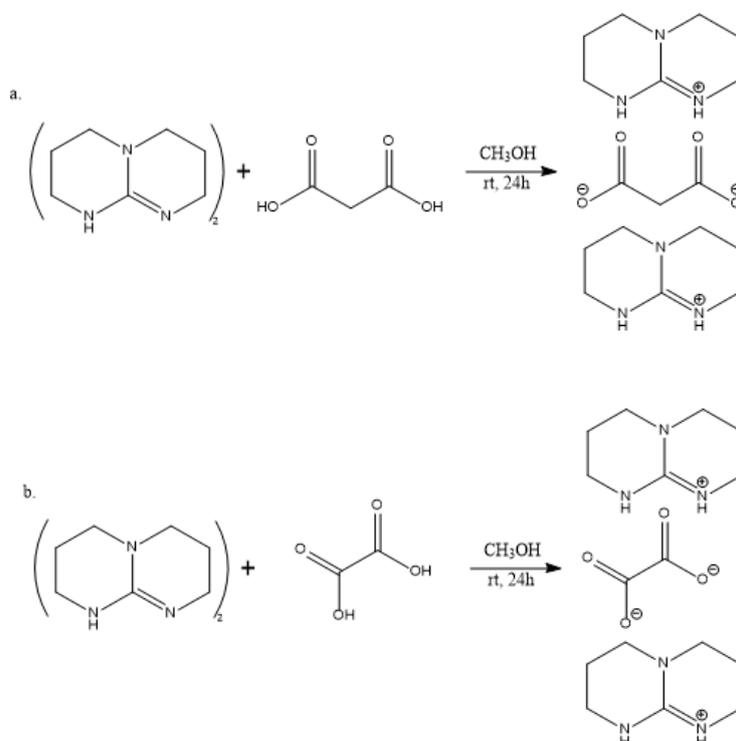
6.1.2. Synthese von TBD-MA und TBD-OX

Alle Chemikalien wurden aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en (TBD) und Ethandisäure (OX) wurde von Sigma Aldrich, 1,3-Propandisäure (MA) von ABCR bezogen. Alle anderen Chemikalien, welche verwendet wurden, wurden von Carl Roth bezogen. Die jeweilige Carbonsäure (3,59 mmol) wurde in 20 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die jeweilige Base (7,18 mmol) wurde in 100 mL Methanol gelöst und ebenfalls für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Base tropfweise der

Carbonsäure zugegeben und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der TBG mehrmals mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Die resultierende NMR-Spektren von 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en-1,3-Propandisäure (TBD-MA); farbloses Pulver; 2,61 mmol; 1,00 g; 85%) werden im Appendix in den Abbildungen A 2.a. und A 2.b. dargestellt: ^1H NMR (300 MHz DMSO d_6): $\delta = 10,75,5-10,25$ (1H,f); $3,75-3,50$ (2H,a); $3,50-3,35$ (4H,b); $3,35-3,10$ (4H,c); $2,70-2,60$ (2H,g), $1,75-1,60$ (2H,d), $1,40-1,30$ (1H,e); ^{13}C NMR (300 MHz DMSO d_6): $\delta = 175,00$ (C,f); $151,00$ (C,e); $47,00$ (C,c); $37,00$ (C,a); $20,00$ (C,b) ppm.

Die resultierende NMR-Spektren von 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en-Ethandisäure (TBD-OX); farbloses Pulver; 2,65 mmol; 1,00 g; 92%) werden im Appendix in den Abbildungen A 4.a. und A 4.b. dargestellt: ^1H NMR (300 MHz DMSO d_6): $\delta = 10,50-10,25$ (1H,f); $3,50-3,45$ (2H,a); $3,45-3,35$ (2H,d); $3,35-3,20$ (4H,b); $3,20-3,05$ (4H,c); $1,90-1,70$ (1H,e); ^{13}C NMR (300 MHz DMSO d_6): $\delta = 173,00$ (C,f); $151,00$ (C,e); $47,00$ (C,c); $37,00$ (C,a); $20,00$ (C,b) ppm.



Schema 2: Synthese der thermolatenten Basen: a. TBD-MA; b. TBD-OX;

6.2. Charakterisierung der thermolatenten Katalysatoren

6.2.1. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker (Billerica, USA) Avance III 300 MHz Spektrometer aufgenommen und DMSO d_6 als Lösungsmittel verwendet.

6.2.2. Thermogravimetrischer Analyse (TGA)

TGA-Messungen wurden mit ~ 10 mg der jeweiligen thermolatenten Base mit der Maschine Mettler Toledo (Columbus, USA) TGA/DSC1 thermogravimetrischer Analysator durchgeführt. Alle Messungen wurden zwischen 20 auf 800 °C mit einer Heizrate von 5,00 K/min unter Stickstoffspülung von 50,0 mL/min durchgeführt.

6.2.3. Emissionsgasthermoanalyse (EGA)

EGA-Versuche wurden auf einem FT-IR Spektrometer Frontier mit EGA 4000 Evolved Gas Analysis Aufsatz der Firma Perkin-Elmer (Rodgau, Germany) durchgeführt. Die EGA-Messungen erfolgten mit ~ 10 mg Probenmaterial und zwischen 40 und 400°C mit einer Heizrate von 20 K/min und unter Stickstoffspülung von 50,0 mL/min.

6.2.4. UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis-Absorption wurde auf einem Cary 50 UV-Visible Spektralphotometer der Firma Varian (Palo Alto, USA) im Bereich von 200 bis 500 nm bei einer Scan-Rate von 600 nm/min und einer Aufzeichnungsintervall von 1,00 nm unter Verwendung einer Quarzküvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm bestimmt. Die Absorptionsspektren der TBGs wurden bei einer Konzentration von 1×10^{-3} mol/L in Acetonitril aufgenommen.

6.2.5. Basizitätseigenschaften der thermolatenten Katalysatoren

Der erste Schritt stellte hierbei die Messung des pH-Wertes für der freien Basen dar. Um dies umzusetzen, musste zu Beginn getestet werden in welcher Konzentration die Base in wässriger Lösung vorliegen muss, um evaluierbare pH-Werte messen zu können. Dabei wurde eine Konzentration von $1,6 \times 10^{-2}$ mol/L für die Base als bestgeeignet in einem Volumen von 100 mL deionisiertem Wasser festgestellt, um den pH-Wert zu ermitteln. Da die TBGs, aufgrund von T_{TBG} (Tabelle 1), für die thermische Aktivierung auf bis zu 185°C erhitzt werden

mussten und dies für eine Zeitdauer von 60 Minuten, um die thermische Freisetzung zu garantieren, schied Wasser als geeignetes Medium für diesen Aktivierungsprozess aus. Aufgrund der schon bekannten hervorragenden Löslichkeit aller TBGs und des hohen Siedepunktes, welcher bei 189°C unter Standardbedingungen liegt, wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) als Medium für den Aktivierungsprozess gewählt. Um den Einfluss von DMSO auf die Basizität festzustellen, wurden Versuche mit 1 bis 5 mL reinem DMSO durchgeführt, um eine mögliche pH-Wert Änderung bei 100 mL deionisierten Wasser durch DMSO zu ermitteln. Auch nach Zugabe von 5 mL DMSO wurde keine Änderung des pH-Wertes festgestellt, dieser blieb konstant auf dem Wert 7. Anschließend wurde die Masse der Base bezogen auf 100 mL und bei einer Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L ermittelt, eingewogen und dieser 1 mL DMSO zugegeben. Nach 30 min Rühren auf dem Magnetrührer war die Base vollständig in DMSO gelöst. Dann wurde die Lösung den 100 mL deionisierten Wasser zugetropft und das Gemisch für 10 min mit einem Magnetrührer gerührt. Abschließend wurde der pH-Wert mittels Indikatorpapiers bestimmt. Diese Vorgehensweise wurde für die Basen TBD und DBU durchgeführt.

Im zweiten Schritt wurde der pH-Wert des TBG im nicht aktivierten Zustand bestimmt. Dafür wurde die Masse des TBGs bezogen auf 100 mL und bei einer Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L ermittelt, eingewogen und je nach Masse des TBGs 1 bis 3 mL DMSO zugegeben. Nach 30 min Rühren auf dem Magnetrührer war die Base vollständig in DMSO gelöst. Dann wurde die Lösung 100 mL deionisierten Wasser zugetropft und das Gemisch für 10 min mit einem Magnetrührer gerührt. Abschließend wurde der pH-Wert mittels Indikatorpapiers bestimmt. Diese Vorgehensweise wurde für die TBGs TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA angewandt.

Dritter Schritt war die Evaluierung des pH-Wertes des TBG im aktivierten Zustand. Als erstes wurde wieder die Masse des TBGs bezogen auf 100 mL und bei einer Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L ermittelt, eingewogen und je nach Masse des TBGs mit 1 bis 3 mL DMSO versetzt. Nach 30 min Rühren auf dem Magnetrührer war die Base vollständig gelöst in DMSO. Nun wurde auf dem Magnetrührer eine Temperatur von 180°C eingestellt und das Gemisch für weitere 60 min gerührt. In definierten Abständen wurde das Gefäß, welches den TBG enthält, während dieses Vorganges geöffnet, um gebildetes Kohlenstoffdioxid entweichen zu lassen (Abbildung 7a bis e). Nach diesem beheizten Rühren

erfolgte ein Spülen der Lösung mittels Stickstoffs für eine Zeitdauer von 10 min. Dadurch sollte von der Base gebundenes, während der Decarboxylierung gebildetes Kohlenstoffdioxid entfernt werden, welches die basische Wirkung verringert hätte.⁹³ Anschließend wurde das aktivierte und mit Stickstoff gespülte Gemisch 100 mL deionisiertem Wasser zugetropft und für 10 min mit einem Magnetrührer gerührt. Abschließend wurde der pH-Wert durch Indikatorpapier ermittelt. Diese Vorgehensweise für die TBGs TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX und DBU-CA durchgeführt.

6.3. Probenherstellung von Thiol-Epoxy Vitrimersystemen

Alle Chemikalien wurden von kommerziellen Herstellern bezogen und ohne eine weitere Aufreinigung verwendet. Das Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA) wurde von ABCR geliefert, das Ethyleneglycolbismercaptoacetat (EGMA) wurde von Sigma Aldrich bezogen, und der Thiol-Vernetzer Pentaerythritol-tetrakis(3-Mercaptopropionat) (PETMP) wurde von Bruno Bock (Marschacht, Deutschland) erhalten. Andere verwendete Chemikalien wurden von Sigma Aldrich bezogen.

Ein Gemisch aus DGEBA (5,74 mmol; 1,000 g), EGMA (3,44 mmol; 0,363 g), PETMP (2,30 mmol; 0,281 g) und 7,5 mol% TBD-CA (0,43 mmol; 0,097 g) wurde in einem 50-mL-PTFE-Becherglas hergestellt. Anschließend wurden die Komponenten für 30 Minuten mittels Magnetrührer bei Raumtemperatur gemischt. Die resultierende Formulierung wurde zwischen zwei Metallplatten mit einem Abstand von 0,5 mm eingegossen und danach im Ofen bei 60°C für 144 Stunden ausgehärtet. Nach dem Öffnen und Lösen von der Platte wurde eine feste und transparente Platte erhalten.

6.4. Probenherstellung von Thiol-En Vitrimersystemen

Alle Chemikalien wurden von kommerziellen Herstellern bezogen und ohne eine weitere Aufreinigung verwendet. Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) (PETMP-OH) und Trimethyl-Propan-diallylether (TMPDE) wurden von Bruno Bock (Marschacht, Deutschland) bereitgestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien wurden von Sigma Aldrich bezogen.

Ein Gemisch aus PETMP-OH (7,72 mmol; 1,000 g), TMPDE (7,72 mmol; 0,869 g) und jeweiligem TBG wurde in einem 5-mL-Vial hergestellt. Für die jeweiligen TBGs wurden die Einwaagen laut Tabelle 15 durchgeführt. Anschließend wurden die Mischungen für 30 Minuten am Magnetrührer homogenisiert und nach dem vollständigen Lösen des TBGs wurde 1 mol% des Photoinitiators Irgacure® TPO-L ($7,7 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,024 g) hinzugegeben. Die Harze wurden erneut für 10 Minuten am Magnetrührer gemischt und im Anschluss in eine vorgefertigte Silikonform gegossen. Die Lichthärtung erfolgte mit der Lampe Lama der Firma Opsytec Dr. Gröbel (Ettlingen, Deutschland) bei einer Wellenlänge von 405 nm. Für die Aushärtung wurde ein Abstand der Lampe zur Probe von 5 cm, bei einer Intensität von 20% für eine Zeitdauer von 5 Minuten gewählt ($64,927 \text{ mW/cm}^2$). Nach der Aushärtung und dem Lösen von der Silikonform wurde eine transparente Folie (Schichtdicke 1 mm) erhalten.

Tabelle 15: Einwaagen für die TBGs im Thiol-En Vitrimersystem

TBG	mol%	mmol	g
TBD-CA	7,5	0,58	0,130
TBD-MA	7,5	0,58	0,222
TBD-OS	5,0	0,39	0,119
TBD-OX	7,5	0,58	0,213
DBU-CA	7,5	0,58	0,137

6.5. Probenherstellung von Thiol-En-3K Vitrimersystemen

Alle Chemikalien wurden von kommerziellen Herstellern bezogen und ohne eine weitere Aufreinigung verwendet. Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) (PETMP-OH) und Trimethyl-Propan-diallylether (TMPDE) wurden von Bruno Bock (Marschacht, Deutschland) zur Verfügung gestellt. 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-Propan-monoallylether (THPM) sowie andere verwendete Chemikalien wurden von Sigma Aldrich bezogen.

Ein Gemisch aus PETMP-OH (7,72 mmol; 1,000 g), TMPDE (6,86 mmol; 0,772 g), THPM (0,86 mmol, 0,150 g) und 7,5 mol% TBD-CA (0,558 mmol; 0,130 g) wurden in einem 5-ml-Vial hergestellt. Anschließend, wurden die Mischungen für 30 Minuten am Magnetrührer homogenisiert und nach dem vollständigen Lösen des TBGs wurde 1 mol% des Photoinitiators Irgacure® TPO-L ($7,7 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,024 g) hinzugegeben. Die Harze wurden erneut für 10

Minuten am Magnetrührer gemischt und im Anschluss in eine vorgefertigte Silikonform gegossen. Die Lichthärtung erfolgte mit der Lampe Lama der Firma Opsytec Dr. Gröbel (Ettlingen, Deutschland) bei einer Wellenlänge von 405 nm. Für die Aushärtung wurde ein Abstand der Lampe zur Probe von 5 cm, bei einer Intensität von 20% für eine Zeitdauer von 5 Minuten gewählt ($64,927 \text{ mW/cm}^2$). Nach der Aushärtung und dem Lösen von der Silikonform wurde eine transparente Folie (Schichtdicke 1 mm) erhalten.

6.6. Untersuchung des ausgehärteten Netzwerkes

6.6.1. ATR-FTIR Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektren der Harzformulierungen und der gehärteten Probenplatten wurden von 400 bis 4000 cm^{-1} auf einem Vertex 70-FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker (Billerica, USA) aufgenommen. Dieses ist mit einem Bruker Platinum ATR für gedämpfte Totalreflexion durch einen Diamantkristall ausgestattet. Alle Spektren waren akkumuliert aus 16 Scans bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Der Fortschritt bei der thermischen Aushärtung des Thiol-Epoxy Netzwerkes wurde durch die Abnahme der Epoxid- (914 cm^{-1}) und der Thiolbanden (2565 cm^{-1}), sowie der Bildung der Hydroxylbanden (3425 cm^{-1}) verfolgt. Bei den Thiol-En Netzwerken wurden die Spektren vor und nach Belichtung der jeweiligen Probe mittels der Lampe Lama der Firma Opsytec Dr. Gröbel ($64,927 \text{ mW/cm}^2$) aufgenommen. Der Fortschritt der Aushärtung wurde über die Abnahme der Thiolbanden (2565 cm^{-1}) und der Vinylbanden (923 cm^{-1}) charakterisiert.

6.6.2. TGA

TGA-Messungen wurden mit $\sim 10 \text{ mg}$ der gehärteten Netzwerke mit Hilfe des Mettler Toledo (Columbus, USA) TGA/DSC1 thermogravimetrischer Analysators durchgeführt. Alle Messungen wurden zwischen 20 auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 5 K/min unter Stickstoffspülung von $50,0 \text{ ml/min}$ durchgeführt.

6.6.3. Gleichgewichtsquellungen

Mit einem Stanzeisen wurden runde Prüfkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einem Gewicht von ca. 110 mg aus den gehärteten Platten gestanzt. Die jeweilige Probe wurde abgewogen, in 20 mL Chloroform eingelegt und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss abgewogen. Nach 72 Stunden wurden die Proben aus dem Lösungsmittel entnommen, das

Lösungsmittel mit einem fusselfreien Tuch abgetupft und die Masse erneut bestimmt. Anschließend wurden die Prüfkörper bei 60 °C bis zum Erreichen eines konstanten Gewichts getrocknet und die Masse ermittelt. Es wurden jeweils drei Prüfkörper getestet und aus den Resultaten Mittelwerte sowie Standardabweichungen berechnet. Der Quellgrad wurde als prozentuelle Zunahme der Masse aufgrund des Quellens, bezogen auf die Ausgangsmasse, berechnet. Der Gelanteil wurde als prozentuale Restmasse (nach der Rücktrocknung), bezogen auf die Ausgangsmasse bestimmt.

6.6.4. Spannungsrelaxationsversuche

Die für die Spannungsrelaxationsversuche verwendeten Prüfkörper wurden mit einem 10 mm Rundstanzeisen aus den Platten ausgestanzt. Je Probenserie wurde eine Platte für die Messungen gefertigt, um vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten. Um die Proben zu aktivieren, wurden diese im Rheometer auf bis zu 190°C aufgeheizt und für bis zu 20 min bei 190°C gehalten, um die Base freizusetzen. Anschließend wurde die Probe wieder auf die Messtemperatur abgekühlt und im Anschluss eine Normalkraft von 0,5 N eingestellt. Die Spannungsrelaxationsmessungen der aktivierten Proben wurden zwischen 70 und 110°C bestimmt. Bei den nicht aktivierten Proben erfolgten die Messungen bei 70 und 80°C. Für alle Messungen wurde ein Physica MCR 501 Rheometer der Firma Anton Paar (Graz, Österreich) mit einem Parallelplatten-Geometrie-Messsystem, welches einen Durchmesser von 10 mm aufweist, verwendet. Für nicht aktivierte und aktivierte Proben wurden nach der Vorpräparation (wenn diese aktiviert wurden) eine konstante Normalkraft von 10 N aufgebracht, welche automatisch die Spaltgröße regelt. Die Probe wurde dann für 10 min auf die gewählte Messtemperatur äquilibriert. Anschließend wurde eine 3%ige Stufendehnung angelegt und die Abnahme des Relaxationsmoduls zeitlich aufgezeichnet.

6.6.5. Morphologieuntersuchungen mittels optischer Lichtmikroskopie

Die Oberfläche der Proben wurde mit dem Lichtmikroskop BX51 der Firma Olympus (Shinjuku, Japan) untersucht. Es waren Auflicht-Messungen mit einer 20-fachen Vergrößerung der Probe möglich. Die Proben wurden hierfür ohne weitere Präparation auf einen Objektträger positioniert. Die Bilder des Mikroskops konnten direkt mit dem Programm Olympus Stream Essentials auf einen Rechner mit Windows Betriebssystem übertragen und gespeichert werden.

6.6.6. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit ~8 mg Probenmaterial im nicht aktivierten und aktivierten Zustand durchgeführt. Für die Messung wurde ein LLC Heat Flux 4000 Kalorimeter Perkin Elmer Instruments (Waltham, USA) unter Stickstoffatmosphäre verwendet. Dabei erfolgten zwei Heizzyklen mit folgendem Ablauf: 1) 10,0 min bei -40,00 °C halten, 2) von -40,00 °C auf 50,00 °C erwärmen bei einer Heizrate von 5,00 °C/min, 3) 1,0 min bei 50,00 °C halten, 4) Abkühlen von 50,00 °C auf -40,00 °C bei einer Heizrate von 20,00 °C/min, 5) 10,0 min bei -40,00 °C halten und 6) von -40,00 °C auf 50,00 °C aufheizen mit einer Heizrate von 5,00 °C/Min. Der Mittelpunkt der Wärmekapazität des ersten Heizzyklus wurde verwendet, um die T_G zu bestimmen.

6.6.7. Umformversuche

Es wurden Umformungsexperimente durchgeführt, um die Möglichkeit einer lokalen thermischen Aktivierung der thermolatenten Base TBD-CA in Thiol-Click Netzwerken zu demonstrieren. Aus diesem Grund wurde ein Prüfkörper, zur Hälfte thermisch aktiviert. Dafür wurde die zur Aktivierung beabsichtigte Probenfläche auf einen Magnetrührer MR-Hei-Tec der Firma Heidolph (Schwabach, Deutschland), der auf 130°C aufgeheizt wurde, für 10 Minuten gelegt. Durch auf die Probe gelagerte Gewichte (ca. 50g) wurde ein guter Kontakt mit der beheizten Oberfläche hergestellt. Nach der thermischen Aktivierung wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit demselben Magnetrührer die gesamte Probe auf 50°C erwärmt (diese zusätzliche Erwärmung entfiel für die Thiol-En Probe). Anschließend erfolgte eine Verformung der Probe und Fixierung dieser mit Fixierklammern. Die Probe wurde anschließend für 270 min bei 80°C (Thiol-Epoxy) bzw. für 70 min bei 80°C (Thiol-En) in einen beheizten Ofen der Firma Binder ausgelagert. Nachdem die Fixierklammern nach der Abkühlung auf Raumtemperatur entfernt wurden, wurde die freistehende Probe erneut im selben Ofen für 30 min bei 60°C ausgelagert (diese zusätzliche Erwärmung entfiel wieder für die Thiol-En Probe). Die nicht aktivierte Seite der lokal aktivierten Probe nahm in dieser Zeit wieder die ursprüngliche Form an, wobei die aktivierte Probe eine irreversible Verformung in die neue Form aufwies.

6.6.8. Zugversuche

Um die Heilungseigenschaften der Thiol-Epoxy Polymernetzwerke mit einem TBD-CA Gehalt von 7,5 mol% qualitativ zu ermitteln wurden Zugversuche mit Proben der Norm ISO 527 Typ 5A durchgeführt. Diese wurden unterschiedlich präpariert, um die Heilungseffizienz zu quantifizieren. Die Zugversuche erfolgten nach der Norm DIN 53504, wobei statt 5 Prüfkörper nur drei pro Messserie verwendet wurden. Die Messungen wurden mit einer Universalprüfmaschine Typ Zwick Z250 der Firma Zwick-Roell (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Die Messung erfolgte unter Verwendung einer 10 kN-Kraftmessdose. Einerseits sollten die Spannungs-Dehnungskurven der unterschiedlich präparierten Proben dargestellt werden andererseits ausgewählte Materialkennwerte wie maximale Spannung (σ_{\max}), Bruchspannung (σ_R) und Reißdehnung (ε_R) ermittelt werden.

6.6.9. Thermische Heilung und Bestimmung der Heilungseffizienz

Um die Heilungseffizienz der aktivierten und nicht aktivierten Proben evaluieren zu können erfolgten unterschiedliche Probenkonditionierungen. Durch diese unterschiedlichen Prüfkonditionierungen bildeten sich sechs zu unterscheidende Prüfklassen (Abbildung 37a.):

- Nicht aktivierte Referenzprobe (UNN)

Die UNN-Proben wurden weder thermisch aktiviert noch wurden in diese ein Loch eingebracht und dementsprechend auch nicht die Selbstheilung initiiert. Diese Proben gelten als Referenzproben, um diese mit den geheilten, nicht aktivierten Proben vergleichen zu können.

- Aktivierte Referenzprobe (ANN)

Die ANN-Proben wurden thermisch bei 130°C für 10 min auf der Oberfläche eines beheizten Magnetührers aktiviert. Es wurde in diese Prüfkörper kein Loch eingebracht und dementsprechend auch nicht die Selbstheilung initiiert. Diese Proben gelten als Referenzproben, um sie mit den geheilten aktivierten Proben vergleichen zu können.

- Nicht aktivierte Probe mit ausgestanztem Loch als definierter Defekt (UWN)

Die UWN-Proben wurden zwar nicht thermisch aktiviert jedoch wurden in diese zentral der Prüfmesslänge ein 3 mm großes rundes Loch mittels Stanzeisen eingebracht. Anschließend wurde das sich in diesem Loch befindliche Probenmaterial entfernt.

- Aktivierte Probe mit ausgestanztem Loch als definierter Defekt (AWN)

Die AWN-Proben wurden bei 130°C für 10 min auf der Oberfläche eines beheizten Magnetrührers thermisch aktiviert. Anschließend wurden in diese zentral der Prüfmesslänge ein 3 mm großes rundes Loch mittels Stanzeisen eingebracht. Als nächster Schritt wurde das in diesem Loch befindliche Probenmaterial entfernt.

- Geheilte, nicht aktivierte Probe (UWW)

Die UWN-Proben wurden zwar nicht thermisch aktiviert, jedoch wurden in diese zentral der Prüfmesslänge ein 3 mm großes rundes Loch mittels Stanzeisen eingebracht. Anschließend wurde das ausgestanzte kreisrunde Probenmaterial wieder in die defekte Stelle eingebracht. Um die Heilung zu aktivieren, wurden die Proben als nächsten Schritt zwischen zwei Objektträgerglasplatten mit Laborklammern eingespannt (Abbildung 37b.). Dann wurden diese bei 80°C für 270 Minuten in einem Ofen ausgelagert. Diese Temperatur und Auslagerungszeit wurde aufgrund der durchgeführten Spannungsrelaxationsversuche gewählt (Abbildung 17a.2.).

- Geheilte, aktivierte Probe (AWW)

Die AWW-Proben wurden thermisch bei 130°C für 10 min auf der Oberfläche eines beheizten Magnetrührers aktiviert. Anschließend wurden in diese zentral der Prüfmesslänge ein 3 mm großes rundes Loch mittels Stanzeisen eingebracht. Anschließend wurde das ausgestanzte kreisrunde Probenmaterial wieder in die defekte Stelle eingebracht. Um die Heilung zu aktivieren, wurden die Proben zwischen zwei Objektträgerglasplatten mit Laborklammern fixiert (Abbildung 37b.). Dann wurden diese bei 80°C für 270 Minuten in einem Ofen ausgelagert. Diese Temperatur und Auslagerungszeit wurde aufgrund der durchgeführten Spannungsrelaxationsversuche gewählt (Abbildung 17a.2.).

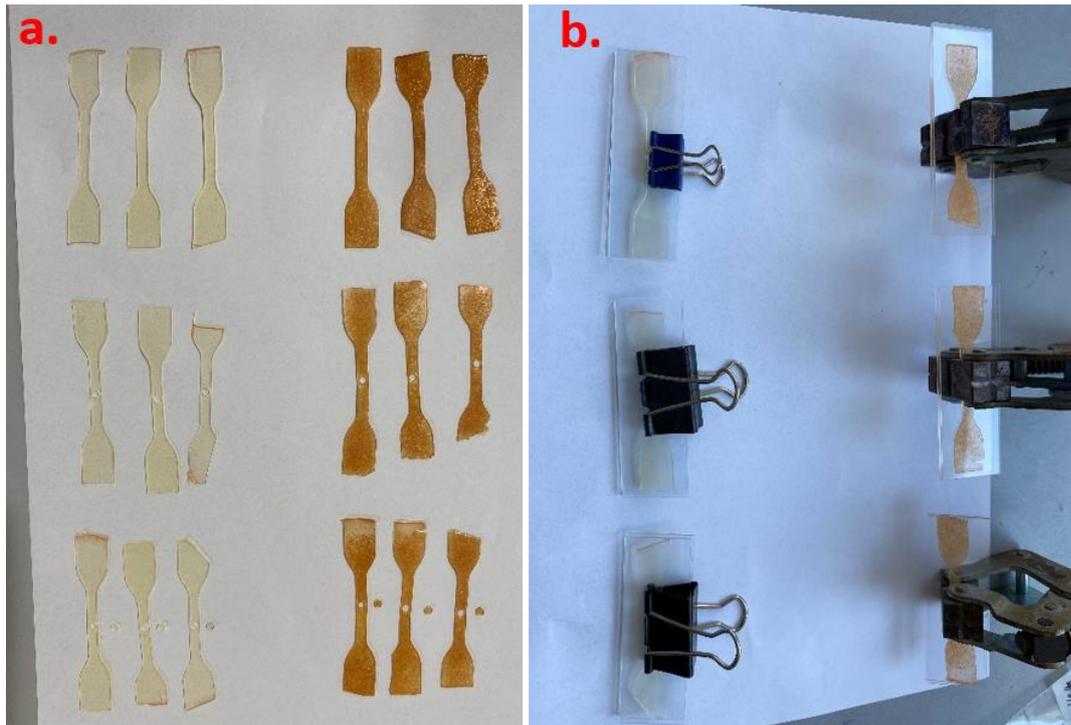


Abbildung 37: a. Darstellung aller Proben, welche für den Versuch hergestellt wurden: links oben-UNN; rechts oben ANN; links Mitte-UWN; rechts Mitte-AWN; links unten-UWW (vor Heilung); rechts unten-AWW (vor Heilung) b. UWW und AWW nach der Fixierung mit Klammern für den Heilungsprozess

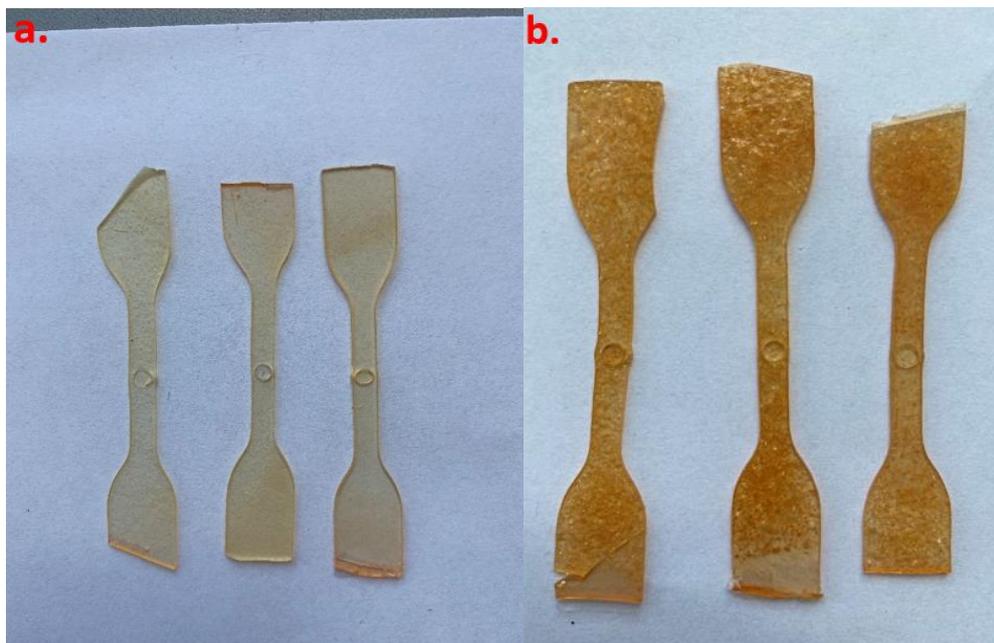


Abbildung 38: a. UWW nach der Auslagerung im Ofen und der thermisch aktivierten Heilung b. AWW nach der Auslagerung im Ofen und der thermisch aktivierten Heilung

6.6.10. Rheologische Untersuchung

Die Viskosität des Thiol-En-Harzes (7,5 mol% TBD-CA) wurde an einem Physica MCR 501 Rheometer der Firma Anton Paar (Graz, Österreich) mit einem Parallelplatten-Geometrie-

Messsystem, welches einen Durchmesser von 30 mm aufweist, bestimmt. Die Messung erfolgte bei einer konstanten Scherrate von 300 1/s und bei einer Messtemperatur von 25°C. Das Harz enthielt 1 mol% PI (Irgacure® TPO-L) und 1 mol% des Farbstoffs Sudan II. Die zeitliche Änderung der Viskosität bei konstanter Scherrate wurde aufgezeichnet.

6.6.11. Photorheologische Untersuchungen

Die Lichthärtung des Thiol-En-Harzes (7,5 mol% TBD-CA, 1 mol% Irgacure® TPO-L, 1 mol% Sudan II) wurde an einem Physica MCR 501 Rheometer der Firma Anton Paar (Graz, Österreich) mit einem Parallelplatten-Geometrie-Messsystem, welches einen Durchmesser von 30 mm aufweist, verfolgt. Während der Messung erfolgte eine Belichtung der Probe mit der Lampe Lama der Firma Opsytec Dr. Gröbel (Ettlingen, Deutschland) mit Maximum bei 405 nm in einem Abstand von 5 cm mit einer Intensität von 10% (64,927 mW/cm²). Während der Messung wurde die zeitliche Änderung des Speichermoduls und des Verlustmoduls aufgezeichnet.

6.6.12. 3D Druck über digitale Bildverarbeitung

Die 3D Druckversuche wurden mit dem 3D Drucker Photon Zero der Firma Anycubic (Guangdong, China) durchgeführt. Dabei war die Schichtdicke 0,050 mm und die Belichtungszeit betrug 30 Sekunden. Die ersten drei Lagen wurden 60 Sekunden belichtet, um eine bessere Haftung zur Plattenform zu gewährleisten. Weiters wurden als Z-Hub 6 mm, als Z-Hub-Geschwindigkeit 0,50 mm/s und als Z-Rückzugsgeschwindigkeit 0,70 mm/s eingestellt. Die zu druckende Form wurde mittels des Programmes CAD erstellt (Quelle Institut für Kunststoffchemie- Montanuniversität Leoben) und mittels USB-Stick als CAD-Format an den Drucker übertragen und angefertigt.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MECHANISMUS DES DYNAMISCHEN BINDUNGS-AUSTAUSCHES VON HYDROXYLGRUPPEN UND ESTERBINDUNGEN IN EINEM VITRIMER	6
ABBILDUNG 2: A. REAKTIONS-INITIIERUNG: NUKLEOPHILE RINGÖFFNUNG EINES EPOXIDRINGES DURCH EINE STARKE BASE, SOWIE THIOLATBILDUNG B. PROPAGATION: RINGÖFFNUNG EINES EPOXIDS DURCH EIN THIOLAT, SOWIE DIE BILDUNG VON BETA-HYDROXYLGRUPPEN C. TERMINIERUNG: ABSPALTUNG DER AMINBASE DURCH EIN THIOLAT	8
ABBILDUNG 3: REAKTIONSMCHANISMUS BEI EINER THIOL-EN STUFENWACHSTUMSREAKTION – A. START B. WACHSTUM C. ABBRUCH	11
ABBILDUNG 4: A. DECARBOXYLIERUNG EINER BETA KETO-CARBONSÄURE UNTER BILDUNG EINES INSTABILEN ENOLS UND FREISETZUNG VON KOHLENSTOFFDIOXID, SOWIE BILDUNG EINES STABILEN KETONS; B. DECARBOXYLIERUNG EINER ALPHA NITRILCARBONSÄURE UNTER BILDUNG EINES INSTABILEN SEKUNDÄREN DI-EN-AMINS UND FREISETZUNG VON KOHLENSTOFFDIOXID, SOWIE BILDUNG VON ACETONITRIL	14
ABBILDUNG 5: A. VERWENDETE STARKE BASEN FÜR DIE SYNTHESE DER TBGS: 1. TBD, 2. DBU; B. STABILISIERENDE CARBONSÄUREN WELCHE FÜR DIE SYNTHESE DER TBGS VERWENDET WURDEN: 1. CA, 2. MA, 3. OS, 4. OX; C. CHEMISCHE STRUKTUR DER FÜR DIESE ARBEIT SYNTHETISIERTEN UND CHARAKTERISIERTEN TBGS: 1. TBD-CA, 2. TBD-MA, 3. TBD-OS, 4. TBD-OX, 5. DBU-CA	16
ABBILDUNG 6: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SYNTHESE, FREISETZEN DER BASE UND ZERSETZUNGSMECHANISMUS DER STABILISIERUNGSGRUPPE.	18
ABBILDUNG 7: MECHANISMEN DER THERMISCHEN AKTIVIERUNG DER SYNTHETISIERTEN TBGS: A. TBD-CA; B. TBD-MA; C. TBD-OS; D. TBD-OX; E. DBU-CA	19
ABBILDUNG 8: TGA DER A. CARBONSÄUREN: OS, CA, OX UND MA; B. AMINBASEN: DBU UND TBD; C. TBGS: DBU-CA, TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS UND TBD-OX	23
ABBILDUNG 9: ATR-FTIR-SPEKTRUM VON KOHLENSTOFFDIOXID AUS DER LITERATUR	24
ABBILDUNG 10: DURCH EGA ERMITTELTE FTIR SPEKTREN FÜR DAS EMITTIERTE GAS VON CA NACH ERREICHEN EINER PROBENTEMPERATUR VON: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C UND 300°C	25
ABBILDUNG 11: DURCH EGA ERMITTELTE FTIR SPEKTREN FÜR DAS EMITTIERTE GAS VON TBD NACH ERREICHEN EINER PROBENTEMPERATUR VON: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C UND 300°C	26
ABBILDUNG 12: DURCH EGA ERMITTELTE FTIR SPEKTREN FÜR DAS EMITTIERTE GAS VON TBD-CA NACH ERREICHEN EINER PROBENTEMPERATUR VON: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C UND 300°C	27
ABBILDUNG 13: DARSTELLUNG DER UV-VIS ABSORPTION DER THERMOLATENTEN BASEN: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX UND DBU-CA	29
ABBILDUNG 14: CHEMISCHE STRUKTUREN DER FÜR DAS THIOL-EPOXY VITRIMERSYSTEM VERWENDETEN MONOMERE: A. THIOLE 1. PETMP 2. EGMA; B. EPOXID 1. DGEBA	32
ABBILDUNG 15: ATR-FTIR-SPEKTRUM DES THIOL-EPOXY NETZWERKES MIT 7,5 MOL% TBD-CA A. VOR UND NACH DER AUSLAGERUNG BEI 60°C FÜR 144 STUNDEN; B. DETAILDARSTELLUNGEN DER 1. O-H-	78

STRECKSCHWINGUNG BEI 3425 CM ⁻¹ 2. S-H-STRECKSCHWINGUNG BEI 2565 CM ⁻¹ UND 3. EPOXID-DEHNSCHWINGUNG BEI 914 CM ⁻¹	33
ABBILDUNG 16: TGA-ANALYSE DES THIOL-EPOXY NETZWERKS MIT 7,5 MOL% -TBD-CA	34
ABBILDUNG 17: THIOL-EPOXY NETZWERK MIT 7,5 MOL% TBD-CA: A. SPANNUNGSRELAXATIONSKURVEN DER AKTIVIERTEN UND NICHT AKTIVIERTEN PROBE BEI: 1. 70°C; 2. 80°C; B. TEMPERATUR ABHÄNGIGE SPANNUNGSRELAXATION, STUFENWEISE IN 10°C SCHRITTEN ZWISCHEN 70 UND 100°C BESTIMMT; C. ARRHENIUS-PLOT DER BENÖTIGTEN RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN EINER NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATION VON 0,3679	37
ABBILDUNG 18: AUFNAHMEN MITTELS LICHTMIKROSKOP BEI 10-FACHER VERGRÖßERUNG DER OBERFLÄCHEN DER PROBEN DES THIOL-EPOXY NETZWERKES MIT 7,5 MOL% TBD-CA A) NICHT AKTIVIERT UND B) AKTIVIERT FÜR 10 MIN BEI 130°C	38
ABBILDUNG 19: ÜBERBLICK DES VERSUCHES DER ORTSAUFGELOSTEN SPALTUNG EINER THIOL-EPOXY PROBE MIT 7,5 MOL% TBD-CA UND BEREICHSWEISER AKTIVIERUNG BEI 130°C FÜR 10 MINUTEN	40
ABBILDUNG 20: SPANNUNGS-DEHNUNGSKURVEN FÜR DIE THIOL-EPOXY NETZWERKE MIT 7,5 MOL% TBD-CA: NICHT AKTIVIERTE REFERENZ (UNN), AKTIVIERTE REFERENZ (ANN), NICHT AKTIVIERTE PROBE MIT DEFEXT (UWN), AKTIVIERTE PROBE MIT DEFEXT (AWN), NICHT AKTIVIERTE PROBE NACH THERMISCHER HEILUNG (UWW) UND AKTIVIERTE PROBE NACH THERMISCHER HEILUNG (AWW).	41
ABBILDUNG 21: CHEMISCHE STRUKTUREN DER FÜR DAS THIOL-EN VITRIMERSYSTEM VERWENDETEN MONOMERE: A. PETMP-OH; B. TMPDE; SOWIE PI: C. IRGACURE®TPO-L;	44
ABBILDUNG 22: ATR-FTIR-SPEKTRUM DER THIOL-EN PROBE MIT 7,5 MOL% TBD-CA A. VOR UND NACH DER BELICHTUNG; B. DETAILAUFNAHMEN ZEIGEN 1. S-H-STRECKSCHWINGUNG BEI 2565 CM ⁻¹ ; 2. C=C-H-DEFORMATIONSSCHWINGUNG BEI 923 CM ⁻¹	45
ABBILDUNG 23: TGA-ANALYSE DES THIOL-EN NETZWERKS MIT 7,5 MOL% TBD-CA	46
ABBILDUNG 24: THIOL-EN NETZWERK MIT 7,5 MOL% TBD-CA: A. SPANNUNGSRELAXATIONSKURVEN DER AKTIVIERTEN UND NICHT AKTIVIERTEN PROBE BEI: 1. 70°C; 2. 80°C; B. TEMPERATUR ABHÄNGIGE SPANNUNGSRELAXATION, STUFENWEISE IN 10°C SCHRITTEN ZWISCHEN 70 UND 100°C BESTIMMT; C. ARRHENIUS-PLOT DER BENÖTIGTEN RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN EINER NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATION VON 0,3679	49
ABBILDUNG 25: GEGENÜBERSTELLUNG DER ARRHENIUS-PLOTS DER BENÖTIGTEN RELAXATIONSZEITEN IM THIOL-EN VITRIMERSYSTEM DURCH AUS REGRESSION ERHALTENEN FUNKTIONEN AUS DEN ERMITTELTEN MESSPUNKTEN FÜR TBGS TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX UND DBU-CA ZUM ERREICHEN EINER NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATION VON 0,3679	50
ABBILDUNG 26: PHOTORHEOLOGISCHE MESSUNG DES SPEICHERMODULS UND DES VERLUSTMODULS DES THIOL-EN HARZES MIT 1 MOL% PI IRGACURE® TPO-L, 1 MOL% SUDAN II UND 7,5 MOL% TBD-CA	52
ABBILDUNG 27: DRUCKVERSUCHE ERSTER FORMEN DES THIOL-EN NETZWERKES MIT 1 MOL% IRGACURE® TPO-L, 1 MOL% SUDAN II UND 7,5 MOL% TBG-TBD-CA	52

ABBILDUNG 28: AUFNAHMEN MITTELS LICHTMIKROSKOPS BEI 5-FACHER VERGRÖßERUNG DER OBERFLÄCHEN DER PROBEN DES THIOL-EN NETZWERKES MIT 7,5 MOL% TBD-CA A) NICHT AKTIVIERT B) AKTIVIERT FÜR 10 MIN BEI 180°C	53
ABBILDUNG 29: AUFNAHMEN MITTELS LICHTMIKROSKOPS BEI 5-FACHER VERGRÖßERUNG DER OBERFLÄCHEN DER PROBEN DES THIOL-EN NETZWERKES MIT 7,5 MOL% TBD-MA A) NICHT AKTIVIERT B) AKTIVIERT FÜR 10 MIN BEI 180°C	53
ABBILDUNG 30: AUFNAHMEN MITTELS LICHTMIKROSKOPS BEI 5-FACHER VERGRÖßERUNG DER OBERFLÄCHEN DER PROBEN DES THIOL-EN NETZWERKES MIT 5 MOL% TBD-OS A) NICHT AKTIVIERT B) AKTIVIERT FÜR 10 MIN BEI 180°C	54
ABBILDUNG 31: AUFNAHMEN MITTELS LICHTMIKROSKOPS BEI 5-FACHER VERGRÖßERUNG DER OBERFLÄCHEN DER PROBEN DES THIOL-EN NETZWERKES MIT 7,5 MOL% TBD-OX A) NICHT AKTIVIERT B) AKTIVIERT FÜR 20 MIN BEI 190°C	54
ABBILDUNG 32: AUFNAHMEN MITTELS LICHTMIKROSKOPS BEI 5-FACHER VERGRÖßERUNG DER OBERFLÄCHEN DER PROBEN DES THIOL-EN NETZWERKES MIT 7,5 MOL% DBU-CA A) NICHT AKTIVIERT B) AKTIVIERT FÜR 10 MIN BEI 130°C	54
ABBILDUNG 33: ÜBERBLICK DES VERSUCHES DER ORTSAUFGELOSTEN SPALTUNG EINER THIOL-EN PROBE MIT 7,5 MOL% TBD-CA UND BEREICHSWEISER AKTIVIERUNG BEI 130°C FÜR 10 MINUTEN	55
ABBILDUNG 34: CHEMISCHE STRUKTUR DER FÜR DAS THIOL-EN-3K VITRIMERSYSTEM ZUSÄTZLICH VERWENDETEN MONOMERS THMP	56
ABBILDUNG 35: THIOL-EN-3K NETZWERK MIT 7,5 MOL% TBD-CA: A. SPANNUNGSRELAXATIONSKURVEN DER AKTIVIERTEN UND NICHT AKTIVIERTEN PROBE BEI: 1. 70°C; 2. 80°C; B. TEMPERATUR ABHÄNGIGE SPANNUNGSRELAXATION, STUFENWEISE IN 10°C SCHRITTEN ZWISCHEN 70 UND 100°C BESTIMMT; C. ARRHENIUS-PLOT DER BENÖTIGTEN RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN EINER NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATION VON 0,3679	57
ABBILDUNG 36: GEGENÜBERSTELLUNG DER ARRHENIUS-PLOT DER BENÖTIGTEN RELAXATIONSZEITEN FÜR DIE VITRIMERSYSTEME THIOL-EPOXY, THIOL-EN UND THIOL-EN-3K (TBD-CA 7,5 MOL%) DURCH AUS REGRESSION ERHALTENEN FUNKTIONEN AUS DEN ERMITTELTEN MESSPUNKTEN ZUM ERREICHEN EINER NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATION VON 0,3679	59
ABBILDUNG 37: A. DARSTELLUNG ALLER PROBEN, WELCHE FÜR DEN VERSUCH HERGESTELLT WURDEN: LINKS OBEN-UNN; RECHTS OBEN ANN; LINKS MITTE-UWN; RECHTS MITTE-AWN; LINKS UNTEN-UWW (VOR HEILUNG); RECHTS UNTEN-AWW (VOR HEILUNG) B. UWW UND AWW NACH DER FIXIERUNG MIT KLAMMERN FÜR DEN HEILUNGSPROZESS	76
ABBILDUNG 38: A. UWW NACH DER AUSLAGERUNG IM OFEN UND DER THERMISCH AKTIVIERTEN HEILUNG B. AWW NACH DER AUSLAGERUNG IM OFEN UND DER THERMISCH AKTIVIERTEN HEILUNG	76

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: T_{TBG} UND T_{TBG} FÜR DIE IN DIESER ARBEIT SYNTHETISIERTEN TBGS	17
TABELLE 2: TEMPERATUREN BEI DENEN EINE ABNAHME VON 2 MASSENPROZENT ERFOLGT, FÜR BASEN, CARBONSÄUREN UND TBGS	22
TABELLE 3: PH-WERTE, pK_S UND pK_B FÜR BASEN, WELCHE FÜR DIE SYNTHESE DER TBGS VERWENDET WURDEN	30
TABELLE 4: VERGLEICH NICHT AKTIVIERTER UND AKTIVIERTER PH-WERTE DER TBGS	30
TABELLE 5: BENÖTIGTE RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN DES NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATIONSWERTES (1/E) FÜR DAS THIOL-EPOXY NETZWERK 7,5 MOL% TBD-CA BEI UNTERSCHIEDLICHEN MESSTEMPERATUREN NACH DER THERMISCHEN AKTIVIERUNG	37
TABELLE 6: DARSTELLUNG DER MATERIALKENNWERTE DURCH DEN ZUGVERSUCH FÜR THIOL-EPOXY NETZWERKE MIT 7,5 MOL% TBD-CA : NICHT AKTIVIERTE REFERENZ (UNN), AKTIVIERTE REFERENZ (ANN), NICHT AKTIVIERTE PROBE MIT DEFEKT (UWN), AKTIVIERTE PROBE MIT DEFEKT (AWN), NICHT AKTIVIERTE PROBE NACH THERMISCHER HEILUNG (UWW) UND AKTIVIERTE PROBE NACH THERMISCHER HEILUNG (AWW).	42
TABELLE 7: GEHALT AN TBGS IN MOL% BEZOGEN AUF THIOLGRUPPEN IN DEN THIOL-EN NETZWERKEN	44
TABELLE 8 : DURCH DIE DSC-MESSUNG ERMITTELTE T_G DES THIOL-EN NETZWERKES MIT TBGS IM NICHT AKTIVIERTEN UND AKTIVIERTEN ZUSTAND DER PROBEN	47
TABELLE 9: EXPERIMENTELL ERMITTELTE AKTIVIERUNGSTEMPERATUREN UND AKTIVIERUNGSZEITEN FÜR DIE THERMOLATENTEN BASEN: TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX UND DBU-CA	47
TABELLE 10: BENÖTIGTE RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN DES NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATIONSWERTES (1/E) FÜR DAS THIOL-EN NETZWERK MIT 7,5 MOL% TBD-CA BEI UNTERSCHIEDLICHEN MESSTEMPERATUREN NACH DER THERMISCHEN AKTIVIERUNG	49
TABELLE 11: RECHNERISCH BESTIMMTE AKTIVIERUNGSENERGIEN FÜR TBGS TBD-CA, TBD-MA, TBD-OS, TBD-OX UND DBU-CA IN THIOL-EN NETZWERKEN.....	51
TABELLE 12: BENÖTIGTE RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN DES NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATIONSWERTES (1/E) FÜR DAS THIOL-EN-3K NETZWERK MIT 7,5 MOL% TBD-CA BEI UNTERSCHIEDLICHEN MESSTEMPERATUREN NACH DER THERMISCHEN AKTIVIERUNG	57
TABELLE 13: BENÖTIGTE RELAXATIONSZEITEN ZUM ERREICHEN DES NORMIERTEN SPANNUNGSRELAXATIONSWERTES (1/E) FÜR DIE VERSCHIEDENEN VITRIMERSYSTEME MIT 7,5 MOL% TBD-CA BEI UNTERSCHIEDLICHEN MESSTEMPERATUREN NACH DER THERMISCHEN AKTIVIERUNG	58
TABELLE 14: RECHNERISCH BESTIMMTE AKTIVIERUNGSENERGIEN FÜR DIE VITRIMERSYSTEME THIOL-EPOXY, THIOL-EN UND THIOL-EN-3K (TBD-CA 7,5 MOL%).....	59
TABELLE 15: EINWAAGEN FÜR DIE TBGS IM THIOL-EN VITRIMERSYSTEM	70

Appendix:

NMR-Daten von TBD-CA

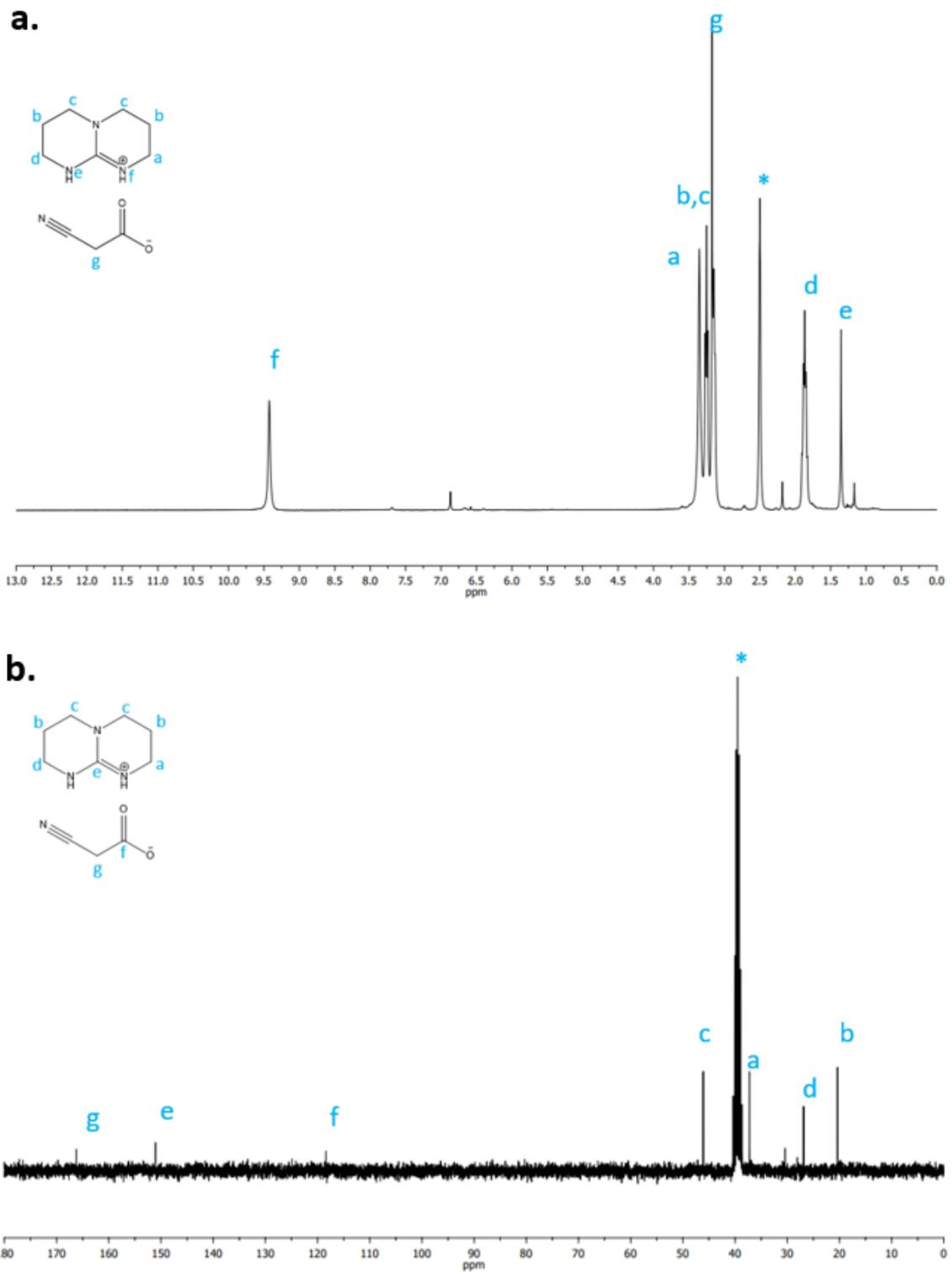


Abbildung A 1: NMR-Spektrum von TBD-CA (300 MHz, DMSO- d_6): a. ^1H -Spektrum b. ^{13}C -Spektrum

NMR-Daten von TBD-MA

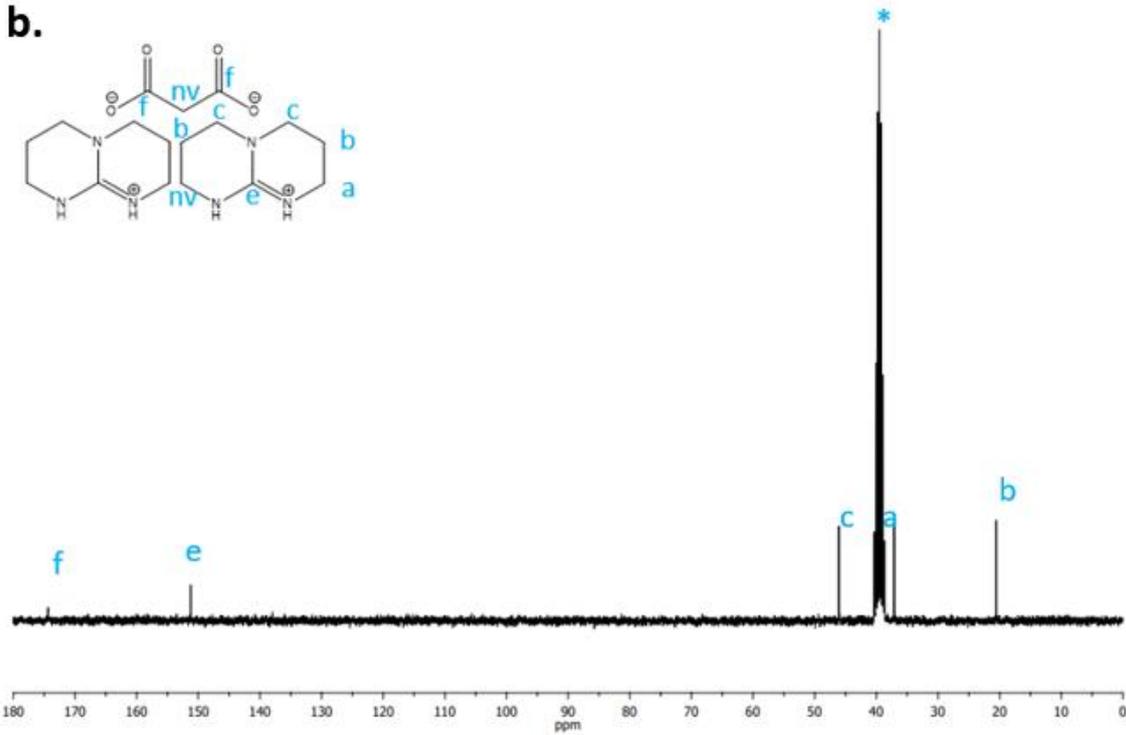
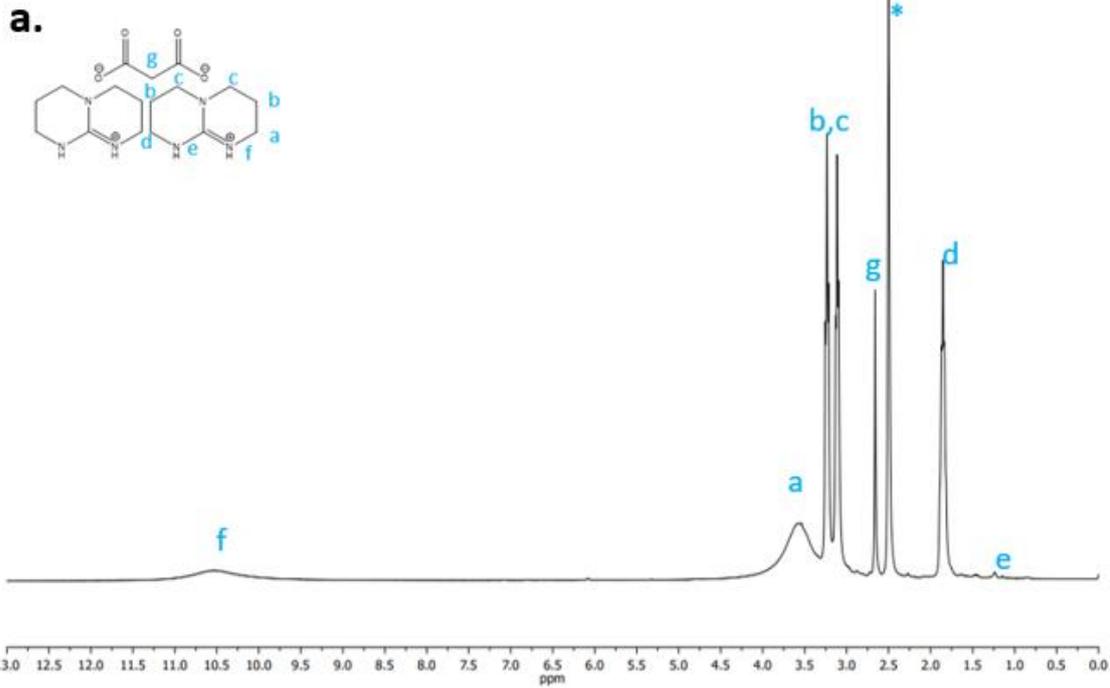


Abbildung A 2: NMR-Spektrum von TBD-MA (300 MHz, DMSO-d₆): a. ¹H-Spektrum b. ¹³C-Spektrum, nv = not visible

NMR-Daten von TBD-OS

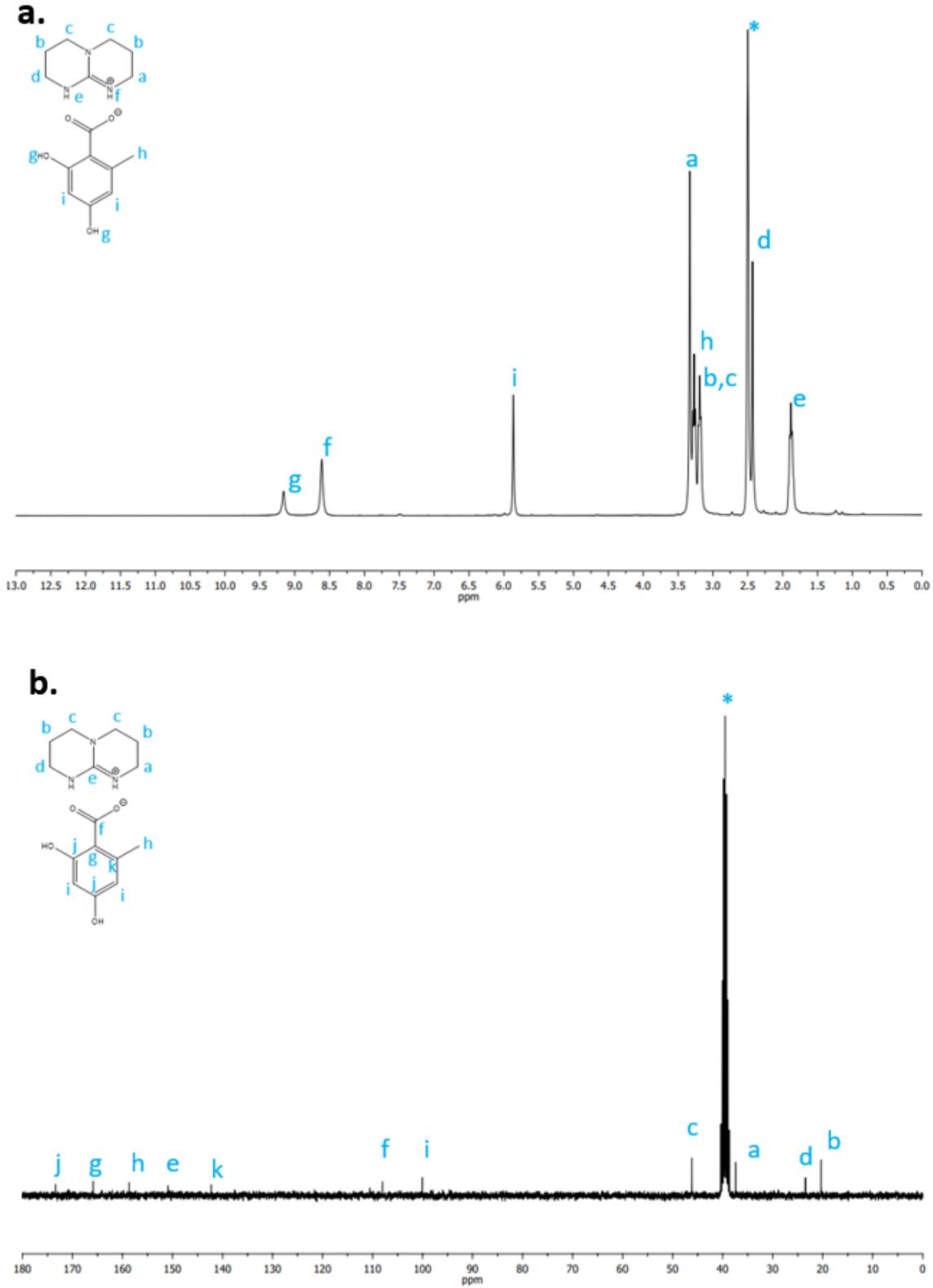


Abbildung A 3: NMR-Spektrum von TBD-OS (300 MHz, DMSO-d₆): a. ¹H-Spektrum b. ¹³C-Spektrum

NMR-Daten von TBD-OX

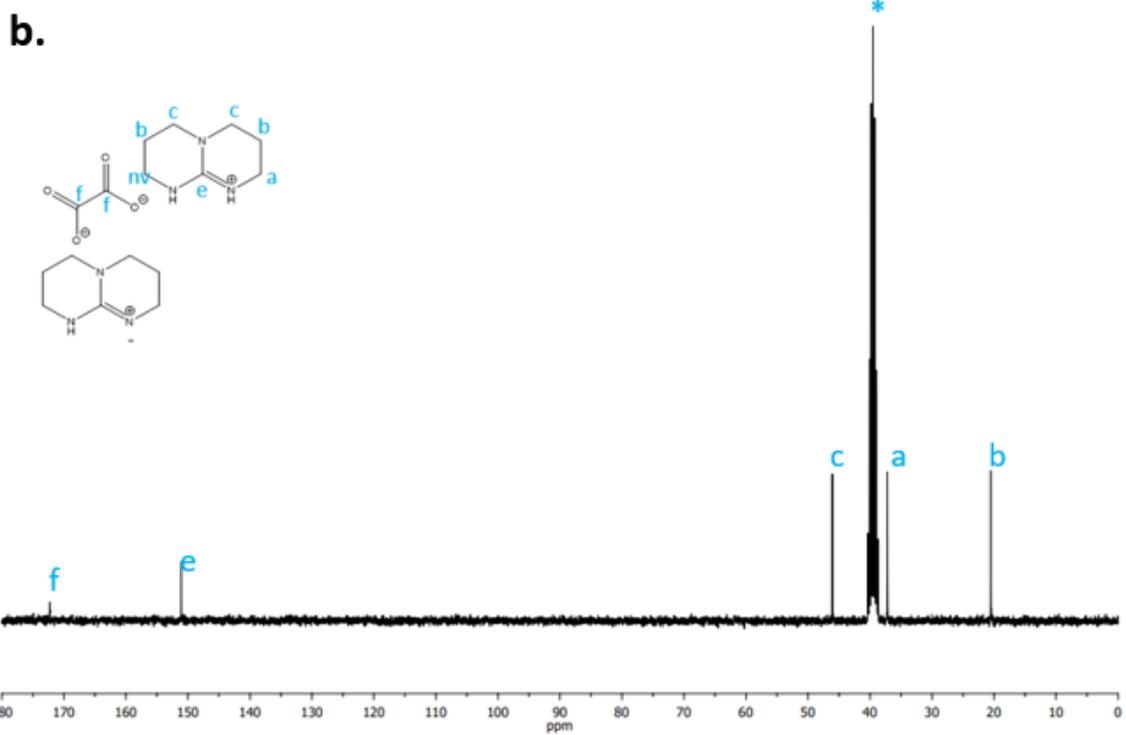
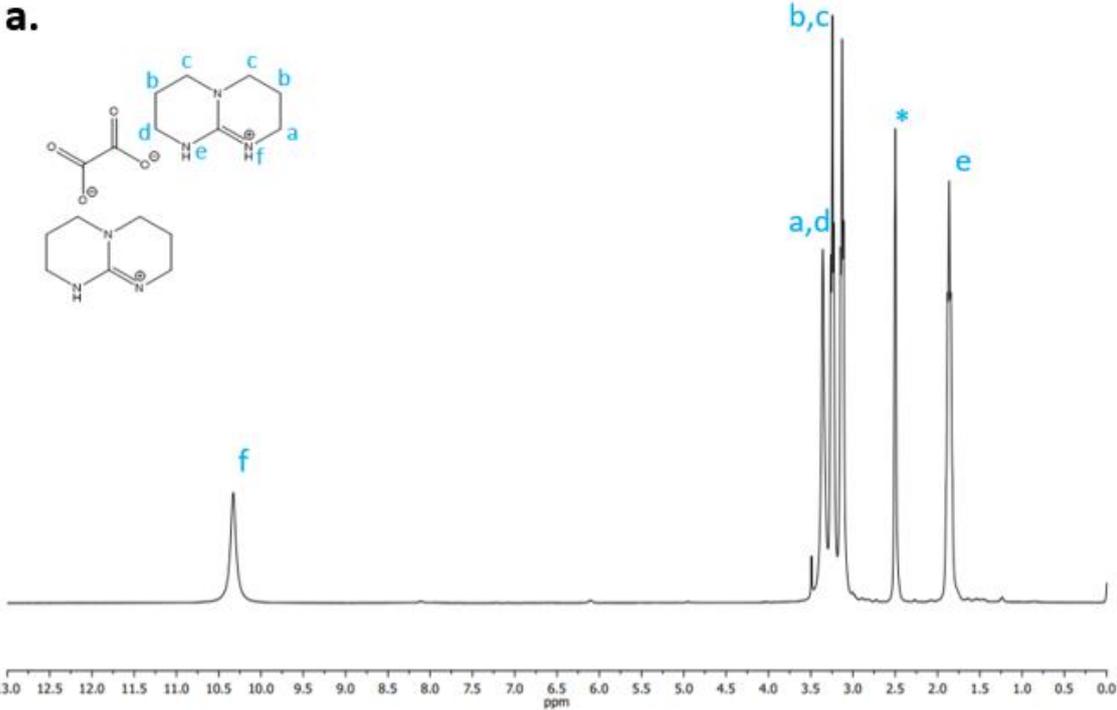


Abbildung A 4: NMR-Spektrum von TBD-OX (300 MHz, DMSO-d₆): a. ¹H-Spektrum b. ¹³C-Spektrum, nv = not visible

NMR-Daten von DBU-CA

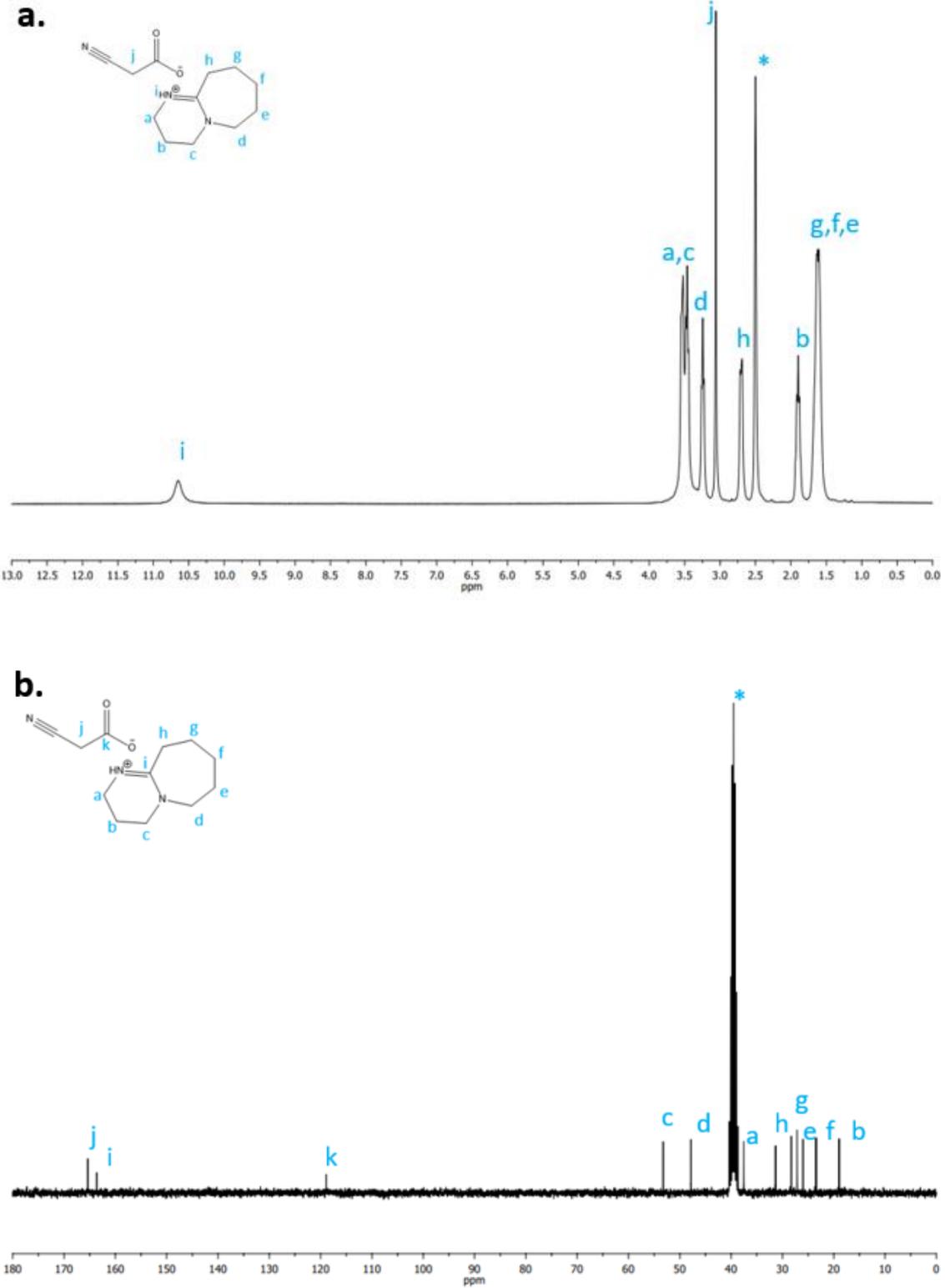


Abbildung A 5: NMR-Spektrum von DBU-CA (300 MHz, DMSO-d₆): a. ¹H-Spektrum b. ¹³C-Spektrum

EGA-Daten von der Carbonsäure MA

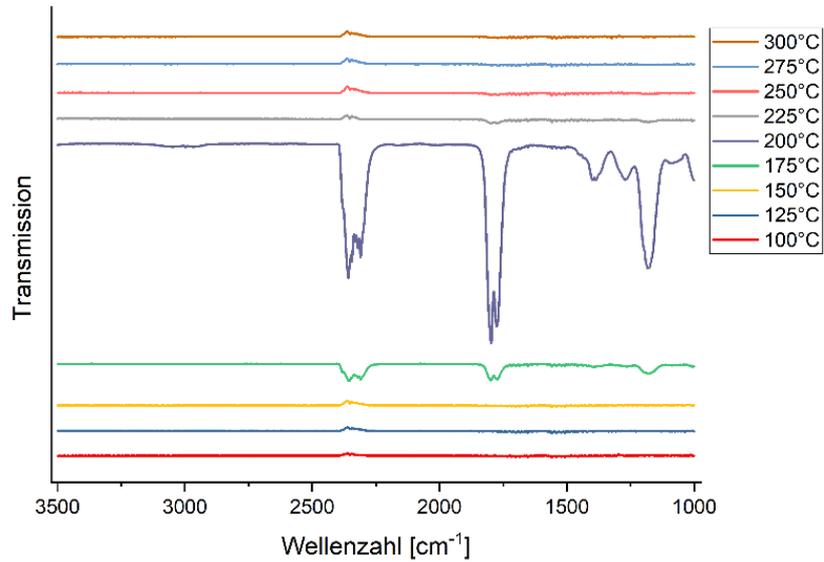


Abbildung A 6: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von MA nach Erreichen einer Probentemperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von der Carbonsäure OS

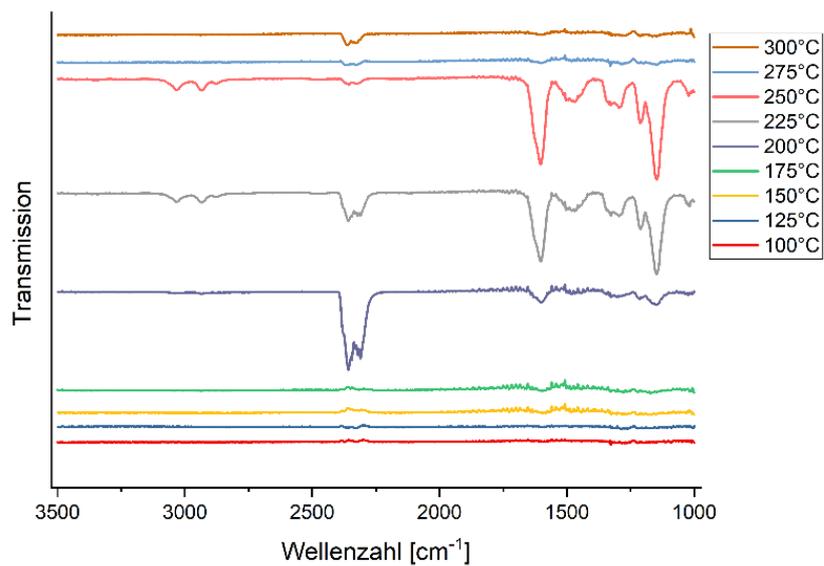


Abbildung A 7: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von OS nach Erreichen einer Probentemperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von der Carbonsäure OX

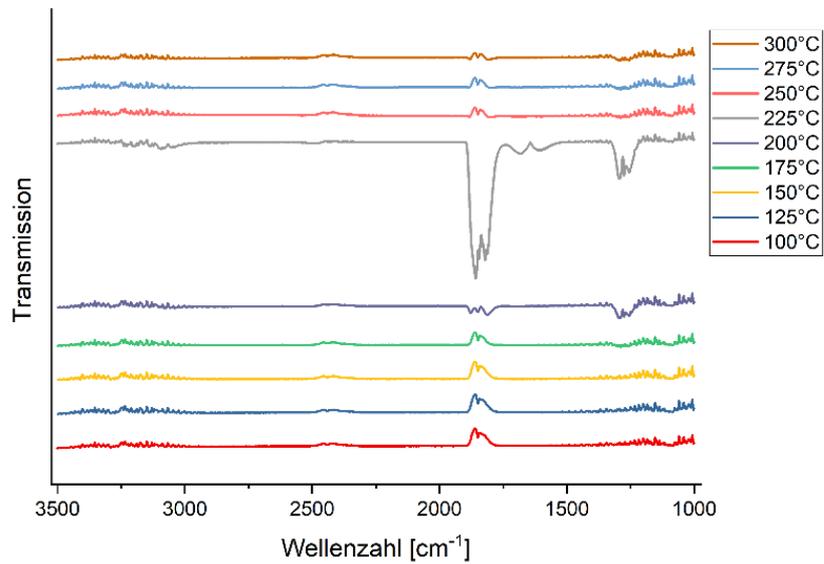


Abbildung A 8: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von OX nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von der Base DBU

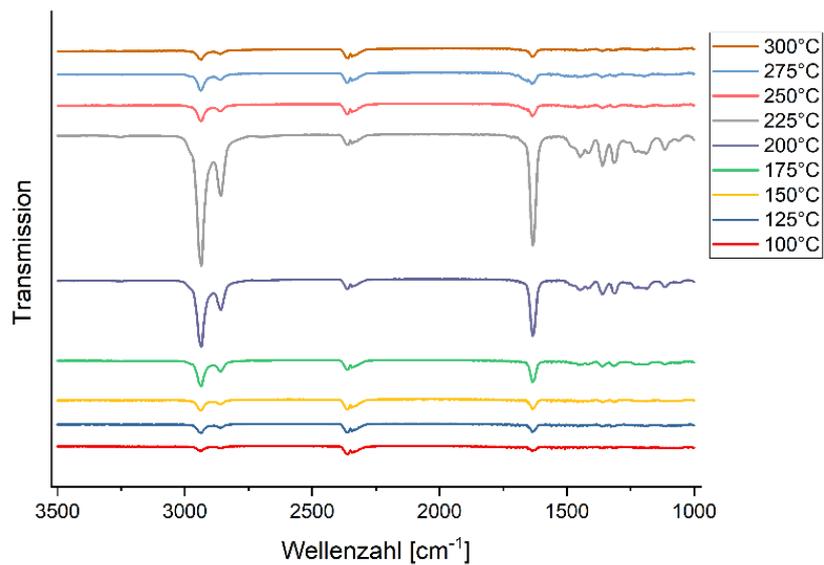


Abbildung A 9: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von DBU nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von TBD-MA

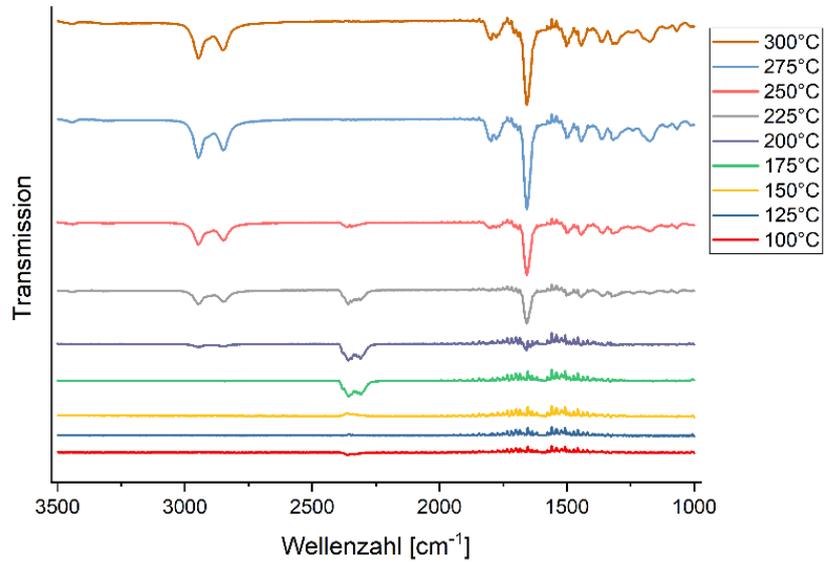


Abbildung A 10: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von TBD-MA nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von TBD-OS

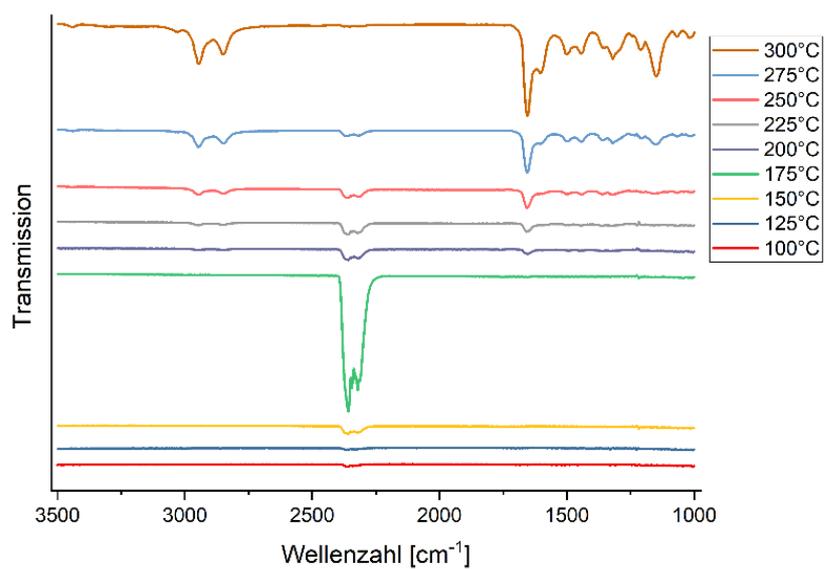


Abbildung A 11: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von TBD-OS nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von TBD-OX

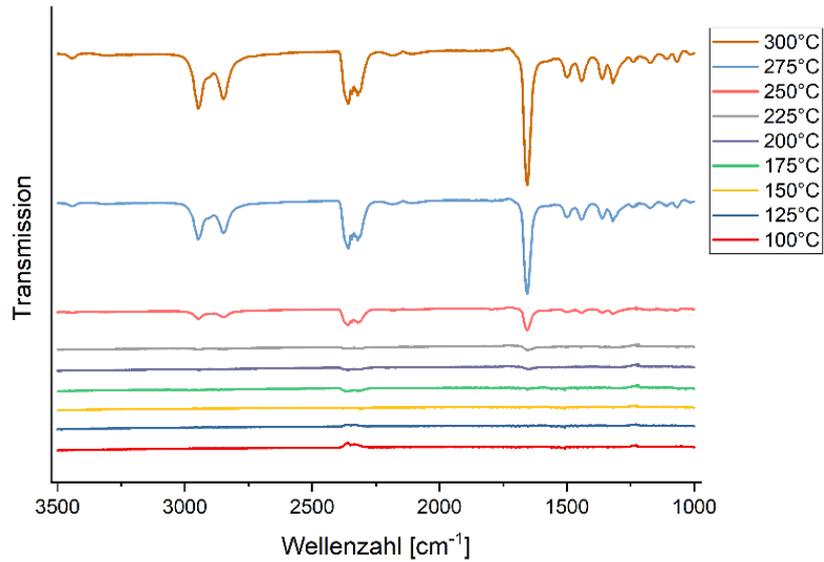


Abbildung A 12: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von TBD-OX nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

EGA-Daten von DBU-CA

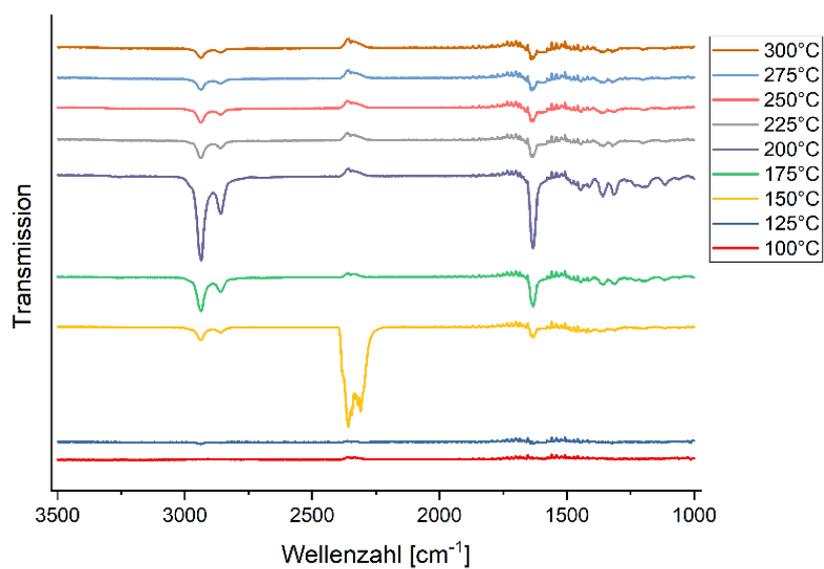


Abbildung A 13: Durch EGA ermittelte FTIR Spektren für das emittierte Gas von DBU-CA nach Erreichen einer Proben temperatur von: 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C und 300°C

DSC-Daten des Thiol-Epoxy Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA

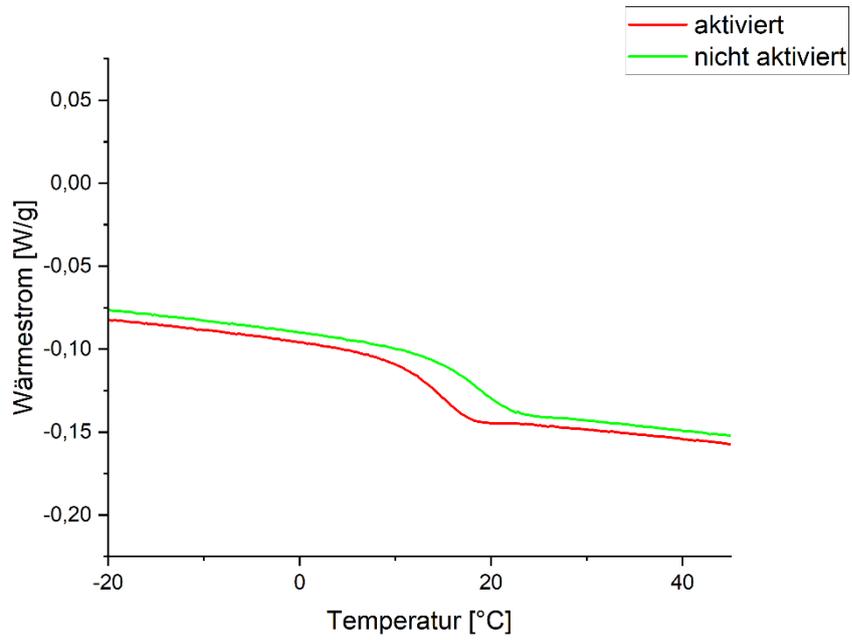


Abbildung A 14: DSC-Kurven des Thiol-Epoxy Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA im nicht aktivierten und aktivierten Zustand

DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA

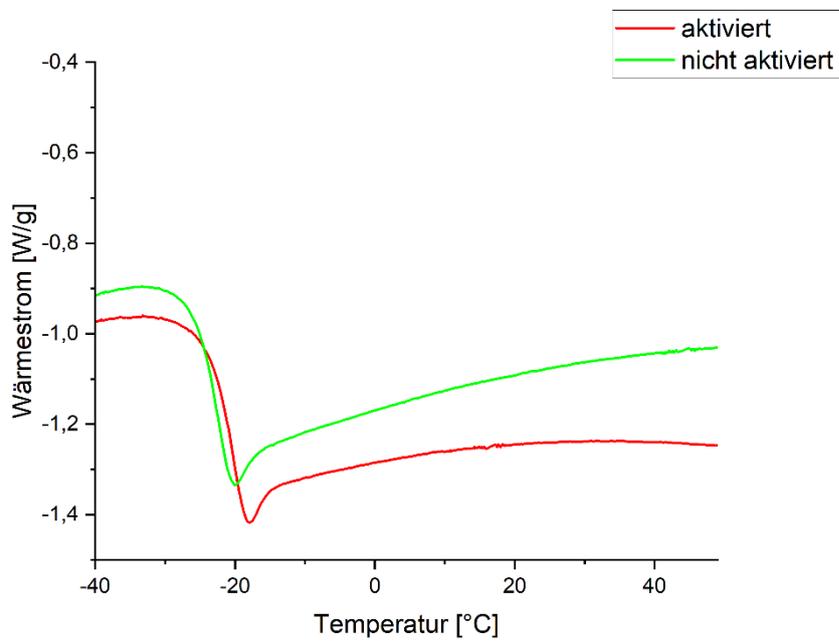


Abbildung A 15: DSC-Kurven des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA im nicht aktivierten und aktivierten Zustand

DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA

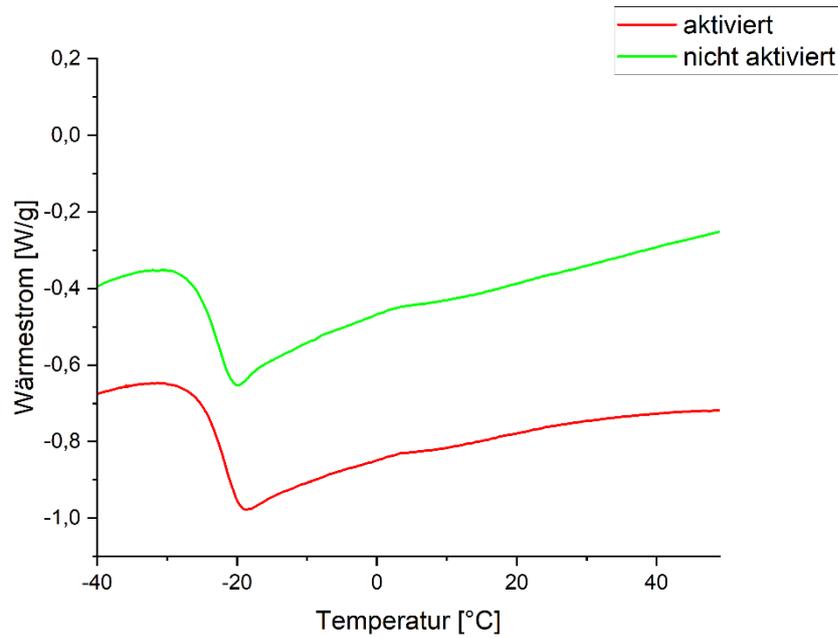


Abbildung A 16: DSC-Kurven des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA im nicht aktivierten und aktivierten Zustand

DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 5,0 mol% TBD-OS

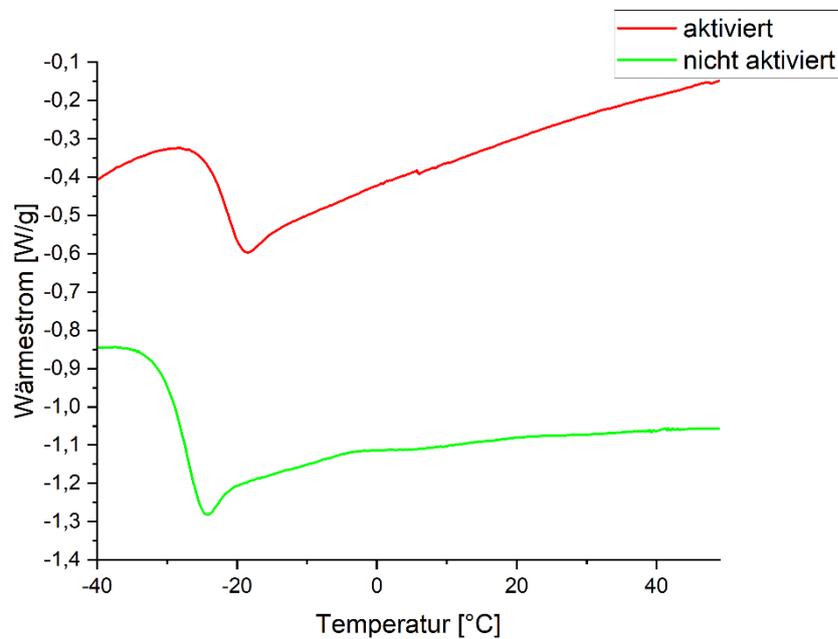


Abbildung A 17: DSC-Messungen des Thiol-En Netzwerkes mit 5 mol% TBD-OS im nicht aktivierten und aktivierten Zustand

DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX

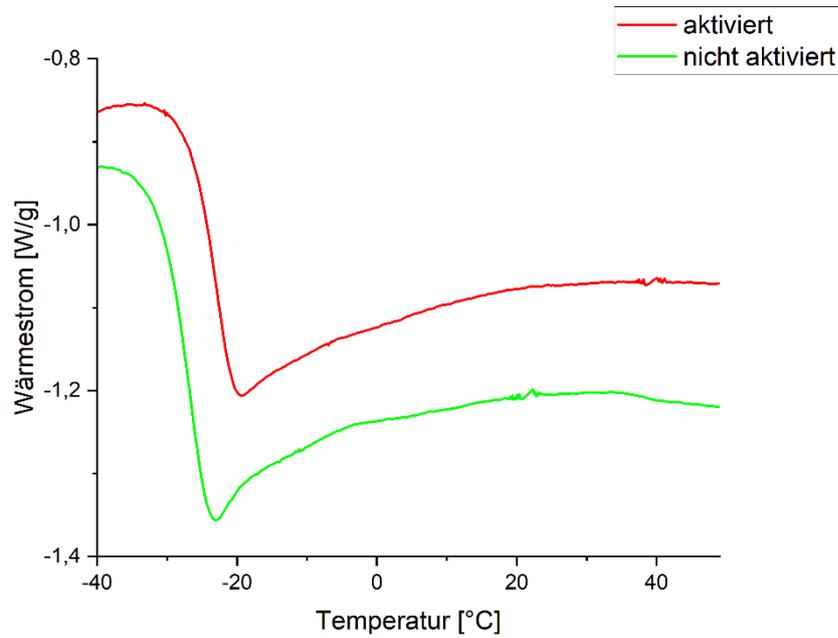


Abbildung A 18: DSC-Kurven des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX im nicht aktivierten und aktivierten Zustand

DSC-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA

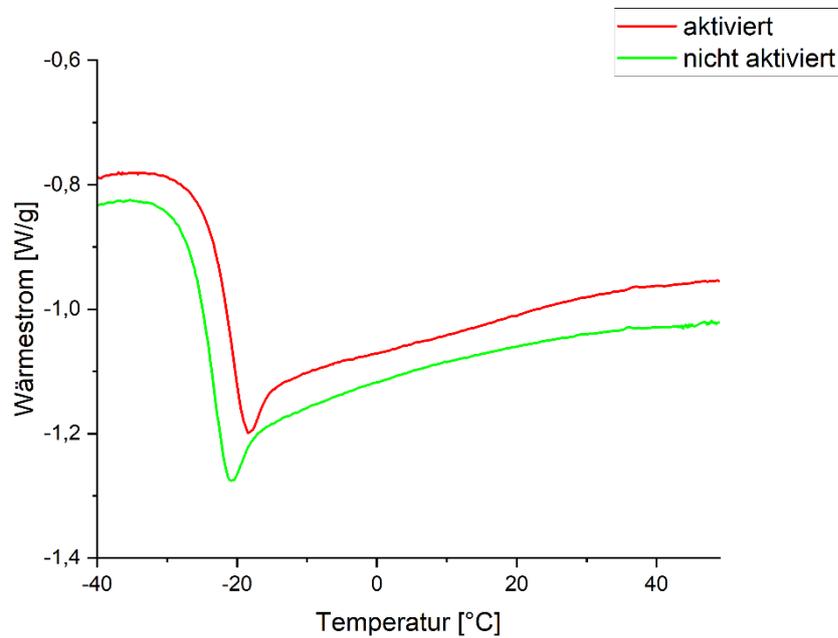


Abbildung A 19: DSC-Kurven des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA im nicht aktivierten und aktivierten Zustand

ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA

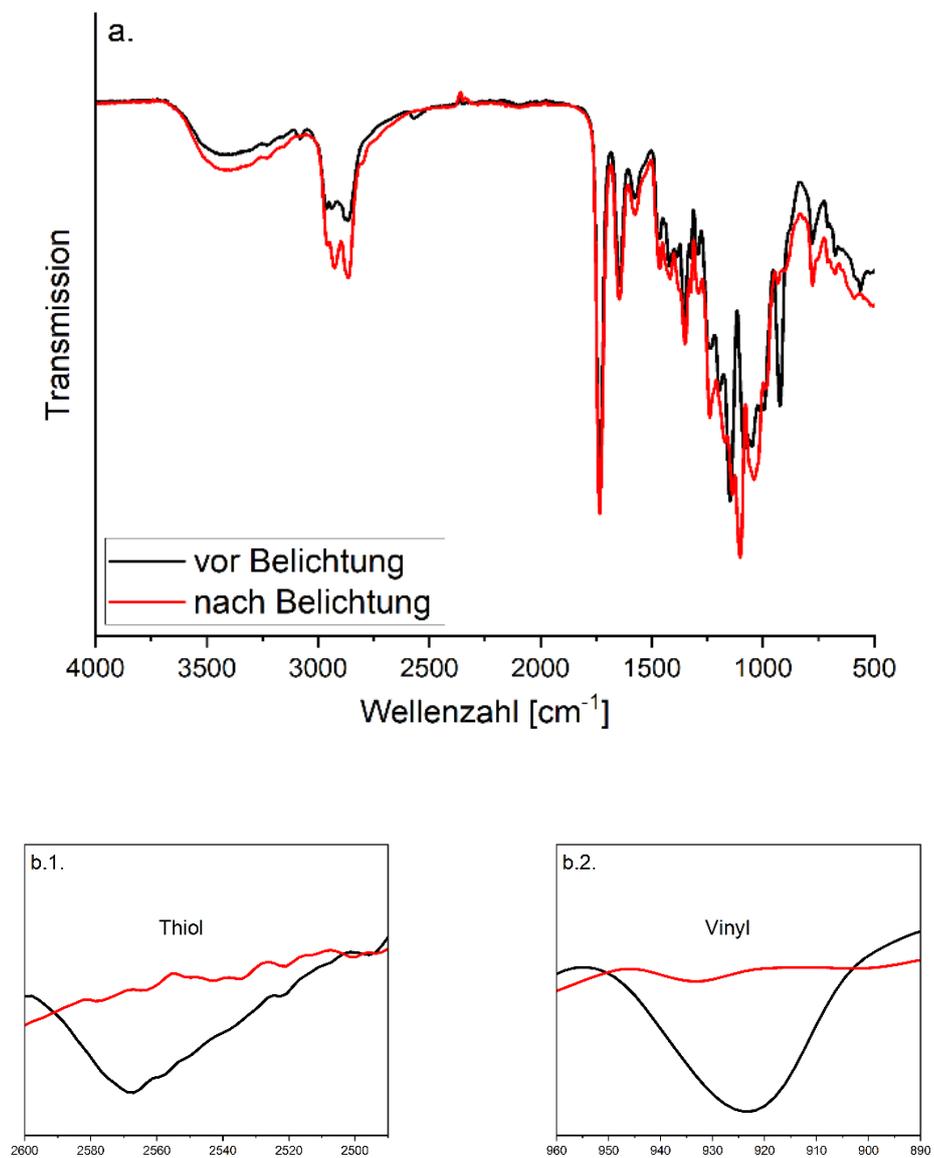


Abbildung A 20: ATR-FTIR-Spektrum der Thiol-En Proben mit 7,5 mol% TBD-MA a. vor und nach der Belichtung; b. Detailaufnahmen zeigen 1. S-H-Streckschwingung bei 2565 cm^{-1} ; 2. C=C-Deformationsschwingung bei 923 cm^{-1}

ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 5,0 mol% TBD-OS

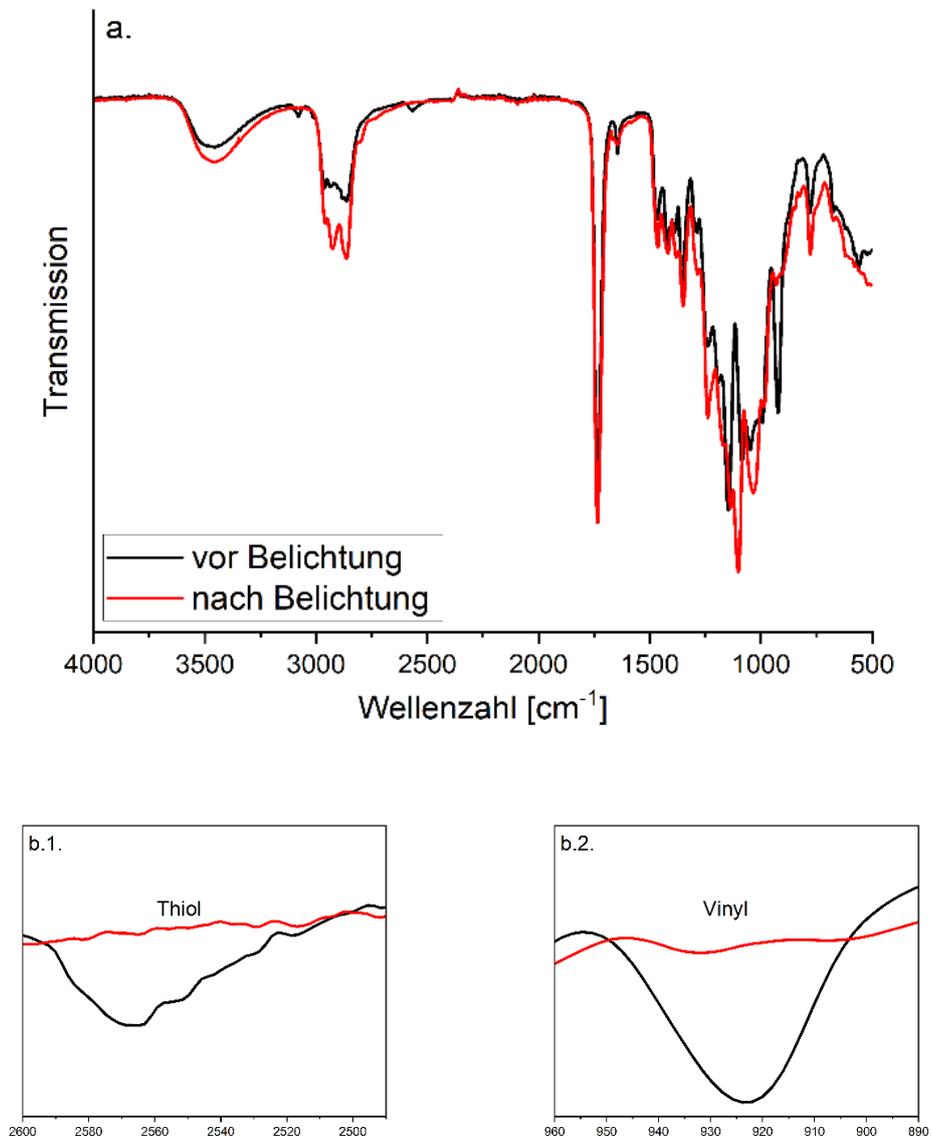


Abbildung A 21: ATR-FTIR-Spektrum der Thiol-En Proben mit 5,0 mol% TBD-OS a. vor und nach der Belichtung; b. Detailaufnahmen zeigen 1. S-H-Streckschwingung bei 2565 cm⁻¹; 2. C=C-H-Deformationschwingung bei 923 cm⁻¹

ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX

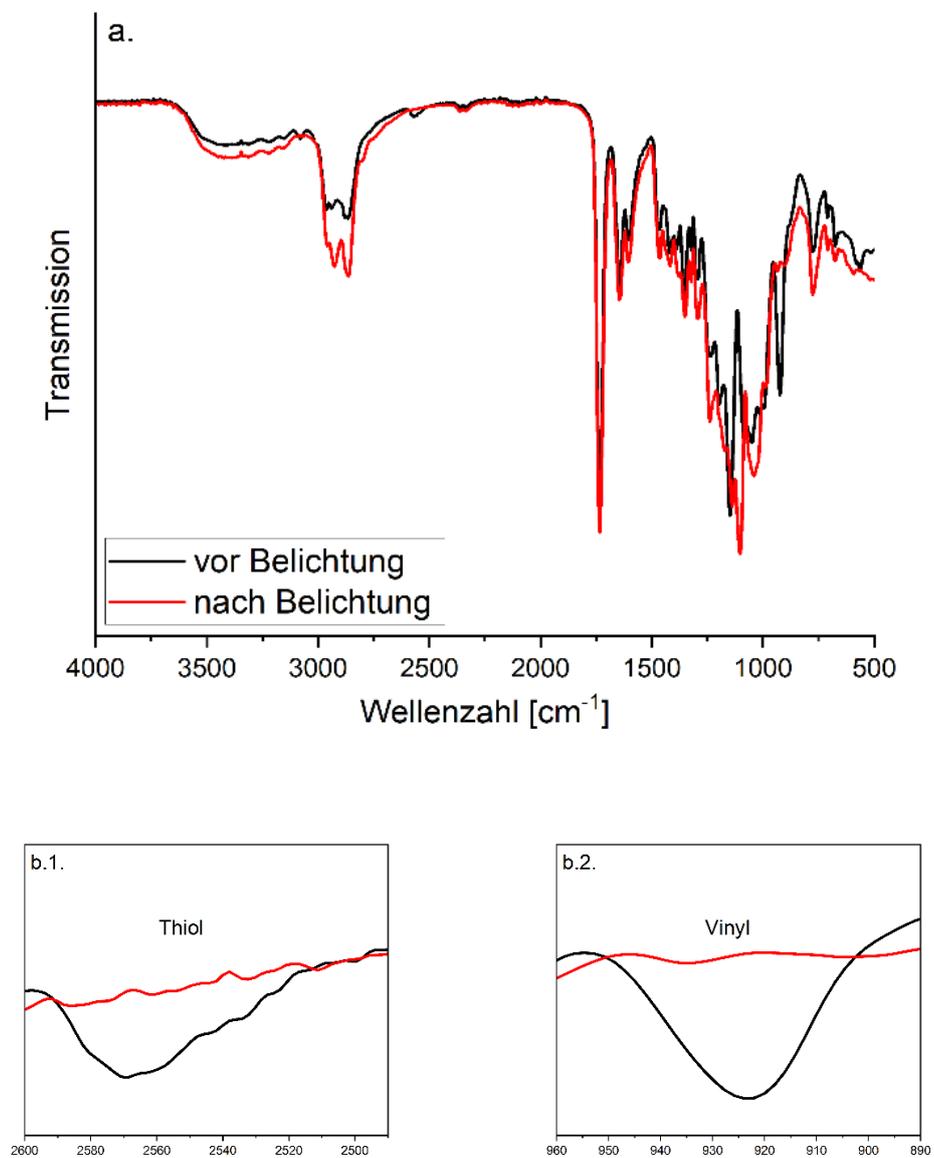


Abbildung A 22: ATR-FTIR-Spektrum der Thiol-En Proben mit 7,5 mol% TBD-OX a. vor und nach der Belichtung; b. Detailaufnahmen zeigen 1. S-H-Streckschwingung bei 2565 cm^{-1} ; 2. C=C-Deformationsschwingung bei 923 cm^{-1}

ATR-FTIR-Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA

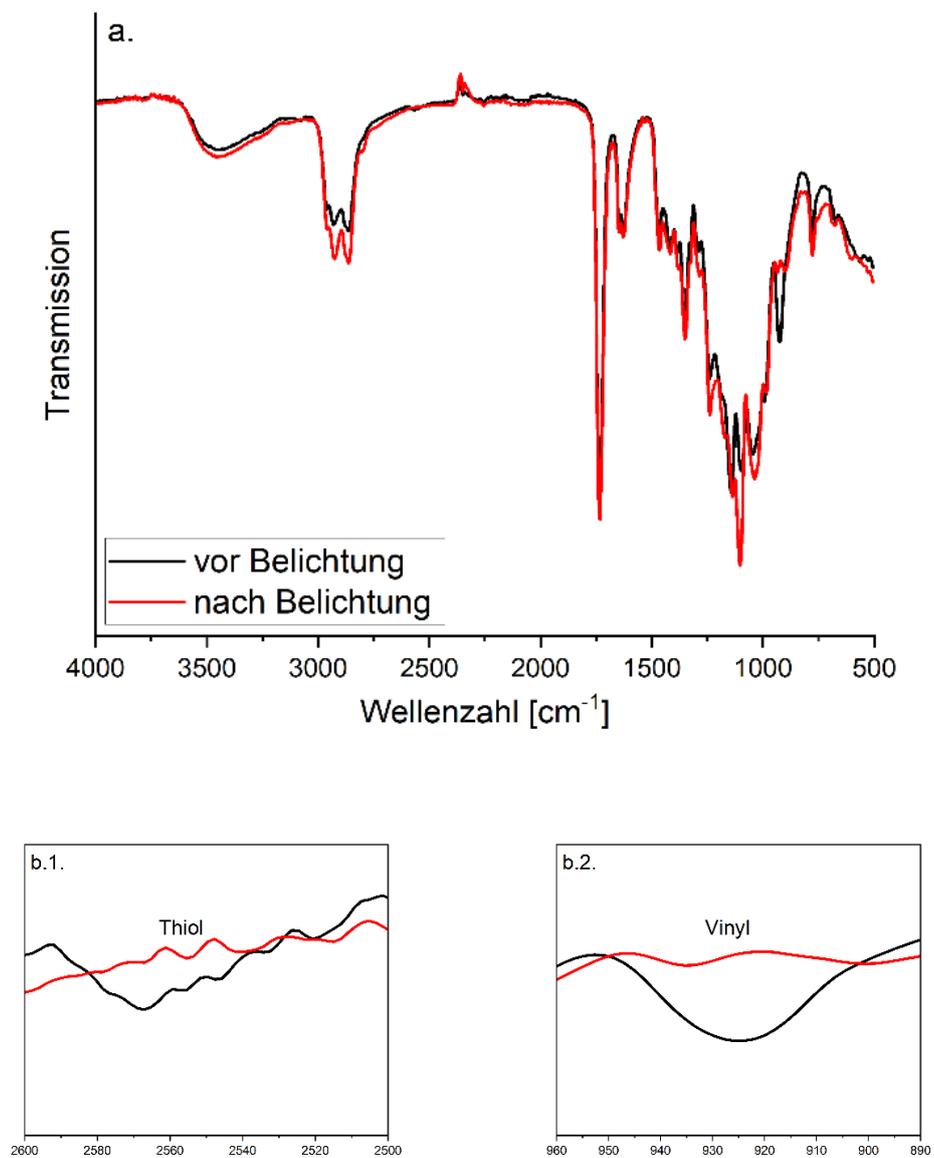


Abbildung A 23: ATR-FTIR-Spektrum der Thiol-En Proben mit 7,5 mol% DBU-CA a. vor und nach der Belichtung; b. Detailaufnahmen zeigen 1. S-H-Streckschwingung bei 2565 cm⁻¹; 2. C=C-Deformationsschwingung bei 923 cm⁻¹

Rheologische Daten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-CA

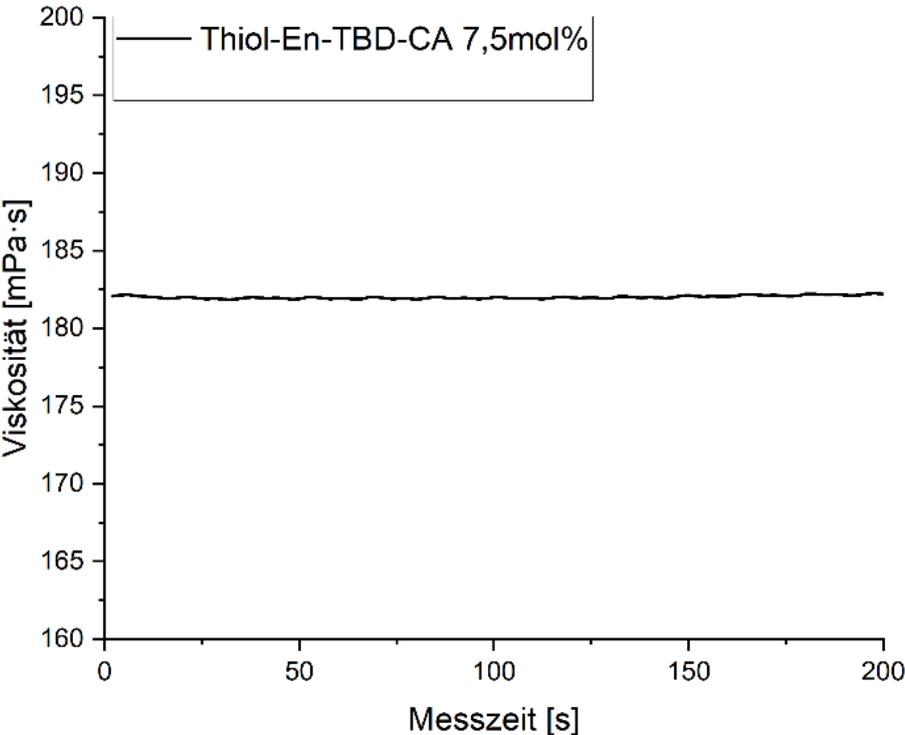


Abbildung A 24: Rheologische Messung der Viskosität bei konstanter Scherrate von 300 1/s des Thiol-En Harzes mit 1 mol% PI Irgacure® TPO-L, 1mol% Sudan II und 7,5 mol% TBD-CA

Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-MA

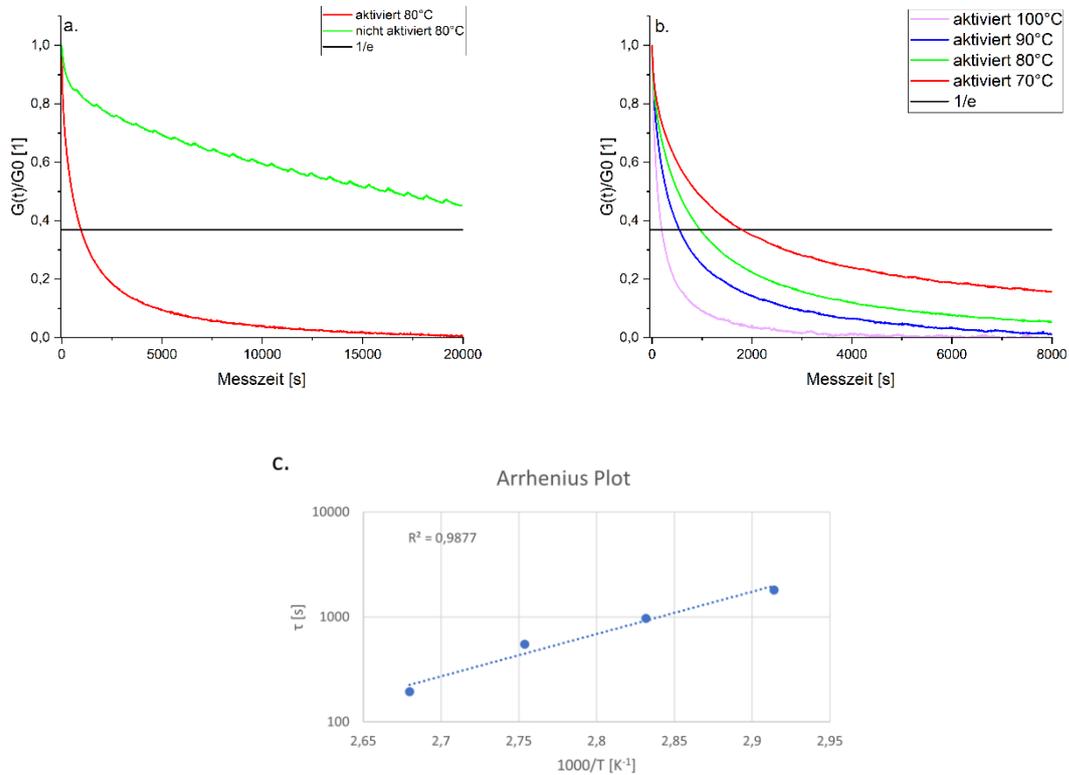


Abbildung A 25: Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% TBG-TBD-MA: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 70 und 100°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679.

Tabelle A 1: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes ($1/e$) für das Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-MA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
70	2,91	1812
80	2,83	967
90	2,75	548
100	2,67	194

Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 5,0 mol% TBD-OS

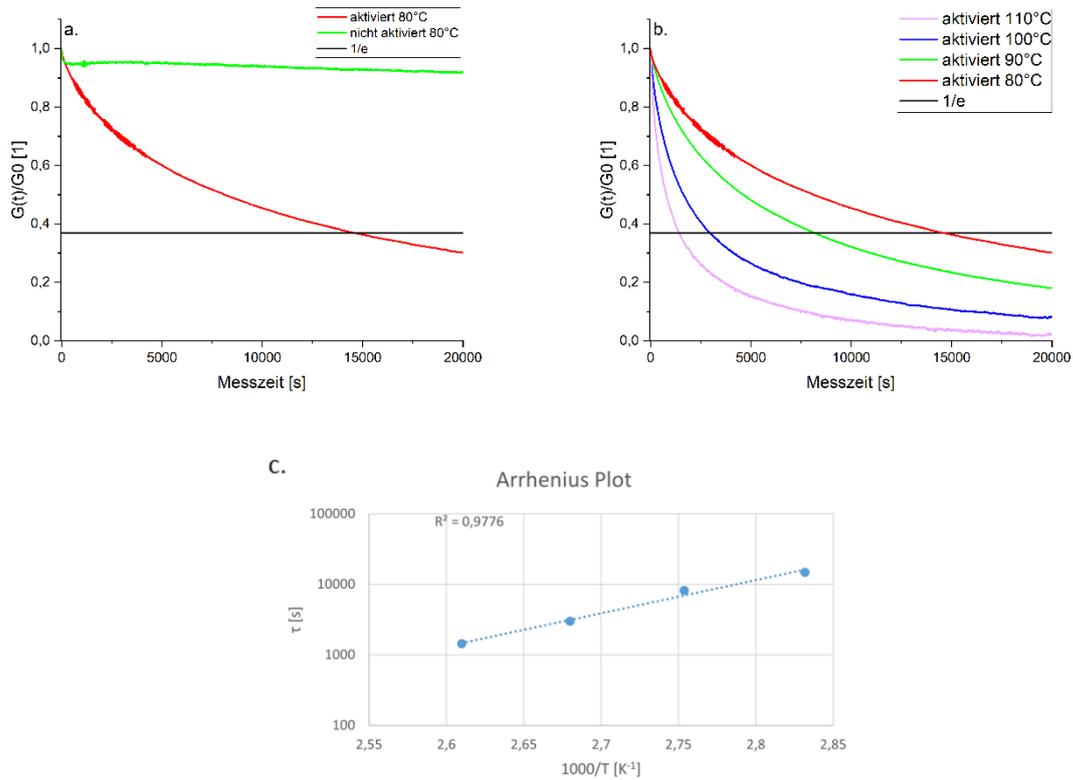


Abbildung A 26: Thiol-En Netzwerk mit 5,0 mol% TBD-OS: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 80 und 110°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle A 2: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes ($1/e$) für das Thiol-En Netzwerk mit 5,0 mol% TBD-OS bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
80	2,83	14708
90	2,75	8201
100	2,67	2980
110	2,60	1432

Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% TBD-OX

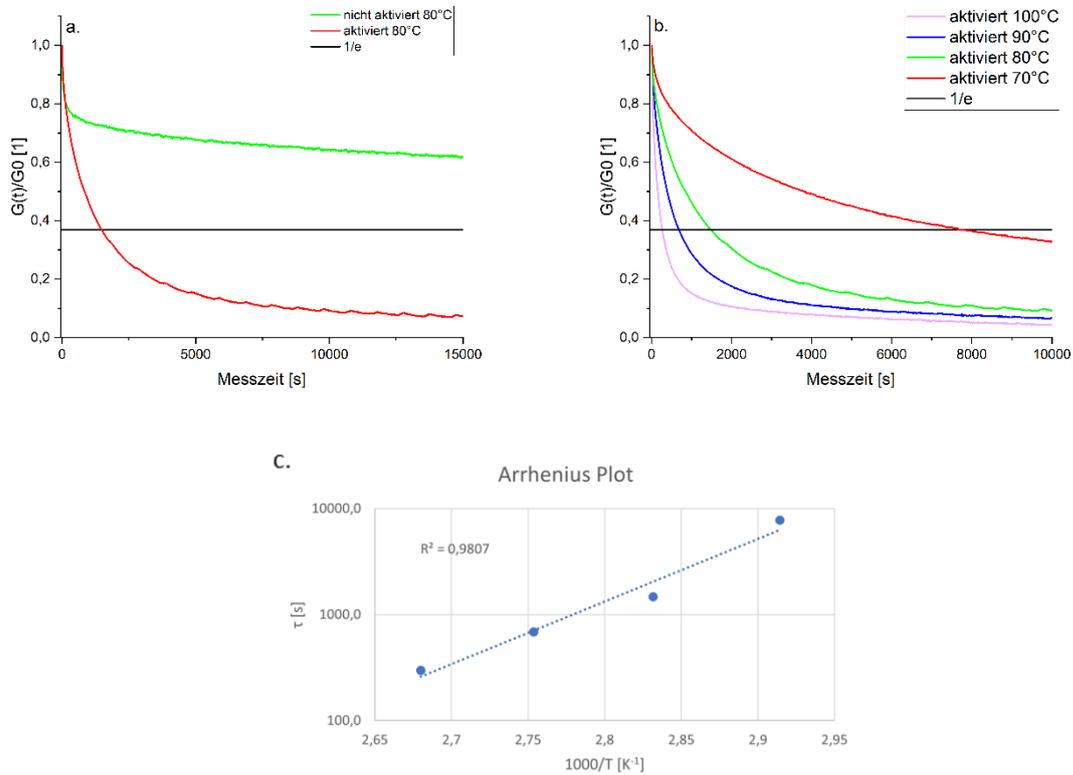


Abbildung A 27: Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% TBG-TBD-OX: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 70 und 100°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle A 3: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes ($1/e$) für das Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% TBD-MA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
70	2,91	7798
80	2,83	1489
90	2,75	686
100	2,67	297

Spannungsrelaxationsdaten des Thiol-En Netzwerkes mit 7,5 mol% DBU-CA

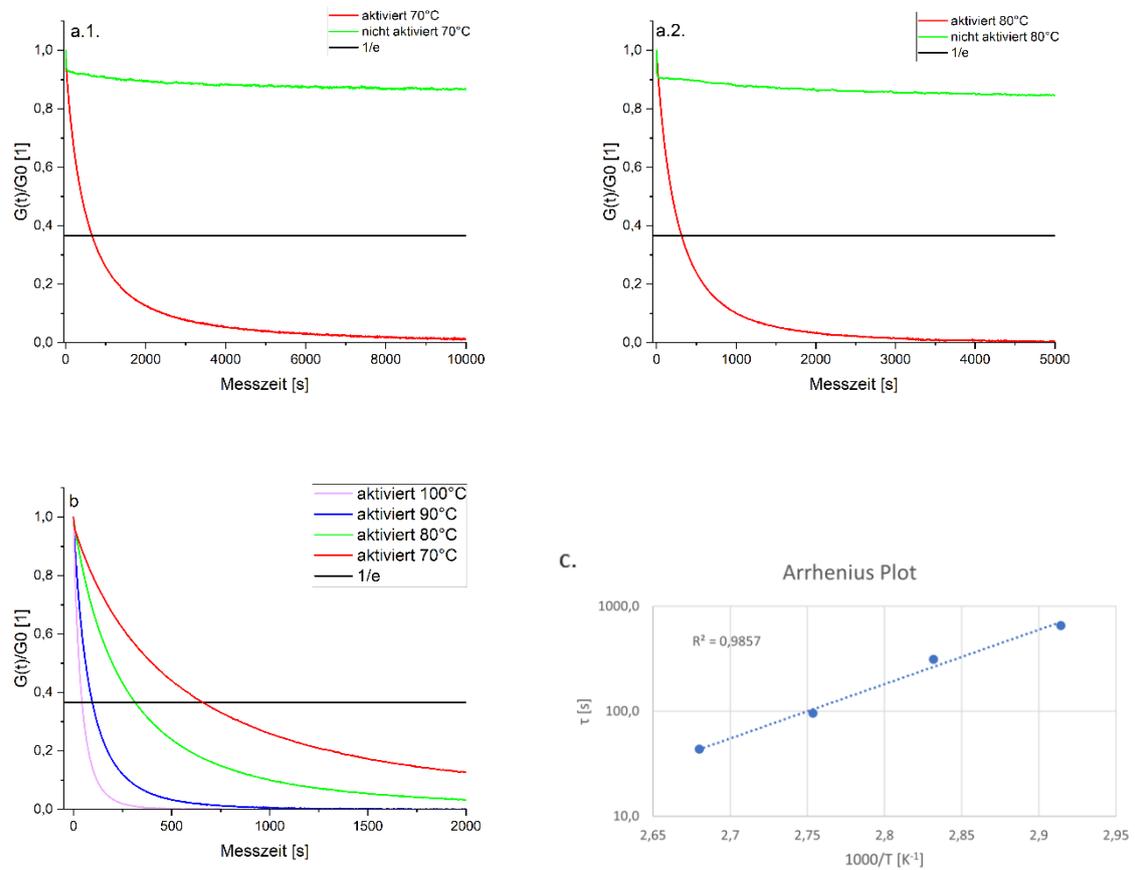


Abbildung A 28: Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% DBU-CA: a. Spannungsrelaxationskurven der aktivierten und nicht aktivierten Probe bei: 1. 70°C; 2. 80°C; b. Temperatur abhängige Spannungsrelaxation, stufenweise in 10°C Schritten zwischen 70 und 100°C bestimmt; c. Arrhenius-Plot der benötigten Relaxationszeiten zum Erreichen einer normierten Spannungsrelaxation von 0,3679

Tabelle A 4: Benötigte Relaxationszeiten zum Erreichen des normierten Spannungsrelaxationswertes (1/e) für das Thiol-En Netzwerk mit 7,5 mol% DBU-CA bei unterschiedlichen Messtemperaturen nach der thermischen Aktivierung

Temperatur	1000/T	τ
°C	1/K	s
70	2,91	655
80	2,83	312
90	2,75	95
100	2,67	44

Literaturverzeichnis

- ¹ D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* (80). 2011, 334, 965–968.
- ² Mathieu Capelot, Miriam M. Unterlass, François Tournilhac, Ludwik Leibler: Catalytic Control of the Vitrimers Glass Transition. In: *ACS Macro Letters*. 2012.
- ³ S. Zechel, M. Hager, U. Schubert (2020): Vitrimere neue Materialien für eine nachhaltige Nutzung von Kunststoffen, in: *Faszination Chemie*, 23.11.2020, [online] <https://faszinationchemie.de/makromolekulare-chemie/news/vitrimere-neue-materialien-fuer-eine-nachhaltige-nutzung-von-kunststoffen/> [abgerufen am 01.11.2022]
- ⁴ C. Schuecker: Skriptum zu Verbundwerkstoffe I. Montanuniversität Leoben. 2020.
- ⁵ R. Schledjewski: Skriptum zu Verarbeitung von Verbundwerkstoffen. Montanuniversität Leoben. 2015/2016.
- ⁶ J. M. Winne, L. Leibler, F. E. Du Prez, *Polym. Chem.* 2019, 10, 6091–6108.
- ⁷ G. B. Lyon, L. M. Cox, J. T. Goodrich, A. D. Baranek, Y. Ding, C. N. Bowman, *Macromolecules* 2016, 49, 8905–8913.
- ⁸ W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chem. Sci.* 2016, 7, 30–38
- ⁹ N. J. Van Zee, R. Nicolaÿ, *Prog. Polym. Sci.* 2020, 104, 101233.
- ¹⁰ D. Reisinger: Master-Thesis, Photoactivation of vitrimers polymers, unveröffentlicht, 2021
- ¹¹ S. Schlögl: Skriptum zu Chemistry of functional polymers with switchable material properties. Montanuniversität Leoben. 2022.
- ¹² G. Pilz: Skriptum zu Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe. Montanuniversität Leoben. 2017/2018.
- ¹³ M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.* 2009, 74, 9490–9496.
- ¹⁴ C. Bo, C. Zhou, X. Sun, J. Ping, Z. Yuan, *Polymer (Guildf)*. 2010, 51, 4058–4062.
- ¹⁵ S. Tshepelevitsh, A. Kütt, M. Lökov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P. G. Plieger, R. Vianello, I. Leito: On the Basicity of Organic Bases in Different Media. *EurJoc*. 2019. Volume 2019, Issue 40
- ¹⁶ H. Domininghaus: *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendung*. 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin. 2008.
- ¹⁷ G.W. Ehrenstein: *Polymer Werkstoffe*. Carl Hanser Verlag, München. 2011.
- ¹⁸ N. Aust: Skriptum zu Chemie der Kunststoffe I, Makromolekulare Chemie. Montanuniversität Leoben. 2019.
- ¹⁹ W. Kern: Skriptum zu organischer Chemie und Kunststoffchemie. Montanuniversität Leoben. 2017.
- ²⁰ K. Resch: Skriptum zu Werkstoffprüfung der Kunststoffe. Montanuniversität Leoben. 2018.
- ²¹ M. Reichert (2012): Analytik von Thermoform-Folien, in: *innoLetter*, 01.10.2012, [online] <https://www.innoform-coaching.de/blog/2012/10/01/thermoformen-teil-2-analytik-der-thermoform-folien/> [abgerufen am 01.11.2022]
- ²² M. Pletz: Skriptum zu Konstruieren in Kunststoffen 2, KIK2. Montanuniversität Leoben. 2020.
- ²³ F. Röthemeyer, F. Sommer: *Kautschuk Technologie*. Carl Hanser Verlag, München. 2012.
- ²⁴ M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 789–792
- ²⁵ D. Reisinger, S. Kaiser, E. Rossegger, W. Alabiso, B. Rieger, S. Schlögl: Einsatz photolatenter Basen zur lokalen Kontrolle dynamischer Austauschreaktionen in thermisch aktivierbaren Vitrimern. *Angewandte Chemie* Volume 133 Issue 26. 2021
- ²⁶ C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 7161–7173.
- ²⁷ C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, C. N. Bowman, *Macromolecules* 2010, 43, 2643–2653.
- ²⁸ A. Gablier, M. O. Saed, E. M. Terentjev, *Soft Matter* 2020, 16, 5195–5202.
- ²⁹ E. Rossegger, R. Höller, D. Reisinger, J. Strasser, M. Fleisch, T. Griesser, S. Schlögl, *Polym. Chem.* 2021.
- ³⁰ B. Zhang, K. Kowsari, A. Serjouei, M. L. Dunn, Q. Ge, *Nat. Commun.* 2018, 9, 1831.
- ³¹ J. P. Brutman, P. A. Delgado, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.* 2014, 3, 607–610.
- ³² W. Alabiso, S. Schlögl, *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1660
- ³³ T. Liu, B. Zhao, J. Zhang, *Polymer (Guildf)*. 2020, 194, 122392.
- ³⁴ T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, L. Leibler, *Prog. Polym. Sci.* 2016, 62, 126–179
- ³⁵ H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2001, 40, 2004–2021.
- ³⁶ R. Müller (2012): Klick Chemie, in: *Portal für organische Chemie*, 02.08.2012, [online] <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/klick-chemie.htm> [abgerufen am 01.11.2022]
- ³⁷ M. C. Stuparu, A. Khan, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2016, 54, 3057–3070
- ³⁸ X. Fernández-francos, A. Konuray, A. Belmonte, S. De Flor, À. Serra, X. Ramis, *Polym. Chem.* 2016, 7, 2280–2290

- ³⁹ C. Book (2022): 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, in: Chemical Book, 01.11.2022, [online] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4390305.htm [abgerufen am 01.11.2022]
- ⁴⁰ X. Niu, F. Wang, X. Li, R. Zhang, Q. Wu, P. Sun, Using Zn²⁺ Ionomer To Catalyze Transesterification Reaction in Epoxy Vitrimers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 14, 5698–5706
- ⁴¹ M. Hayashi, A. Katayama, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020, 6, 2452–2457.
- ⁴² W. Reeve, C. M. Erikson, P. F. Aluotto, *Can. J. Chem.* 1979, 57, 2747–2754.
- ⁴³ A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, X. Ramis, *Polym. Chem.* 2017, 8, 5934–5947.
- ⁴⁴ D. Guzmán, X. Ramis, X. Fernández-Francos, A. Serra, *Eur. Polym. J.* 2014, 59, 377–386.
- ⁴⁵ A. Bagheri, J. Jin: Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019, 1, 593–611.
- ⁴⁶ S. Knecht (2022): Gelpunkt, in: Chemie.de, 01.11.2022, [online] <https://www.chemie.de/lexikon/Gelpunkt.html> [abgerufen am 01.11.2022]
- ⁴⁷ G. Abts: Kunststoffwissen für Einsteiger. Carl Hanser Verlag, München. 2010.
- ⁴⁸ K. Sommer: Master-Thesis, Evaluierung von Thiol-Alkin-Methacrylat-Systemen für die Additive Fertigung von keramischen Komposit-Strukturen, unveröffentlicht, 2019
- ⁴⁹ M. Kriehuber: Bachelor-Thesis, Photosensitive Polymere und die Evaluierung deren Löslichkeit Viskosität, optischen Eigenschaften und Flexibilität, unveröffentlicht, 2020
- ⁵⁰ T. Y. Lee, J. Carioscia, Z. Smith, C. N. Bowman, *Macromolecules* 2007, 40, 1473.
- ⁵¹ B. D. Fairbanks, E. A. Sims, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Macromolecules* 2010, 43, 4113.
- ⁵² R. Schwalm: Photoinitiators and Photopolymerization, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001
- ⁵³ Norman S. Allen: Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Band 100, Nr. 1, 25. Oktober 1996, S. 101–107
- ⁵⁴ C. Slugovc (2011): Photopolymerisationsmechanismen, 14.02.2011, [online] https://www.tugraz.at/fileadmin/user_upload/Institute/ICTM/education/downloads/skript_che161-synthese.pdf [abgerufen am 01.11.2022]
- ⁵⁵ C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2004, 42, 5301.
- ⁵⁶ T. Schirmeister, C. Schmuck, P. R. Wich: *Organische Chemie*. Hirzel S. Verlag. 25. Auflage. 2015.
- ⁵⁷ M. Sahin, S. Ayalur-Karunakaran, J. Manhart, M. Wolfahrt, W. Kern, S. Schlögl, Thiol-Ene versus Binary Thiol-Acrylate Chemistry: Material Properties and Network Characteristics of Photopolymers. *Advanced Engineering Materials*. 2015. Volume 19. Issue 4.
- ⁵⁸ C. C. Cook, E. J. Fong, J. J. Schwartz, D. H. Porcincula, A. C. Kaczmarek, J. S. Oakdale, B. D. Moran, K. M. Champley, C. M. Rackson, A. Muralidharan, R. R. McLeod, M. Shusteff: Highly Tunable Thiol-Ene Photoresins for Volumetric Additive Manufacturing. *Advanced Materials*. 2020. Volume 32, Issue 47.
- ⁵⁹ M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 789–792.
- ⁶⁰ M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7664–7667.
- ⁶¹ K. Fukukawa, T. Ogura, Y. Shibasaki, M. Ueda: Thermo-base Generator for Low Temperature Solid-phase Imidation of Poly(amic acid). *Chemistry Letters*. 2005. Vol.34, No.10.
- ⁶² X. Zhang: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF PHOTO/ THERMAL BASE GENERATORS FOR THIOL-MICHAEL ADDITION POLYMERIZATION REACTIONS. Beijing Institute of Technology. 2013
- ⁶³ W. Zhang, C. Wang, Q. Wang: Copper-Catalyzed Decarboxylative Functionalization of Conjugated β,γ -Unsaturated Carboxylic Acids. *ACS Catal.* 2020, 10, 13179–13185
- ⁶⁴ G. Cahiez, A. Moyeux, O. Gager, M. Poizat: Copper-Catalyzed Decarboxylation of Aromatic Carboxylic Acids: En Route to Milder Reaction Conditions. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2013. Volume 355, Issue 4, 790–796
- ⁶⁵ S. Knecht (2022): Decarboxylierung, 02.11.2022, in: Chemie.de, [online] [https://www.chemie.de/lexikon/Decarboxylierung.html#:~:text=Als%20Decarboxylierung%20bezeichnet%20man%20eine,%3A%20CE%B2%2DKetos%C3%A4uren\)%20erfolgen.](https://www.chemie.de/lexikon/Decarboxylierung.html#:~:text=Als%20Decarboxylierung%20bezeichnet%20man%20eine,%3A%20CE%B2%2DKetos%C3%A4uren)%20erfolgen.) [abgerufen am 02.11.2022]
- ⁶⁶ Wikipedia (2022): Decarboxylierung, 02.11.2022, in: Wikipedia, [online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Decarboxylation>. [abgerufen am 02.11.2022]
- ⁶⁷ D. Ohlmann: *Kunststoffe: Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Cu-katalysierten Decarboxylierung von Carbonsäuren*, Forschungsarbeit. 1. Auflage, Grin-Verlag, Berlin. 2019.
- ⁶⁸ C. E. Mortimer, U. Müller: *Chemie das Basiswissen der Chemie*. Thieme Verlag. 12. Auflage. 2015.
- ⁶⁹ J. D. Roberts, M. C. Caserio (2021): Decarboxylation of Carboxylic Acids, 05.03.2021, in: LibreTexts Chemistry, [online] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_\(Roberts_and_Caserio\)/18%3A_Carboxylic_Acids_and_Their_Derivatives/18.05%3A_Decarboxylation_of_Carboxylic_Acids](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_(Roberts_and_Caserio)/18%3A_Carboxylic_Acids_and_Their_Derivatives/18.05%3A_Decarboxylation_of_Carboxylic_Acids). [abgerufen am 02.11.2022]

-
- ⁷⁰ X. Chen, X. Luo, X. Peng, J. Guo, J. Zai, P. Wang: Catalyst-Free Decarboxylation of Carboxylic Acids and Deoxygenation of Alcohols by Electro-Induced Radical Formation. *Chemistry a European Journal*. 2019. Volume 26, Issue 15. 3226-3230
- ⁷¹ S. Tshepelevitsh, A. Kütt, M. Lokov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P. Plieger, R. Vianello, I. Leito, On the Basicity of Organic Bases in Different Media. *Eur. J. Org. Chem.* 2019. 10.1002
- ⁷² J. D. Roberts, M. C. Caserio (2004): *Ausgewählte Grundlagen der IR-Spektroskopie*, 15.05.2017, in: *Didaktik der Chemie/ Univerität Bayreuth*, [online] http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/ir_grundlagen/archiv/ir_grundlagen.htm. [abgerufen am 02.11.2022]
- ⁷³ J. C. Evans: *Infrared Spectrometry*. Analytical Chemistry. 1966
- ⁷⁴ H. Günzler, H. M. Heise: *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*. Wiley VCH. 1996.
- ⁷⁵ H. I. Mattausch: Bachelor-Thesis *Infrarot-spektroskopische Charakterisierung von Polymeren und Additiven*. unveröffentlicht. 2008.
- ⁷⁶ N. Zivic, P. K. Kuroishi, F. Dumur, D. Gimes, A. P. Dove, H. Sardon, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2019, 58, 10410–10422
- ⁷⁷ K. Suyama, M. Shirai, *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 194–209.
- ⁷⁸ X. Sun, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 8130–8131.
- ⁷⁹ X. Fernández-francos, A. Konuray, A. Belmonte, S. De Flor, À. Serra, X. Ramis, *Polym. Chem.* 2016, 7, 2280–2290.
- ⁸⁰ A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, X. Ramis, *Polym. Chem.* 2017, 8, 5934–5947.
- ⁸¹ O. Konuray, X. Fernández-Francos, S. De la Flor, X. Ramis, À. Serra, *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1084.
- ⁸² D. Guzmán, X. Ramis, X. Fernández-Francos, A. Serra, *Eur. Polym. J.* 2014, 59, 377–386.
- ⁸³ A. Gablier, M. O. Saed, E. M. Terentjev, *Soft Matter* 2020, 16, 5195–5202.
- ⁸⁴ G. A. L. Verleye, N. P. G. Roegers, M. O. De Moor. *Easy Identification Of Plastics And Rubbers*. Rapra Technology Limited. 2001
- ⁸⁵ F. I. Altuna, C. E. Hoppe, R. J. J. Williams, *Polymers (Basel)*. 2018, 10, 43.
- ⁸⁶ G. Pinter: *Skriptum zu Bruchmechanik der Kunst- und Verbundwerkstoffe*. Montanuniversität Leoben. 2021.
- ⁸⁷ T.L. Anderson, *Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications*. 3 th edition. CRC press. 2005.
- ⁸⁸ K.-H. Schwalbe, „*Bruchmechanik metallischer Werkstoffe*“. Carl Hanser Verlag. München. 1980.
- ⁸⁹ R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. 4th Edition. John Wiley&Sons. New York. 1995.
- ⁹⁰ Wikibrief (2021): *Thiol-En Reaktion*, 30.06.2021, in: Wikibrief, [online] https://de.wikibrief.org/wiki/Thiolene_reaction . [abgerufen am 02.11.2022]
- ⁹¹ Y. Sun, H. Liu, L. Cheng: *Thiol Michael Addition Reaction: A facile Tool for Introducing Peptides into Polymer-based Gene Delivery Systems*. 2017. *Polymer International*.
- ⁹² Bruker Optics: *Guide for infrared spectroscopy*, 11.02.2015, in: Bruker Optics, [online] <https://www.ccmr.cornell.edu/wp-content/uploads/sites/2/2015/11/GuideforInfraredspectroscopy.pdf> . [abgerufen am 02.11.2022]
- ⁹³ H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin, A. Ak, *Polym. Chem.* 2014, 5, 6577–6583.