

DISSERTATION

# SMART POLYMERS WITH SWITCHABLE PROPERTIES

---

Schaltbare intelligente Polymere für Selbstheilungs- und  
Recyclingstrategien

**DI Simone Viola Radl**  
**März 2015**



Betreuung:

Dipl. Ing. Dr. techn. Sandra Schlögl

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2010 bis Dezember 2012 im Comet-Projekt „Surfaces and interfaces with tunable properties“ (Projekt-Nr.: IV-4.S1) und im Zeitraum vom Jänner 2013 bis März 2015 im K-Projekt „Functional Polymer Composites“ an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentrenprogramms Comet des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe) und der Firmenpartner Andritz Hydro GmbH und Isovolta AG erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

“It was greatness in a way, small it was.”

THEODORE DREISER, *Sister Carrie*

## DANKSAGUNG

Für die ausgezeichnete Betreuung, für ein stets offenes Ohr für Wünsche und Probleme und ihre besondere Geduld sowie die tatkräftige Unterstützung gilt an dieser Stelle Frau Dipl.-Ing. Dr. techn. Sandra Schlögl (PCCL) großer Dank.

Für die wissenschaftliche Unterstützung der Arbeit möchte ich mich bei Herrn Univ. Prof. Mag. rer. nat. Dr. techn. Wolfgang Kern bedanken.

Danken möchte ich...

- ... allen Lehrstuhlangehörigen für die Hilfestellungen und das angenehme Arbeitsklima während der gesamten Arbeiten.
- ... meinen Studienkollegen und Freunden für die zahlreichen netten und anregenden Gespräche.
- ... Assoc. Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Thomas Grieser für die Unterstützung und Ideen in der ersten Hälfte der Arbeiten.
- ... der PCCL GmbH für die Finanzierung.
- ... dem MCL (Materials Center Leoben Forschung GmbH), insbesondere Hr. Christoph Puschmann für die Durchführung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und die Hilfestellungen bei deren Interpretation.
- ... allen Mitglieder der Arbeitsgruppe, vor allem DI Jakob Manhart für die vielen inspirierenden und konstruktiven Gespräche und der Unterstützung bei den Messungen am FRT.
- ... Andreas Lang für die engagierte Durchführung seiner Bakkalaureatsarbeit.
- ... DI Manuel Kreimer für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und Abfassung seiner Diplomarbeit.
- ... Benjamin Hirschmann für sein Engagement im Zuge eines Praktikums.
- ... Denise Dörfler für die Durchführung der XPS Messungen.
- ... Mag. Dr. Inge Mühlbacher für die Messungen des Zeta-Potentials.
- ... den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Mikromechanik der BAM Berlin, insbesondere Dr. Gerhard Kalinka und Martina Bistriz, für

- die herzliche Aufnahme und tatkräftige Unterstützung bei den Faserauszugsversuchen.
- ... Jürgen Grosser für die Unterstützung beim Aufbau der 3-Punktbiegeprüfung.
  - ... DI Andreas Moser für die Durchführung der Dynamisch mechanischen Analyse und der Dynamischen Differenzkalorimetrie
  - ... M.Sc. Dr. Melanie Brasch für die Messungen der Gelpermeationschromatographie.
  - ... dem Team der Administration des PCCL, insbesondere Fr. MMag. Jana Maurer, Fr. Elke Holzer und Fr. Petra Köck für die Unterstützung in administrativen Belangen.
  - ... Mag. Petra Dobnik für die Betreuung und Unterstützung in rechtlichen Fragen und Belangen zur Patenteinreichung.

Zum Abschluss möchte ich mich besonders für die jahrelange Unterstützung, Geduld und aufopfernde Hilfsbereitschaft bei meinen Eltern Susanne und Hans und deren Lebenspartnern Hugo und Luise, meinem Partner Werner und meinen engen Freunden Andrea, Dietmar und Michael bedanken.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

## **EIDESSTAATLICHE ERKLÄRUNG**

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

---

Date/Datum

---

Signature/Unterschrift

## KOOPERATIONEN

Im Rahmen vorliegender Dissertation wurden während des Zeitraums der experimentellen Arbeiten Teilergebnisse veröffentlicht.

Herr Andreas Lang, BSc, hat zum Thema Anthracen enthaltender Norbornenpolymere (betrifft die Kapitel IV5.1 – IV5.3) seine Bachelorarbeit unter dem Titel „*Photochemie von Anthracen funktionalisierten Polynorbornenen*“ verfasst.

Herr DI Manuel Kreimer hat Teilbereiche der Kapitel IV6.1 –IV6.3, IV7.2.3, IV7.2.4, IV7.3 und IV7.1.1 betreffend Anthracen enthaltender Epoxide und *o*-Nitrobenzylpolymere innerhalb seiner Diplomarbeit mit dem Titel „*Epoxidharze und anorganische Füllstoffe mit photochemisch steuerbaren Eigenschaften – Neue Strategien für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit verbesserter Rezyklierbarkeit*“ bearbeitet und veröffentlicht.

Aus den experimentellen Ergebnissen sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt drei Veröffentlichungen für referierte Fachjournale („*Photocleavable epoxy-based materials*“, in preparation; „*New strategies towards photo-healable epoxy-based networks*“, submitted in RSC Advances; „*Photo-induced crosslinking and thermal de-crosslinking in polynorbornenes bearing pendant anthracene groups*“, European Polymer Journal 03/2014; 52:98–104.) und eine Patentschrift („*Verfahren zur Herstellung eines epoxidbasierten Duromers und damit hergestelltes Duromer*“, eingereicht am Österreichischen Patentamt: A 50295/2014) entstanden, welche teilweise bereits veröffentlicht wurden.

Eine Auswahl der Resultate der vorliegenden Dissertation wurde im Arbeitszeitraum von 2011 bis 2014 auf unterschiedlichen Konferenzen präsentiert und diskutiert.

## ABSTRACT

The present thesis aims at new approaches towards the preparation of functional polymer materials with tunable mechanical properties. By introducing photoreactive crosslinks either into the polymer backbone or in the interface between inorganic fillers and fibers and the polymer matrix, smart composite materials with photoswitchable material properties are obtained.

Functional polynorbornenes bearing anthracene molecules in their side chain were synthesized by ring opening metathesis polymerization (ROMP). UV irradiation leads to a crosslinking of the pendant anthracene molecules due to the  $[4\pi+4\pi]$  photocycloaddition resulting in a decrease in solubility of the UV illuminated areas. A thermally induced decrosslinking was achieved, revealing the reversibility of this photoreaction. The influence of the flexibility of the macromolecules, on i.e. the mobility of the anthracene groups in the polymeric material, the conversion rate, the reversibility and the crosslinking behavior was studied by means of spectroscopy and sol-gel analysis.

The present work further focuses on the design of reversibly crosslinkable epoxy-based networks that undergo well-defined bond formation and bond cleavage in response to external stimuli. A new anthracene epoxy monomer was synthesized which can be used as crosslinker in epoxy-based resin formulations. Upon UV irradiation a crosslinking of the resin is accomplished *via* the photodimerization of the anthracene moieties, whilst a subsequent thermal step leads to a cleavage of the dimer. The crosslinked resin samples were characterized using mechanical testing methods over several photochemically triggered repair cycles. The results evidence the ability of the photo-healable epoxy-based networks to restore their mechanical properties after the inflicting of mechanical cracks at the same fracture point.

In another approach a new epoxy monomer bearing UV cleavable *o*-nitrobenzyl ester groups was synthesized and characterized. Due to the photoinduced cleavage reaction of the *o*-nitrobenzyl ester groups a distinctive decrease of the storage modulus and the glass transition temperature of the cured resin is observed upon UV illumination. In terms of composite materials, the *o*-nitrobenzyl ester derivatives were also covalently attached onto glass fibers which were used as inorganic fillers in a thermosetting resin. Fiber pull-out tests were performed for characterization of the adhesion strength between cured resin and functional filler, and it is evident that the photocleavable matrix makes the formation of composite materials with enhanced recyclability feasible.



## KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung neuer funktioneller Materialien mit einstellbaren mechanischen Eigenschaften durch externe Stimuli. Durch das Einbringen von UV-sensitiven Gruppen im Polymer oder als Reaktivschichte auf anorganischen Füllstoffen konnten Materialien mit kontrolliert schaltbaren Eigenschaften hergestellt werden.

Funktionelle Norbornenpolymere mit Anthracengruppen in der Seitenkette wurden über ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) synthetisiert. Durch die UV-Belichtung konnte eine Dimerisierung der Anthracene durch die  $[4\pi s+4\pi s]$  Photocycloaddition erreicht werden, welche eine signifikante Abnahme in der Löslichkeit des Polymers hervorrief. Durch Temperaturbehandlung des Materials konnten die Dimere wieder gezielt gespalten werden. Insbesondere der Einfluss der Flexibilität und Mobilität der Makromoleküle im Polymer auf die wiederholte Dimerisierungs- und Spaltungsreaktion und die Löslichkeit des Polymers wurde über UV-Vis Spektroskopie und Sol-Gel Analyse untersucht.

Des Weiteren wurde die reversible Vernetzung in epoxidbasierenden Harzsystemen untersucht, welche eine durch externe Stimuli umkehrbare Dimerisierungs- und Spaltungsreaktion über eingebrachte Anthracengruppen zeigen. Durch UV-Belichtung wurde eine Vernetzung der Polymerketten erreicht, und durch eine nachfolgende thermische Behandlung konnten die gebildeten Dimere wieder gespalten werden. Die Reversibilität der Vernetzungs- und Spaltungsreaktion wurde über spektroskopische und thermomechanische Testmethoden nachgewiesen. Die Ergebnisse zeigten die Wiederherstellung der mechanischen Eigenschaften dieser Materialsysteme über mehrere Zyklen von UV-Belichtung und Erwärmung sowie die „Heilbarkeit“ von eingebrachten Rissen und Fehlstellen.

Schließlich wurde ein neues Epoxymonomer mit UV-spaltbaren *o*-Nitrobenzylestergruppen synthetisiert und charakterisiert. Durch die UV-Spaltung der photolabilen Gruppen konnte eine drastische Abnahme der (thermo-)mechanischen Eigenschaften der Polymere erreicht werden, was auf einen erfolgreichen Abbau des duromeren Netzwerkes schließen lässt. Die UV-spaltbare Gruppe wurde in einem weiteren Schritt als Reaktivschichte auf anorganische Fasern aufgebracht und untersucht. Über Faserauszugsversuche wurde die Adhäsionskraft bestimmt, die notwendig ist um Matrix und Faser zu trennen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten, dass aus mit Licht spaltbaren Matrixpolymeren Verbundmaterialien mit erhöhter Rezyklierbarkeit hergestellt werden können.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b><u>I</u></b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>II</u></b>	<b><u>GRUNDLAGEN</u></b>	<b><u>4</u></b>
<b>1</b>	<b>LICHTINDUZIERT REAKTIONEN IN POLYMEREN</b>	<b>4</b>
1.1	UV-INDUZIERT VERNETZUNG VON POLYMEREN	7
1.2	UV-INDUZIERT SPALTUNG VON POLYMEREN	15
1.3	PHOTOLITHOGRAPHIE	18
1.3.1	Grenzen der Auflösung	20
1.3.2	Anforderungen an das Resistmaterial	22
1.4	INTELLIGENTE MATERIALSYSTEME: NEUE RECYCLING- TECHNOLOGIEN UND STRATEGIEN ZUR SELBSTHEILUNG	24
1.4.1	Methoden zur Selbstheilung von Polymer-Werkstoffen	26
1.4.2	Beurteilung der Selbstheilungseffizienz	31
<b><u>III</u></b>	<b><u>ALLGEMEINER EXPERIMENTELLER TEIL</u></b>	<b><u>32</u></b>
<b>2</b>	<b>VERWENDETE MATERIALIEN, CHEMIKALIEN, GERÄTE UND APPARATUREN</b>	<b>32</b>
2.1	MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN	32
2.2	GERÄTE UND APPARATUREN	35
<b>3</b>	<b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG ANTHRACEN-ENTHALTENDER MONOMERE UND POLYMERE</b>	<b>43</b>
3.1	SYNTHESE ANTHRACEN-ENTHALTENDER NORBORNEN-MONOMERE UND POLYMERISATION DURCH ROMP	43
3.1.1	Steglich-Veresterung zu nor-mono-1	43
3.1.2	Steglich-Veresterung zu nor-mono-2	44
3.1.3	Polymerisation von nor-mono-1 und nor-mono-2 durch ROMP	45
3.1.4	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte	48
3.2	VERFAHREN ZUR UNTERSUCHUNG DER REVERSIBLEN VERNETZUNGSPROZESSE IN FUNKTIONELLEN ROMP-POLYMEREN	49
3.2.1	Herstellung dünner Polymerschichten	49

3.2.2	Reversible $[4\pi s+4\pi s]$ Photocycloaddition von Anthracenseitengruppen in funktionellen Polynorbonenen	49
3.2.3	Ermittlung des Sol-Gel-Anteils vernetzter funktioneller Polynorbonene mit Anthracenseitengruppen	50
3.2.4	Herstellung von mikrolithographischen Strukturen und eines Negativresists von poly-nor-(1-co-2)	51
3.3	<b>SYNTHESE ANTHRACEN-ENTHALTENDER EPOXY-MONOMERE UND HÄRTUNG MIT SÄUREANHYDRIDEN</b>	<b>52</b>
3.3.1	Corey-Chaykovsky-Epoxidierung von 9-Anthraldehyd zu EpoxyPAK	52
3.3.2	Reaktion von EpoxyPAK mit Säureanhydriden (Härtung)	53
3.3.3	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte und Polymere	55
3.3.4	Untersuchung der Reaktionskinetik der thermischen Härtungsreaktion zur Herstellung der photosensitiven Polymere	56
3.4	<b>VERFAHREN ZUR UNTERSUCHUNG DER REVERSIBLEN VERNETZUNGSPROZESSE IN DEN DÜNNEN SCHICHTEN DER FUNKTIONELLEN POLYESTER</b>	<b>56</b>
3.4.1	Herstellung dünner Polymerschichten	56
3.4.2	Reversible $[4\pi s+4\pi s]$ Photocycloaddition von Anthracenseitengruppen in funktionellen Epoxidharzsystemen	56
3.4.3	Untersuchung der Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Polyesternetzwerke und Beurteilung der Selbstheilungseffizienz	57
4	<b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG O-NITROBENZYLESTER-ENTHALTENDER MONOMERE UND DUOMERE</b>	<b>59</b>
4.1	ZWEISCHRITTSYNTHESE VON (2-NITRO-1,4-PHENYLEN)DIMETHANOL ZU EPOXYNBE	59
4.2	HÄRTUNG DER PHOTOSENSITIVEN EPOXIDHARZE MIT SÄUREANHYDRIDEN	61
4.3	UV-INDUZIERT KATIONISCHE POLYMERISATION MIT PHOTOSÄUREGENERATOREN	63
4.3.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte und Polymere	65
4.3.2	Untersuchung der Reaktionskinetik bei Herstellung der polymeren Netzwerke	65

4.4	CHARAKTERISIERUNG DES UV-INDUZIERTEN SPALTUNGS-PROZESSES VON EPOXYNBE	66
4.4.1	Herstellung reaktionsfähiger Schichten	66
4.4.2	UV-induzierte Spaltung der Polymernetzwerke und Charakterisierung der Materialeigenschaften	66
4.4.3	Ermittlung des Sol-Gel-Anteils	67
4.4.4	Herstellung von mikrolithographischen Strukturen und eines Positiv-Resists	68
4.4.5	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von UV- spaltbaren Polymeren	69
4.4.6	Faserausziehversuche von unmodifizierten Glasfasern aus den UV-spaltbaren Polymeren (polyester-NBE)	70
4.5	ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON UV-SENSITIVEN EPOXYNBE-BASIERENDEN REAKTIVSCHLICHTEN AUF GLASFASERN	72
4.5.1	Herstellung reaktionsfähiger Schichten auf Glasfasern	72
4.5.2	Kontaktwinkelmessung und XPS Messung zur Verifizierung einer Funktionalisierung von Glasoberflächen	73
4.5.3	Zeta-Potentialmessungen zur Beurteilung der Ankopplung des sensitiven EpoxyNBE und der UV- Spaltung an der Glasoberfläche	74
4.5.4	Faserausziehversuche von modifizierten Glasfasern aus kommerziell erhältlichen Epoxidharzsystemen	74
<b>IV</b>	<b><u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u></b>	<b>76</b>
<b>5</b>	<b>ANTHRACEN-ENTHALTENDE NORBORNENPOLYMERE FÜR DIE ENTWICKLUNG VON HOCHSENSITIVEN NEGATIVRESISTS</b>	<b>76</b>
5.1	SYNTHESE VON POLY-NOR-1 UND POLY-NOR-(1-CO-2)	77
5.2	UV-INDUZIERTES VERNETZUNG UND THERMISCHE SPALTUNG IN POLYNORBORNENEN MIT ANTHRACENSEITENGRUPPEN	79
5.3	HERSTELLUNG VON MIKROLITHOGRAPHISCHEN STRUKTUREN UND EINES NEGATIV-RESISTS VON POLY-NOR-(1-CO-2)	88
<b>6</b>	<b>EPOXID-ANTHRACEN-MONOMERE FÜR DIE HERSTELLUNG VON SELBSTHEILENDEN POLYMEREN</b>	<b>90</b>
6.1	DESIGN DER SELBSTHEILENDEN POLYMERE MIT EPOXYPAK	91
6.2	UV-INDUZIERTES VERNETZUNG UND THERMISCHE SPALTUNG DER EPOXIDBASIERENDEN POLYMERE	96

6.3	STIMULI INDUZIERTE ÄNDERUNGEN DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN UND UNTERSUCHUNG DER SELBSTHEILUNG	102
6.3.1	Untersuchungen der reversibel vernetzten Epoxidmaterialien mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA)	103
6.3.2	Untersuchungen der reversibel vernetzten Epoxidmaterialien mittels 3-Punkt-Biegeprüfung	106
<b>7</b>	<b><i>O</i>-NITROBENZYLESTER-ENTHALTENDES MONOMER FÜR PHOTOSPALTBARE POLYMERE MIT VERBESSERTER REZYKLIERBARKEIT</b>	<b>112</b>
7.1	DESIGN DER UV-SPALTbaren POLYMERE MIT EPOXYNBE	112
7.1.1	Thermische Härtung mit Anhydriden zu Polyesternetzwerken	112
7.1.2	UV-induzierte kationische Härtung mit Photosäuregeneratoren zu Polyethernetzwerken	116
7.2	UV-SPALTUNGSREAKTION DER <i>O</i> -NITROBENZYLESTER GRUPPEN IM MIT SÄUREANHYDRID HERGESTELLTEN POLYMER	120
7.2.1	Herstellung eines Positivresists	124
7.2.2	Vergleich der UV-Spaltungsreaktion in Polyethernetzwerken hergestellt mit PAG	127
7.2.3	Änderung der mechanischen Eigenschaften von UV- sensitiven Epoxidmaterialien durch Spaltung der photolabilen Gruppen	129
7.2.4	Faserauszugsversuche von Glasfasern aus dem UV- sensitiven Polymeren (polyester-NBE_10)	131
7.3	UNTERSUCHUNG DER SPALTUNGSPROZESSE VON EPOXYNBE ALS REAKTIVSCHLICHTEN	135
<b>V</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u></b>	<b>144</b>
<b>VI</b>	<b><u>REFERENCES</u></b>	<b>147</b>
<b>VII</b>	<b><u>APPENDIX</u></b>	<b>154</b>
<b>8</b>	<b>LEBENS LAUF</b>	<b>154</b>
<b>9</b>	<b>TABELLEN</b>	<b>158</b>
<b>10</b>	<b>ABBILDUNGEN</b>	<b>160</b>
<b>11</b>	<b>ABKÜRZUNGEN</b>	<b>168</b>

# I EINLEITUNG

Viele Forschungsbereiche richteten im 21. Jahrhundert den Fokus auf Materialien, deren Struktur, Architektur, Eigenschaften und Charakteristika durch einen oder mehrere interne und/oder externe Stimuli beeinflusst und verändert werden können. Die Entwicklungen zeigen Designs von neuen smarten Materialien in Form von Polymeren/Copolymeren mit makromolekularen, stimulierbaren Einheiten in der Polymerkette und/oder als Seitengruppe, die molekulare Veränderungen auf chemischer Ebene ausführen können, welche in weiterer Folge aber dramatische Auswirkungen auf makroskopische Materialeigenschaften zeigen. Stimuli sensitive Materialien können auf externe, als auch interne Stimuli reagieren. Externe Anregungen wirken beispielsweise über den pH-Wert oder die ionische Stärke eines Lösemittels oder Umgebungsmediums<sup>[1-4]</sup>, Temperatur<sup>[4-7]</sup>, Licht<sup>[7-11]</sup>, elektrische<sup>[12,13]</sup> und magnetische<sup>[14,15]</sup> Felder und Ultraschall<sup>[16-19]</sup>. Die durch Stimuli hervorgerufenen (ir)reversiblen Reaktionen (Stimulus-Response) im Polymer werden maßgeblich von dem Ausbreitungsvermögen der Stimuli im jeweiligen Polymer beeinflusst und erfordern sehr oft dünne aktive Schichten. Der Stimulus-Response von Materialien kann unterschiedlich definiert werden. Innerhalb synthetischer Polymere können chemische Reaktionen mit anderen funktionellen Gruppen, Vernetzungen, Spaltungsreaktionen, Änderungen in der individuellen Polymerkettendimension oder -größe, Sekundärstruktur, Löslichkeit, oder im Grad der intermolekularen Zusammenschlüsse auftreten. Dadurch eröffnet sich ein breites Forschungs-, aber auch Anwendungsspektrum von Stimuli sensitiven Materialien, beispielsweise als Formgedächtnispolymere, biologische Polymere zu Arzneistoffabgabe in der Medizin, getriggerte Sensoren oder selbstheilende Materialien.<sup>[20-22]</sup>

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Stimuli reaktiven Polymeren, die durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Temperaturerhöhung, ihre chemischen und thermo-mechanischen Eigenschaften ändern. Aufgrund der reversiblen  $[4\pi s+4\pi s]$  Photocycloaddition ist Anthracen ein vielversprechendes Molekül im Design von intelligenten Materialien. Durch kovalente Bindung von Anthracen in

den Seitengruppen von Norbornenpolymeren, die sich durch definierte polymere Ketten und exzellente optische Eigenschaften auszeichnen, konnten reversible Polymernetzwerke hergestellt werden.<sup>[23–26]</sup> Durch externe Stimuli wie UV-Licht mit unterschiedlichen Wellenlängen und Temperatur können kontrollierte Dimerisierungs- und Spaltungsreaktionen hervorgerufen werden. Es ist bekannt, dass nicht die Anzahl der Anthracengruppen im Polymer, sondern deren Beweglichkeit und das freie Volumen im Polymer einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit der Anthracene darstellen.<sup>[27,28]</sup> Da Norbornenpolymere in der Regel einen hohen  $T_g$  aufweisen, wurde ein Copolymer mit einem Glasübergang bei Raumtemperatur hergestellt. Dadurch wurde die Beweglichkeit der Anthracen-Einheiten im Polymer erhöht, sodass der Umsatz der Dimerisierungs- und Spaltungsreaktion deutlich verbessert werden konnte. Basierend auf diesen Untersuchungen wurde in weiterer Folge die Anwendbarkeit dieser polymeren Materialien in der Entwicklung von Photoresists untersucht. Durch die hohe optische Qualität und die enge Molmassenverteilung der polymeren Ketten wurde ein sehr sensitiver Negativresist mit hohem Kontrast realisiert.

Neben der Entwicklung von funktionellen Polynorbornenen, wurde das Prinzip der reversiblen Vernetzung in der Herstellung von selbstheilenden epoxidbasierenden Materialien eingesetzt, die sich gleichzeitig durch verbesserte Recyclingeigenschaften auszeichnen. Epoxidmaterialien finden eine breite Anwendung in vielen Industriebereichen, wo sie nicht nur als Harzmatrix für unterschiedlichste Verbundmaterialien dienen, sondern auch in dünnen Schichten als Klebeverbindungen eingesetzt werden. In zahlreichen Verbundmaterialien kommen Epoxidharze sehr oft in Verbindung mit anderen hochwertigen Materialien (Glas, Kohlenstoff, Aramid, Kupfer, etc.) vor, was hohe Anforderungen an geeignete Recyclingstrategien stellt, da sich hochvernetzte Duomere weder schmelzen noch umformen lassen. Zusätzlich können Mikrorisse in Klebeschichten zum Versagen eines ganzen Bauteils führen. Aus diesem Grund werden neue Materialien entwickelt, die die Fähigkeit besitzen Risswachstum zu stoppen und entstandene Risse wieder zu heilen. Gleichzeitig ermöglicht ein kontrollierter Abbau eines Netzwerks oder einer Klebeverbindung zwischen zwei Bauteilen erfolgversprechende Ansätze in Richtung verbessertes Recyclings. Durch den Einsatz der  $[4\pi_s+4\pi_s]$  Diels-Alder Chemie der Anthracene in neuen funktionellen Epoxidharzen konnten unter UV-Licht ( $\lambda > 300$  nm) Vernetzungsstellen ausgebildet werden, die unter Temperatur ( $130^\circ\text{C}$ ) wieder gezielt spalten. Es wurde nachgewiesen,

dass unter mechanischer Belastung die bei der Cycloaddition gebildeten Bindungen bevorzugt brechen.<sup>[29]</sup> Im Rahmen der Arbeit wurden makroskopische Risse in den funktionellen Materialien durch UV-Belichtung und zusätzlicher Temperaturbehandlung erfolgreich verschlossen und die mechanischen Eigenschaften der Polymere konnten auch nach mehrmals wiederholten „Heilvorgängen“ wieder hergestellt werden.

In Hinblick auf die Entwicklung von neuen rezyklierbaren Duromermaterialien wurden labile kovalente Bindungen in ein epoxidbasierendes Polymer eingebracht, die durch einen externen Stimulus gespalten werden können. Die UV-induzierte Spaltungsreaktion des *o*-Nitrobenzylesters bietet hier die Möglichkeit, Polymere gezielt in ihren mechanischen Eigenschaften zu schwächen und so ein Recycling und/oder eine Rückgewinnung von eingebetteten Materialien zu erleichtern. Es konnte gezeigt werden, dass der Einbau von *o*-Nitrobenzylestergruppen in einem epoxidbasierenden Material zu einem effizienten Netzwerk- und Polymerabbau des Systems nach einer UV-Belichtung führte. Durch Faserauszugsversuche konnte die Auswirkung der Belichtung auf die Auszugskraft dargestellt werden. Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit die funktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivate als UV-spaltbare Reaktivschichte auf Glasfasern zu verwenden. Nach einer kovalenten Verbindung mit der Epoxidmatrix kann durch den photosensitiven Ester die Glasfaser von der Matrix wieder getrennt werden. Der Effekt der Belichtung einer reaktiven Glasfaser wurde ebenso mit Faserauszugsversuchen ermittelt.



## II GRUNDLAGEN

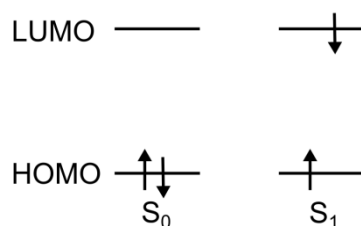
### 1 LICHTINDUZIERTER REAKTIONEN IN POLYMEREN

Der überwiegende Teil von neuen Stimulus sensitiven Polymeren beruht auf photochemischen Reaktionen von funktionellen Gruppen, die durch Licht in bestimmten Wellenlängen angeregt werden. Allen diesen Polymeren ist gemeinsam, dass sie unter Bestrahlung eine photochemische Reaktion eingehen. Die Verwendung von Licht als Stimulus ist besonders interessant, da er eine Aktivierung der polymeren Materialien ohne physikalischen Kontakt zulässt und die Möglichkeit öffnet, den Bereich, in welchem der Stimulus agieren soll, zu kontrollieren und zu beschränken. Es besteht eine große Auswahl an optischen Geräten um Licht räumlich und zeitlich in unterschiedlichen Wellenlängen und Intensitäten zu generieren.<sup>[11]</sup>

Chemische Reaktionen in Materialien, die durch Licht hervorgerufen werden, werden durch zwei Gesetzmäßigkeiten begründet <sup>[30]</sup>:

- Das *Grotthus-Draper Gesetz* besagt, dass von einer chemischen Einheit ausschließlich absorbiertes Licht eine photochemische Veränderung hervorrufen kann.
- Das *Stark-Einstein Gesetz* sagt aus, dass als Primärschritt bei Absorption von Licht eines Moleküls die Aufnahme eines einzelnen Photons durch das Molekül erfolgt. Jedoch kann bei Verwendung sehr starker Lichtquellen das Gesetz seine Gültigkeit verlieren. In diesem Fall kann ein Molekül auch zwei oder mehrere Photonen absorbieren.

Für photochemische Reaktionen muss das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht werden. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO angehoben. Das ist aber nur dann möglich, wenn das einfallende Licht mindestens die Energie für diesen HOMO-LUMO Übergang besitzt (siehe Abbildung II.1).



**Abbildung II.1:** Darstellung des HOMO-LUMO Übergangs vom Grundzustand  $S_0$  in den angeregten ersten Singletzustand  $S_1$

Jedes Photon hat eine spezifische Energie,  $E$ , welche durch das Planck-Gesetz definiert ist (siehe Gleichung (I)):

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{I})$$

Die absorbierte Energie  $E$  ist hierbei gleich dem Produkt aus der Planck'schen Konstante  $h$  mit der Frequenz des absorbierten Photons  $\nu$ , welche wiederum eine Funktion der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$  und ihrer Wellenlänge  $\lambda$  ist.

Durch die Aufnahme der Energie des Photons wird das Elektron vom Grundzustand ( $S_0$ ) in den angeregten Singlet-Zustand angehoben. Ausgehend von diesem Anregungszustand fällt das Elektron unter Ausübung unterschiedlicher Strahlungs- und strahlungsloser Prozesse in den Grundzustand zurück. Eine Übersicht über die unterschiedlichen elektronischen Übergänge gibt das Jablonskidiagramm (siehe Abbildung II.2).

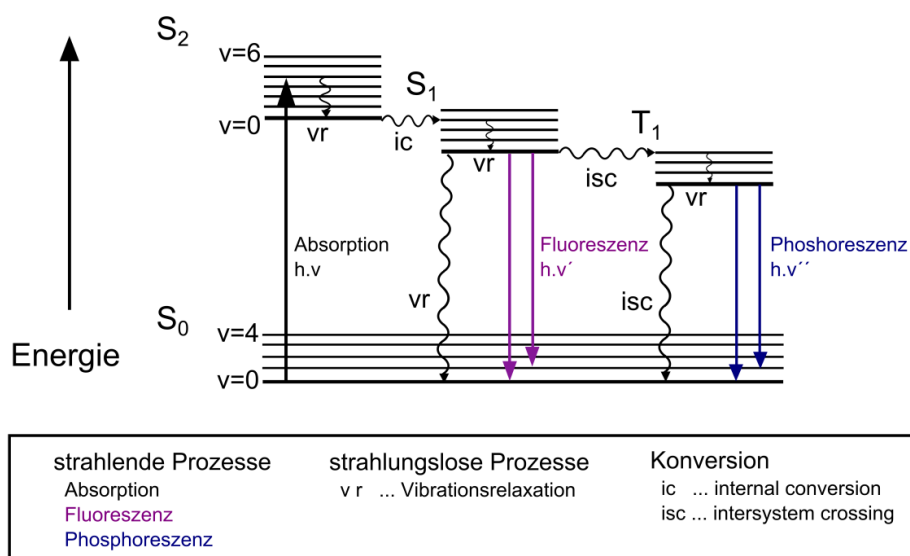


Abbildung II.2: Schematische Darstellung des Jablonski Diagramms; adaptiert aus Referenz<sup>[30]</sup>

Ein Molekül wird durch Absorption eines Photons elektronisch in einen Singletzustand  $S_n$  angeregt. Aus diesem Singletzustand geht das Molekül rasch strahlungslos (interne Konversion, Vibrationsrelaxation) in den niedrigsten angeregten Singletzustand  $S_1$  über. Aus diesem Zustand ergeben sich mehrere Möglichkeiten, wie das Molekül wieder in den Grundzustand  $S_0$  zurückfällt (in  $10^{-12}$ – $10^{-6}$  s): Vibrationsrelaxation, Photonenemission (Fluoreszenz) oder photochemische Reaktion. Die Energiedifferenz zwischen  $S_1$  und  $S_0$  kann hierbei durchaus geringer sein als der Energieeintrag durch die Anregung – dadurch tritt eine Verschiebung der emittierten Wellenlänge zu höheren Wellenlängen auf (Stoke'sche Verschiebung). Ein weiterer möglicher Übergang aus dem  $S_1$  Zustand kann das ISC (intersystem crossing, engl.) zum Triplettzustand sein, der allerdings nach quantenmechanischen Regeln verboten ist, da sich der Elektronenspin umkehren muss. Aus dem untersten Triplettzustand  $T_1$  treten folgende Übergänge in den Grundzustand  $S_0$  auf (in  $10^{-7}$ – $10$  s): Vibrationsrelaxation, Photonenemission (Phosphoreszenz) oder photochemische Reaktion. Die Energiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $S_0$  ist noch wesentlich geringer als zwischen  $S_1$  und  $S_0$ . Die emittierte Wellenlänge der Phosphoreszenz verschiebt sich demnach weiter zu höheren Wellenlängen.<sup>[30–33]</sup>

### 1.1 UV-INDUZIERTE VERNETZUNG VON POLYMEREN

Polymere, die unter Aktivierung durch UV-Licht Vernetzungsreaktionen eingehen, finden sehr oft Anwendung in Formgedächtnispolymeren, selbstheilenden Materialien und Photolithographie sowie Resisttechnologie. Unter Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen polymeren Ketten kommt es zu einer Zunahme der Molmasse, bis sich ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet.<sup>[31]</sup> Durch die Vernetzung wird das Polymer unlöslich, was die Grundlage für die Herstellung von Negativresists darstellt.

Eine Vernetzung von Polymeren kann über unterschiedliche Wege erreicht werden. Ein sehr bekannter Mechanismus erfolgt über die *Photolyse von Aziden* in Polymeren. Diese Art von Vernetzung fand vor allem in der Resisttechnologie häufig als reaktive Seitengruppe in Polymeren oder als Vernetzer für lineare Polymere in Form von Bisazidderivaten Anwendung. Zerfällt ein Azid durch Absorption eines Photons, bildet sich ein elektrisch neutrales Nitren als Intermediat, welches aufgrund von sechs Valenzelektronen des Stickstoffs sehr reaktiv ist (siehe Abbildung II.3, (I)). Ein Nitren im Singletzustand kann sich an C-H Bindungen des Polymers insertieren oder im Fall von ungesättigten Polymeren zu C=C Bindungen addieren. Ein Nitren im Triplettzustand kann ein Wasserstoffatom von benachbarten Makromolekülen abstrahieren. Dadurch ergeben sich ein Aminradikal und ein Radikal am Kohlenstoff des Makromoleküls. Das Aminradikal kann in weiterer Folge einen weiteren Wasserstoff abstrahieren und bildet ein primäres Amin. Durch Kombinationsreaktionen der Radikale der Makromoleküle bilden sich Vernetzungsstellen im Polymer.

Weitere bekannte Mechanismen sind die photochemischen Reaktionen von Carbonylverbindungen (z.B. in Derivaten wie Benzophenon, Quinon, Benzoin, Acetophenon und ähnliche). Diese Reaktionen werden u.a. in zwei Untergruppen aufgeteilt und sind Beispiele für eine  $\alpha$ -Spaltungsreaktion von Molekülen: *Norrish-Typ 1 und Norrish-Typ 2 Reaktion*. Bei beiden Arten wird über radikalische Zwischenstufen die Spaltung des mit UV-Licht angeregten Moleküls hervorgerufen. Erst durch nachfolgende Wasserstoffabstraktion der Makromoleküle kann eine Vernetzung im Polymer (z.B. Polyethylen) hervorgerufen werden (siehe Abbildung II.3, (II) und (III)).

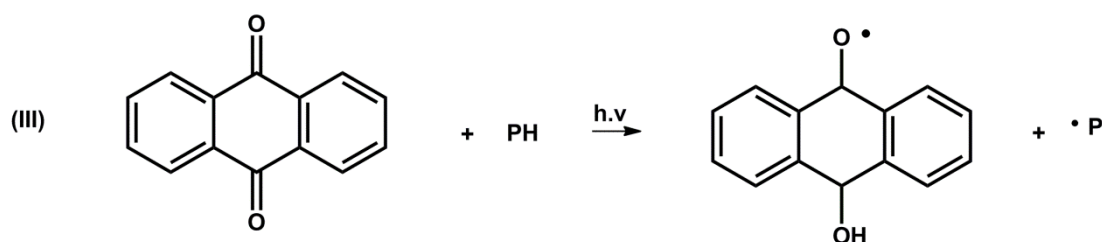
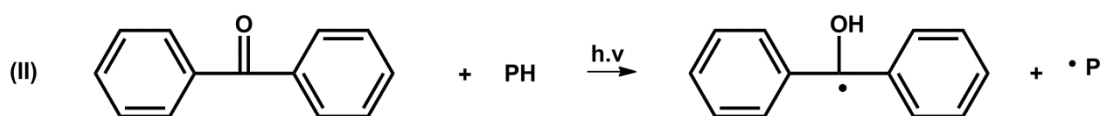
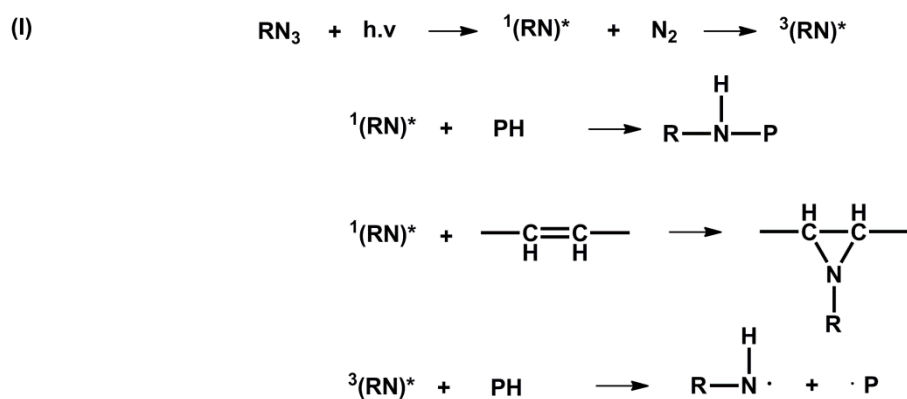


Abbildung II.3: Vernetzung durch UV-sensitive Additive: (I) Abbau von Nitren und Folgereaktionen, (II) Anregung von Benzophenon bzw. (III) Anregung von Anthraquinon und nachfolgende H-Abstraktion

Eine besondere Form der Vernetzung in Polymeren ist die Cycloadditionsreaktion, welche in Konkurrenz zur Isomerisierung auftritt. Bei dieser Form bilden zwei  $\pi$  Bindungen zwei neue  $\sigma$  Bindungen unter bestimmten Bedingungen aus.<sup>[31]</sup> Letztgenannte Form von Vernetzung wird im Anschluss näher diskutiert.

VON CYCLOADDITIONEN ZU REVERSIBLEN VERNETZUNGSMECHANISMEN

Pericyclische Reaktionen treten auf, wenn Bindungen durch konzertierte Verschiebung der Elektronen ohne radikalische oder ionische Zwischenstufen verändert werden. Beispiele pericyclischer Reaktionen sind: elektrocyclische Reaktionen, Cycloadditionen, sigmatrope Reaktionen oder cheletrope Reaktionen.

Eine Cycloaddition ist eine Reaktion in der zwei oder mehr unabhängige und konjugierte  $\pi$ -Systeme unter Ringschluss neue  $\sigma$ -Bindungen ausbilden. Manche Cycloadditionen sind umkehrbar. Durch erneuten Bruch dieser gebildeten  $\sigma$ -Bindungen kommt es zum Zerfall in die Ausgangskomponenten und wird in diesem Fall retro-Cycloaddition genannt. Die Reaktion verläuft inter- oder intramolekular, je nachdem ob die beteiligten Moleküle ident oder unterschiedlich sind. Die Reaktion wird in Abbildung II.4 schematisch dargestellt. Die Indexzahlen  $m$  und  $n$  stehen für die Anzahl an konjugierten  $\pi$  Elektronen und der Anzahl der trigonalen ( $sp^2$ ) Kohlenstoffatomen der beiden teilnehmenden Moleküle.<sup>[34]</sup>

Der Name der jeweils stattfindenden Cycloaddition wird aus den Indexzahlen gebildet und so auf  $[m+n]$  Cycloaddition festgelegt. Es ist üblich, dass zusätzlich die Bindungsform der teilnehmenden Elektronen ( $\sigma$ ,  $\pi$ , etc.) und der Ablauf der Cycloaddition (supra (s)- oder antarafacial (a)) jeder Komponente in der Nomenklatur angegeben wird (z.B.  $[m_{\pi s}+n_{\pi s}]$  Cycloaddition).<sup>[34-37]</sup>

Begründet wird der Ablauf in der Geometrie der Reaktanden. Suprafacial heißt, dass die Bindungen, die gebildet oder gebrochen werden auf der gleichen Seite des Systems, welche die Reaktion ausüben, liegen, während antarafacial angibt, dass die Bindungen auf gegenüberliegenden

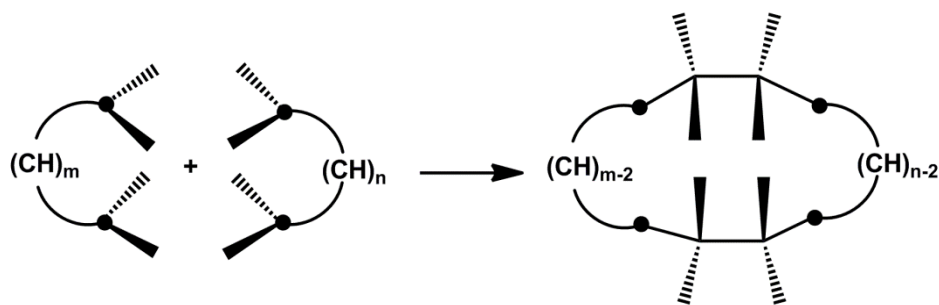


Abbildung II.4: Schematische Abbildung einer Cycloaddition

liegen. [36]

Die Stereochemie von perizyklischen Reaktionen wird sehr oft über die Grenz-Molekülorbitaltheorie (engl.: frontier molecule orbital theory, FMO) beschrieben, in welcher es zur Interaktion des HOMO und LUMO eines Moleküls kommt. Diese Interaktionen wurden auch zur Beschreibung der Woodward-Hoffmann Regeln genutzt. Die Cycloaddition ist prinzipiell dann erlaubt wenn es zur Überlappung des HOMO des einen Moleküls (oder zugehörigen Segment dessen) und dem LUMO des anderen kommt. Der Ablauf dieser Reaktionen kann sowohl photochemisch als auch thermisch erfolgen. Dies ist generell abhängig von der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen.

Die generalisierte Woodward-Hoffmann Regel<sup>[36]</sup> sagt die Form der Cycloaddition voraus. Bei thermisch erlaubten Cycloadditionen sind die Reaktanden im elektronischen Grundzustand. Alle suprafacial-suprafacialen Cycloadditionen mit  $(4k+2)$   $\pi$ -Elektronen (dies entspricht  $[4+2]$  Cycloadditionen) und suprafacial-antarafacialen Cycloadditionen mit  $4k$   $\pi$ -Elektronen (also  $[2+2]$ ,  $[4+4]$  Cycloadditionen) laufen thermisch ab.

Cycloadditionen, in denen  $4k$   $\pi$ -Elektronen teilnehmen, können über photochemische Aktivierung ablaufen. Eine Komponente wird dabei elektronisch angeregt in dem ein Elektron vom HOMO ( $\pi$  bindend) in das LUMO ( $\pi$  antibindend) angehoben wird. Orbitalsymmetrie tritt im suprafacial-suprafacialen Zustand auf.

Tabelle II.1 fasst die möglichen perizyklischen Reaktionen für unterschiedliche Molekülkombinationen auf Basis der Woodward-Hoffmann Regeln zusammen. Die Regeln können unter folgenden vereinfachten Gesichtspunkten<sup>[36,34]</sup> erfasst werden:

- (i) Für eine Zweikomponenten Cycloaddition ist die Anzahl der unterschiedlichen Arten an Additionen  $2^2$ : (s,s), (s,a), (a,s), (a,a). Für  $p$  Komponenten sind es  $2^p$  Möglichkeiten.
- (ii) Ausschließlich im Fall von suprafacial-suprafacial tritt die Cycloaddition in paralleler Ebene auf. In allen anderen Arten sind die Ebenen senkrecht.
- (iii) Die Konfiguration der Grenzatom ist im Fall der suprafacialen Komponente beibehalten, während die der antarafacialen Komponente invertiert wird.
- (iv) Für  $m > 2$  oder  $n > 2$  gibt es zwei Möglichkeiten der (s,s) Addition: *endo* oder *exo*.

- (v) Die  $[4_{\pi s}+2_{\pi s}]$  Cycloaddition ist die einfachste, gefolgt von der  $[4_{\pi a}+2_{\pi a}]$  Cycloaddition.

Photodimerisierungsreaktionen von Molekülen zeigen den Vorteil, dass sich die Moleküle unterschiedlichster Struktur kovalent verbinden und trennen, unabhängig von ihrer Größe oder chemischen Struktur. Insbesondere die Photodimerisierung ist ein bimolekularer Prozess, in welchem ein elektronisch angeregtes ungesättigtes Molekül ein nicht angeregtes Molekül der gleichen Spezies unter Ringschluss addiert und ein Dimer ausbildet.<sup>[38]</sup>  $[2+2]$  und  $[4+4]$  Cycloadditionen sind die am weitest verbreiteten Cycloadditionen, die photochemisch ablaufen und bei der Vernetzung von Polymeren eingesetzt werden. Aber ebenso die thermisch induzierte  $[4+2]$  Cycloaddition der Diels-Alder Reaktion fand große Beachtung im Design von heilbaren, reparierfähigen und recycelbaren Materialien.<sup>[39]</sup>

Ein bekanntes Beispiel für eine Vernetzung von linearen Polymeren mit ungesättigten C=C-Bindungen in den Seitengruppen ist die  $[2_{\pi s}+2_{\pi s}]$  Cycloaddition (wie z.B. bei Poly(vinyl cinnamat)). Die Reaktion läuft mit einem angeregten Alkenmolekül im S1 oder T1 Zustand ab, welches mit einem Alkenmolekül im Grundzustand ein Cyclobutanderivat ausbildet. Zwei  $\pi$  Bindungen bilden zwei neue  $\sigma$  Bindungen. Die Cycloaddition steht jedoch in Konkurrenz mit einer *trans-cis*-Isomerisierung (siehe Beispiel in Abbildung II.5). Neben den Cinnamatderivaten<sup>[40]</sup> gehen viele weitere Gruppen mit C=C-Bindungen die Cycloaddition ein (beispielsweise Diphenylethen (Stilben)).<sup>[31,41]</sup>

**Tabelle II.1: Auflistung der durch die Woodward-Hoffmann Regeln erlaubten Reaktionen<sup>[36]</sup>**

m+n (Anzahl der Elektronen)	Reaktandengeometrie	Reaktionsbedingung
4k	suprafacial-antarafacial	thermisch
	suprafacial- suprafacial	photochemisch
4k+2	suprafacial-antarafacial	photochemisch
	suprafacial- suprafacial	thermisch



Eine weitere bekannte Form der photochemisch induzierten Cycloaddition ist die  $[4_{\pi s}+4_{\pi s}]$  Cycloaddition, welche ihre Anfänge in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts fand.<sup>[42–46]</sup> Diese Reaktion wird in weiterer Folge innerhalb dieser Arbeit vereinfacht  $[4+4]$  Cycloaddition genannt. Ein bekannter Vertreter dieser UV-induzierten Dimerisierungsreaktion sind Anthracenmoleküle. Die erstmalige Entdeckung dieser Reaktion gelang J. Fritzsche im Jahr 1866. Er beobachtete, dass in einer gesättigten Anthracenlösung durch Sonnenlicht Kristalle ausfallen, die nach Aufschmelzen regeneriert werden können. Die Bildung von Dimeren konnte dann im Jahr 1891 über das Molekulargewicht charakterisiert werden und die exakte Struktur wurde vor der Jahrhundertwende aufgeklärt.<sup>[47]</sup>

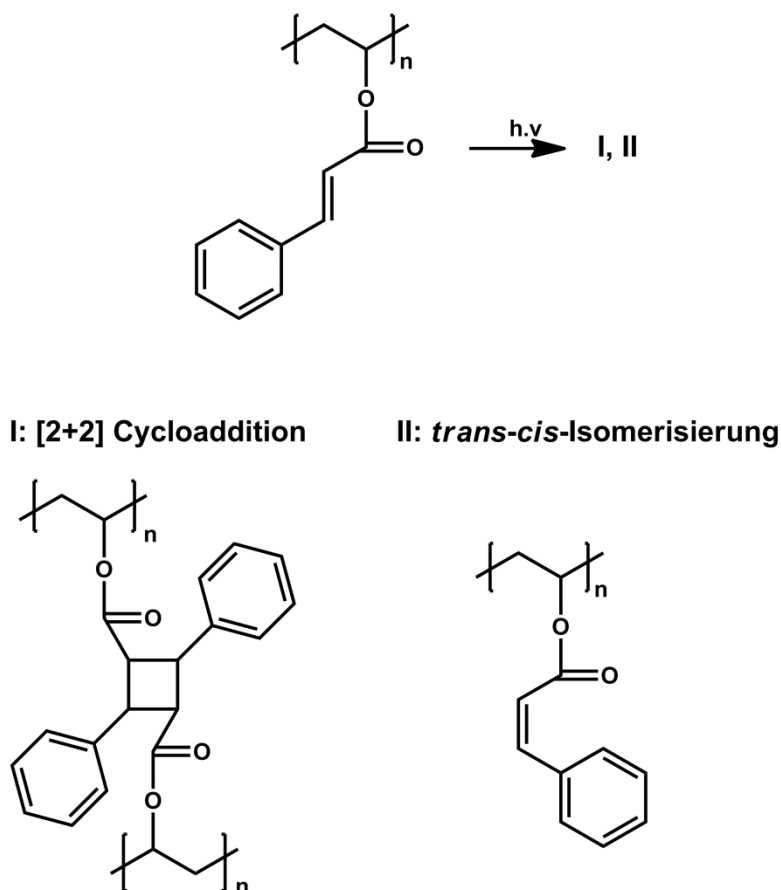


Abbildung II.5: Lichtinduzierte  $[2+2]$  Cycloaddition und *trans-cis*-Isomerisierung von Poly(vinyl cinnamat)

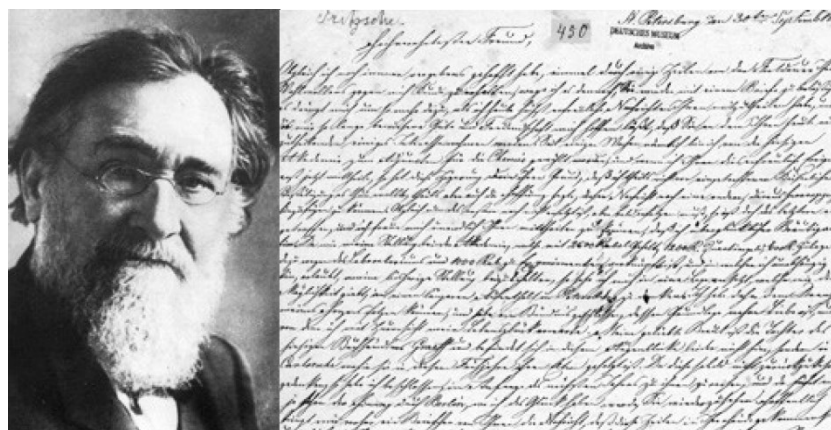


Abbildung II.6: Portrait des bekannten deutschen Chemikers und Pharmazeuten C. J. Fritzsche; Bild entnommen aus Referenz [48]

Die Diels-Alder Chemie der Anthracene folgt üblicherweise den Woodward-Hoffmann Regeln. Sie können mit zahlreichen Dienophilen photochemisch und auch thermisch induzierte Cycloadditionen in der 9- und 10-Position der kondensierten Aromaten eingehen. Die Woodward-Hoffmann Regeln sagen voraus, dass eine UV-induzierte konzertierte perizyklische Reaktion zu  $[4_{\pi s}+4_{\pi s}]$  Addukten führt, während thermisch induziert  $[4_{\pi s}+2_{\pi s}]$  Addukte gebildet werden.[47]

Die photochemische Bildung der Dimere ist thermisch oder photochemisch umkehrbar (siehe Abbildung II.7). Die Reaktionen müssen unter Ausschluss von Sauerstoff ablaufen, da in Gegenwart von Sauerstoff Peroxide durch Addition von  $O_2$  an die 9,10-Position des Anthracens gebildet werden. [49,50]

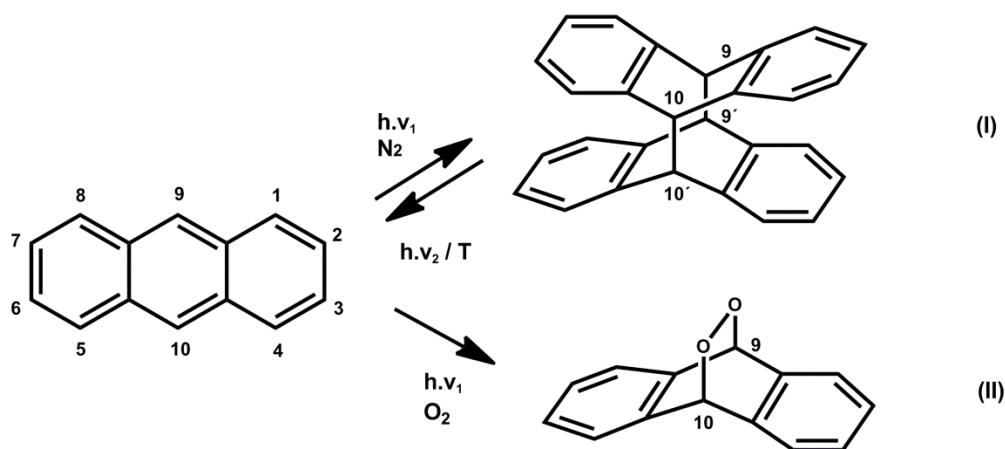


Abbildung II.7: Darstellung der photoinduzierten  $[4+4]$  Cycloaddition von Anthracenen in inerter Atmosphäre und unter Einfluss von Sauerstoff

Die reversible Cycloaddition von Anthracenen wurde sehr ausführlich in Lösung untersucht. In den letzten Jahren fanden aber auch unterschiedliche Forschungsgruppen der Materialforschung wachsendes Interesse am Einbau von Anthracengruppen in Polymersysteme. Die kovalente Kopplung der Anthracene an die Polymerkette kann vor allem eine Auskristallisation, Phasenseparation, oder die Bildung eines Konzentrationsgradienten verhindern. Durch die hervorgerufenen Reaktionen der Anthracene und Vernetzung von Makromolekülen ergeben sich maßgebliche Änderungen in der Löslichkeit und Veränderungen in den optischen Eigenschaften, wie dem Brechungsindex. Auch der gezielte Einbau von Singlet-Sauerstoff während der Cycloaddition, der eine signifikante Änderung des Oberflächenpotentials hervorruft, wurde untersucht. Solche Veränderungen werden vor allem für photochrome Materialien <sup>[51-56]</sup> und für die Herstellung Stimuli aktiver Polymere mit einem breiten Spektrum unterschiedlichster Anwendungsgebiete genutzt.<sup>[57-61]</sup>

### 1.2 UV-INDUZIERTE SPALTUNG VON POLYMEREN

Durch UV-Licht hervorgerufene Spaltungsreaktionen in Polymeren können beispielsweise einen Abbau der Molmasse direkt durch die Energie des UV-Lichts (z.B. strahlenchemischer Abbau von PMMA) hervorrufen. Auch die gezielte Spaltung von Schutzgruppen, die zur Freisetzung von Gruppen führt, welche in weiterer Folge einen Zerfall des Makromoleküls hervorrufen, ist eine Möglichkeit der UV-induzierten Spaltung von Polymeren. Die unterschiedlichen gezielten Spaltungsreaktionen in Polymeren finden vor allem in der Resisttechnologie als Positivresist breite Anwendung und stehen in unmittelbarer Konkurrenz mit dem Negativresist. Heutzutage finden Positivresists aufgrund sehr gut kontrollierbarer Prozesseigenschaften für kleinste Strukturen im sub-Mikrometerbereich sehr häufig Anwendung.<sup>[62]</sup>

### UV-SPALTUNG VON O-NITROBENZYLESTERDERIVATEN

Die Spaltungschemie der *o*-Nitrobenzylgruppe findet häufig Verwendung in der organischen Synthesechemie als UV-spaltbare Schutzgruppe von Hydroxyverbindungen, wie Alkoholen und Carbonsäuren.<sup>[63–66]</sup>



Abbildung II.8: Portrait des bekannten Chemikers G. L. Ciamician und sein Assistent P. Silber; Bild entnommen aus Referenz <sup>[67]</sup>

Bereits 1901 haben Ciamician und Silber (Abbildung II.8) beobachtet, dass es unter Einwirkung von Licht auf 2-Nitrobenzylaldehyd zu einer intramolekularen Umlagerung zur 2-Nitrosobenzoessäure kommt.<sup>[68]</sup>

Der Mechanismus der UV-Spaltungsreaktion folgt einem radikalischen Mechanismus und basiert auf einer *Norrish-Typ II Reaktion*. Durch UV-Licht entsteht ein  $n-\pi^*$  Übergang. Das Molekül geht vom angeregten Singlezustand in den Triplettzustand über. Die Nitrogruppe abstrahiert einen Wasserstoff des Methylens in der  $\gamma$ -H Position. Ein aci-Nitroz Zwischenprodukt wird gebildet. Der daraus resultierende resonanzstabilisierte Fünfring zerfällt schließlich unter Bildung eines Aldehyds und einer Carbonsäure.<sup>[69]</sup>

Die Effizienz der Photospaltung ist bei Wellenlängen im Bereich von 300 nm am größten, da die *o*-NB Gruppe ein Absorptionsmaximum in diesem Bereich zeigt.<sup>[70]</sup> Substituenten am aromatischen Ring oder an der Benzylposition der *o*-NB Einheit können die Wellenlänge der Photospaltung verändern oder die Bildung von photodimerisierten Nebenprodukten verhindern.<sup>[71-73]</sup>

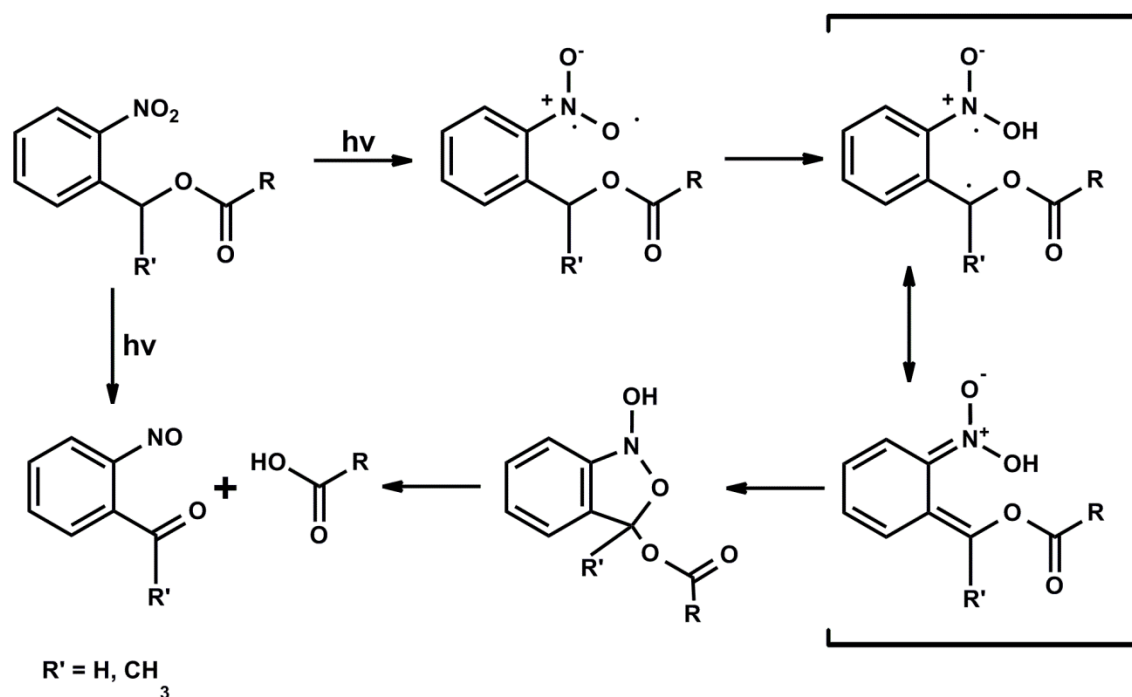


Abbildung II.9: Darstellung der Photospaltungsreaktion der *o*-NB Einheit in *o*-Nitrosobenzaldehyd und Carbonsäuregruppen

Die Anwendung von *o*-NB in Polymeren ist vielfältig und Derivate werden gezielt (i) als Vernetzer für photoabbaubare Hydrogele, (ii) bei Seitenkettenfunktionalisierung in (Block-) Copolymeren, (iii) bei Seitenkettenfunktionalisierung für strukturierte Dünnschichten, (iv) für selbstorganisierende Monolagen, (v) für photospaltbare Blockcopolymeren und photospaltbare Biokonjugate verwendet.<sup>[74]</sup> Eine weitere Verwendung der gezielten Spaltung der Derivate liegt in der Bildung von Photosäuregeneratoren und der chemischen Verstärkung, vor allem in der Halbleiterindustrie hinsichtlich deep-UV-Resists.<sup>[75-81]</sup>

### 1.3 PHOTOLITHOGRAPHIE

Mittels photolithographischer Techniken können kleinste Strukturen in der Halbleiterindustrie und Mikroelektronik hergestellt werden. Das Prinzip beruht auf einem einfachen Prozess, jedoch müssen bei der Herstellung einer Abbildung je nach Anforderungen des Resists einige Einflüsse berücksichtigt werden, wie z.B. Auflösung, Tiefenschärfe, Sensitivität des Resistmaterials, etc. Ein Resist besteht im Allgemeinen aus einer auf einem Substrat aufgetragenen dünnen Schicht (Photolack), die sensitiv gegenüber elektromagnetischer oder Teilchenstrahlung ist. Das Bild einer Maske wird auf den empfindlichen Photolack übertragen. Der ideale Photoresist gibt eine exakte Abbildung der Maske wieder.<sup>[82,83,31]</sup>

Durch Wechselwirkung des Photolacks mit Strahlung werden dieser chemisch verändert und kann anschließend entwickelt. Je nach Entwicklung ändert sich die Art der Abbildung (siehe Abbildung II.10).

Vor einer Belichtung wird der Photolack meist durch Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgebracht und anschließend durch Entfernen des Restlösemittels (Ausheizschritt oder Vakuum) fixiert. Die Belichtung erfolgt durch eine Fotomaske. Die Abbildung ist meist durch eine Chromschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Quarzglas definiert.

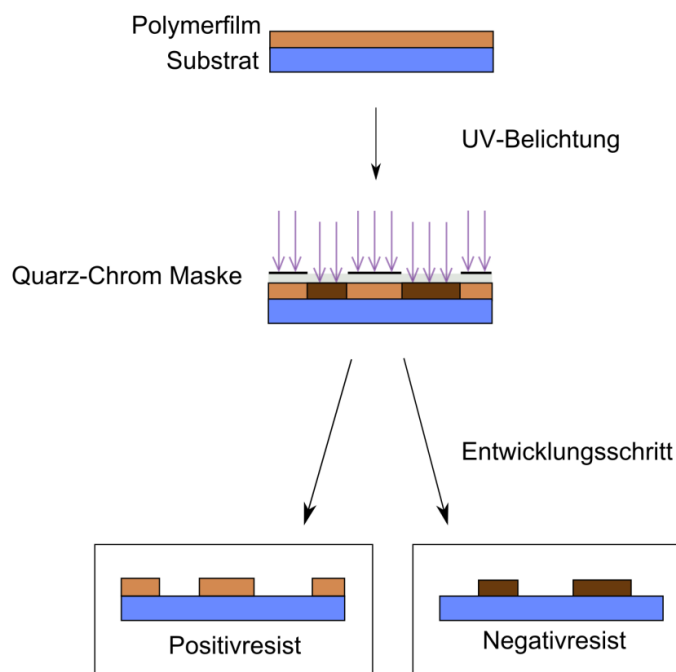


Abbildung II.10: Schematische Darstellung des photolithografischen Prozesses

Kontakt- und Proximitybelichtung sind die einfachsten Arten der Strukturierung eines Photolacks. Durch Kontaktbelichtung sind hohe Auflösungen (ca. bis zur Wellenlänge der Strahlung) möglich, da der Verlust durch Lichtbeugung auf das durch die Lackdicke bedingte Minimum reduziert wird. Jedoch ergeben sich bei dieser Technik Anwendungsprobleme, wie z.B. Beschädigung der Maske oder des Lacks, da diese in direktem Kontakt zueinander sind. Das Risiko der Maskenbeschädigung wird durch eine Proximitybelichtung großteils minimiert, da die Maske einen definierten Abstand zum Wafer behält (ca. 20  $\mu\text{m}$ ). Gleichzeitig erhöht dieser Abstand aber signifikant die Auflösungsgrenze. Die Einschränkungen beider Verfahren führten zu Entwicklungen einer Vielzahl an alternativen Belichtungstechniken, insbesondere Projektionsverfahren.<sup>[82]</sup>

Während der Belichtung durch die Fotomaske entstehen belichtete und unbelichtete, durch die Maske abgeschattete Bereiche im Photolack. Es gibt zwei Unterscheidungen der Photolacke und deren Abbildungen. Durch die Belichtung werden die Lackschichten unlöslich (Negativresist) oder löslich (Positivresist) in geeigneten und gezielt ausgewählten Lösemitteln. Die Unlöslichkeit wird durch Erhöhung des Molekulargewichts (und Ausbildung eines Netzwerks) und chemische Umlagerungsreaktionen, die ein Lösen verhindern, erreicht. Um das Molekulargewicht zu erhöhen werden üblicherweise Photoinitiatoren verwendet, die unter Strahlung freie Radikale oder starke Säuren bilden und eine Vernetzung bzw. Photopolymerisation von monomeren oder oligomeren Gruppen initiieren. Im gegensätzlichen Fall kann das positive Bild am Resist unter Strahlung durch z.B. Kettenfragmentierung und anderen Spaltungsreaktionen oder durch Umlagerungen und/oder Bildung von hydrophoben und hydrophilen Gruppen mit der gezielten Auswahl an Lösemitteln erwirkt werden. Durch einen Entwicklungsschritt mit bestimmten Lösungsmitteln werden die Strukturen, durch den auf dem Substrat verbleibenden Materialverteilungen des Fotolacks, erzeugt. Im Anschluss können die Strukturen je nach Anforderung des mikroelektronischen Bauteils für die Herstellung präziser Metallstrukturen weiterbehandelt werden (Metallbedampfung, Ätzen, Lackabzug, etc.)<sup>[82,84]</sup> In Abbildung II.10 sind beide Resisttypen schematisch dargestellt.



### 1.3.1 Grenzen der Auflösung

Das Auflösungslimit der konventionellen optischen Lithographie ist durch das Rayleigh-Kriterium festgelegt. Die kleinste auflösbare Struktur oder kritische Dimension  $CD$  und die zugehörige Tiefenschärfe (engl. depth of focus, DOF) sind durch folgende Gleichungen definiert:

$$CD = \frac{k_1 \cdot \lambda}{NA} \quad (\text{II})$$

$$DOF = \frac{k_2 \cdot \lambda}{NA^2} \quad (\text{III})$$

Die kritische Dimension  $CD$  wird im Wesentlichen durch die verwendete Wellenlänge der Lichtquelle definiert und der Fähigkeit des Systems, genug Beugungsordnungen der Maske einzufangen. In der Formel werden  $\lambda$  als die Wellenlänge,  $NA$  als die numerische Apertur und  $k_1$  als einen vom Abbildungssystem abhängigen Faktor (Kohärenzfehler) bezeichnet.

In Gleichung (III) für die Tiefenschärfe wird ein weiterer Koeffizient  $k_2$  eingeführt, der ein prozessspezifischer Parameter ist. Für eine möglichst gute Abbildung in einem Lack endlicher Dicke ist eine hohe Tiefenschärfe notwendig, um so über die gesamte Schichtdicke eine gleichförmige Abbildung zu erreichen. So wie die kleinste kritische Struktur, sinkt aber auch die Tiefenschärfe mit steigender numerischer Apertur. Aus diesem Grund muss in der Praxis die  $NA$  mit dem restlichen Prozess und den gewünschten Anforderungen abgestimmt werden. Die numerische Apertur ist definiert durch den Brechungsindex  $n$  und den Öffnungswinkel der Linse  $\theta$  (siehe Gleichung (IV)) und zeigt das Vermögen eines optischen Systems Licht zu fokussieren.<sup>[31,82,85]</sup>

$$NA = n \cdot \sin \theta \quad (IV)$$

Um die kritische Dimension gezielt zu verkleinern kann nun  $k_1$  und  $\lambda$  verkleinert oder die numerische Apertur  $NA$  vergrößert werden. Der Faktor  $k_1$  ist jedoch sehr eingeschränkt und kaum veränderbar. Eine Vergrößerung der  $NA$  führt gleichzeitig auch zu einer starken Abnahme in der Tiefenschärfe. Kleinste Strukturen können mit Excimerlaser, die Licht mit geringen Wellenlängen aussenden: 248 nm (KrF), 193 nm (ArF), und 157 nm (F<sub>2</sub>), oder mit hochenergetischer Strahlung (Extrem-UV, Elektronenstrahlung, Röntgenstrahlung, etc.) realisiert werden (Tabelle II.2).

**Tabelle II.2: Korrelation der Strahlungswellenlänge mit der kritischen Dimension<sup>[31]</sup>**

CD	Lichtquelle	Wellenlänge
µm		nm
0,8	Quecksilberdampfampe	436 (g-Linie), 365 (i-Linie)
0,5	Quecksilberdampfampe	436, 365, 250
0,35	KrF Excimerlaser	248
0,25	KrF Excimerlaser	248
	ArF Excimerlaser	193
0,18	ArF Excimerlaser	193
0,090	F <sub>2</sub> Excimerlaser	157
	ArF Excimerlaser <sup>a</sup>	193
0,065	F <sub>2</sub> Excimerlaser	157
	ArF Excimerlaser <sup>a</sup>	193
0,045	Extrem-UV Quellen <sup>b</sup>	13,5 <sup>c</sup>

a Mit zusätzlichen Auflösungsverbesserungstechniken (RET)

b Laser- und Plasmaentladung und kompakten elektronengetriebenen Extrem-UV Quellen

c Emission des Si (L-Schale)

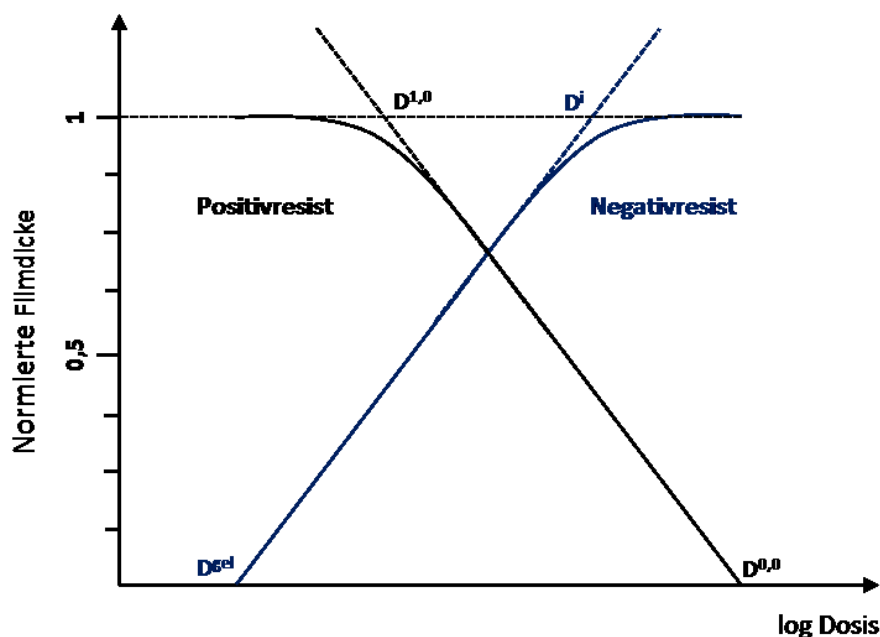


Abbildung II.11: Charakteristische Verläufe des Kontrasts des Positiv- und Negativresists, adaptiert nach Referenz <sup>[31]</sup>

Gezielte Auflösungsverbesserungstechniken (*engl.* resolution enhancement technologie, RET) werden am optischen System angewendet und beinhalten die Manipulation der Wellenfront des emittierten Lichts, Phasenverschiebungen der Wellenfront in die Ebene der Maske und/oder Filtern mit Blenden. Die Kombination von Lichtquellen mit Emissionen kürzerer Wellenlängen und Auflösungsverbesserungstechniken am optischen System (RET) ist eine praktikable Lösung für die Herstellung von Mikroprozessoren und höchstintegrierten Schaltkreisen.<sup>[31,85]</sup>

### 1.3.2 Anforderungen an das Resistmaterial

Je nach Anwendung muss das Resistmaterial unterschiedliche Anforderungen (Viskosität, Lagerstabilität, Temperaturstabilität, Ätzresistenz, Adhäsion, Prozesseignung, etc.) entsprechen. Laufend werden neue Materialien mit niedrigem Absorptionsvermögen (optische Dichte weniger als 0,4) bei sehr niedrigen Wellenlängen entwickelt. Die Entwicklung wird meist mit flüssigen Medien durchgeführt und basiert auf der strahlungsinduzierten Veränderung der Löslichkeit des Resistmaterials. Die Löslichkeit ist reduziert bei intermolekular vernetzten Systemen

(Negativresist) oder verbessert durch eine Hauptkettendegradation der Polymere (Positivresist) (siehe oben, Abbildung II.10). Allgemein kann auch die Strahlung zu einer Änderung der funktionellen Gruppen in Polymeren oder zu einer Umwandlung von zugegebenen Additiven (Löslichkeitsinhibitoren) führen und so eine Änderung in der Löslichkeit bewirken.

Die Sensitivität  $S$  eines Photolacks wird aus den charakteristischen Kurven der Resists ermittelt (siehe Abbildung II.11). Die Kurven werden bei unterschiedlichen Belichtungs Dosen ermittelt und gegen die verbleibende Schichtdicke nach einer Entwicklung aufgetragen. Die logarithmische Darstellung der Dosis zeigt Kurven, aus denen die Sensitivität und der Kontrast des jeweiligen Resists bestimmt werden können. Für die Beurteilung der Sensitivität werden Dosiswerte angegeben. Im Fall des Positivresists wird  $D^{0,0}$ , die Dosis bei der das Netzwerk vollständig lösbar ist, genannt. Beim Negativresist werden unterschiedliche Dosiswerte z.B. bei  $D^{0,5}$ ,  $D^{0,8}$  oder  $D^{0,9}$  angegeben. Eine höhere Sensitivität mit einem niedrigen Dosiswert deutet auf eine Reaktivität und damit verbunden eine schnellere Produktion hin. Die Empfindlichkeit des Materials kann durch chemische Verstärkung<sup>[86]</sup> erhöht werden, in dem ein einzelnes Photon eine Reihe an Reaktionen auslösen kann.

Der Kontrast ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\gamma = \frac{1}{\log_{10} \frac{D_1}{D_0}} \quad (\text{V})$$

Ein Resist mit hohem Kontrast reduziert den spezifischen Parameter  $k_1$  und verbessert so die Auflösung. Typische Werte von  $\gamma$  für Materialien liegen zwischen 2 und 3.<sup>[31]</sup>

### 1.4 INTELLIGENTE MATERIALSYSTEME: NEUE RECYCLING-TECHNOLOGIEN UND STRATEGIEN ZUR SELBSTHEILUNG

Duromere Verbundmaterialien haben ihre Hauptanwendungsgebiete in großen industriellen Bereichen, wie z.B. im Automotivbereich, Flugzeugbau und in der Bauindustrie. Kommt es z.B. zum Versagen des Materials, stellt gezieltes Recycling und eine Wiederverwertung der Komponenten gerade für Duromere ein großes Problem dar. Durch die hohen Vernetzungsgrade lassen sich Duromere nicht mehr aufschmelzen oder können nicht zu ihren Ausgangskomponenten abgebaut werden. Verbundwerkstoffe sind meist aus vielen verschiedenen Materialien zusammengesetzt: Polymermatrix, Verstärkungsmaterial (Fasern, Gewebe) und sehr oft Füllmaterialien (billige Mineralfüllstoffe oder auch funktionelle Additive). Im Falle von vernetzten Polymeren ist es notwendig, das Material in einen verarbeitbaren Zustand zurückzuführen um sie anschließend erneut vernetzen oder chemisch für weiterverwendbare Produkte modifizieren zu können. Abhängig von den Recyclingmechanismen und Prozessbedingungen sind die erhaltenen Produkte für weniger anspruchsvolle Anwendungen einsetzbar (sekundäres Recycling) oder übertreffen oder erreichen zumindest die Eigenschaften des ursprünglichen Harzes zur Nutzung für neue Anwendungen und eine Wertrückgewinnung (tertiäres Recycling). Können die Verbundmaterialien nicht recycelt werden, entstehen hohe Verluste wertvoller Ressourcen und Rohstoffe.<sup>[87-89]</sup>

Es gibt zwei fundamentale Recyclingmethoden, die sich in industriellen Prozessen etabliert haben<sup>[87]</sup>:

- Mechanisches Recycling: Dieser Prozess beginnt mit einer groben Zerkleinerung (50-100 mm) des Verbundwerkstoffabfalls durch Zerteilung mit Messern, und anschließender weiteren Verkleinerung (10mm-50µm) mittels Mühlen. Durch Zykclone und Siebe werden die Partikel getrennt und klassifiziert. In aktueller Forschung<sup>[90]</sup> wurde der mögliche erneute Einsatz von mechanisch recycelten Glasfasern in Compositematerialien untersucht (closed-loop recycling). Die entstandenen Pulverrecyclate können als günstiges Füllmaterial wiederverwendet werden.
- Thermisches Recycling: Aus dem Prozess ergeben sich drei weitere Unterteilungen: (i) Verbrennung für Energierückgewinnung, (ii) Verbrennung der Faser und Füll-

materialien mit Energierückgewinnung und (iii) Pyrolyse. Der Vorteil im thermischen Recycling besteht darin, dass kontaminierte Systeme leicht behandelt werden können. Über zirkulierende Wirbelschichtfeuerung können sogar sehr reine Faserprodukte rückgewonnen werden, jedoch nicht in derselben Form, wie die Ausgangsfaser vorlag.

Der Bereich des Recyclings nach chemischer Aufarbeitung ist für hochvernetzte Materialien vernachlässigbar klein. In den letzten Jahren gab es in diesem Bereich Entwicklungen hinsichtlich einer Einführung von labilen Gruppen in das duromere Netzwerk, welche durch Temperatur, Veränderung des pH-Werts oder UV-Licht gespalten werden können.<sup>[91,92,89]</sup> Insbesondere die Spaltung von Disulfidbrücken, die umkehrbare säurekatalysierte ROMP von Spiroorthoester und die reversible Diels-Alder Cycloaddition von Maleimiden und Furangruppen wurden bereits erfolgreich für spaltbare Polymernetzwerke eingesetzt.<sup>[93–95]</sup>

Sehr oft tritt ein Versagen der Polymermatrix jedoch schon frühzeitig, lange vor dem vorausgesagten Ende des Lebenszyklus durch Mikrorisse etc. auf. Aus diesem Grund richten viele Forschungsgruppen ihren Schwerpunkt auf selbstheilende Materialien.

Selbstheilende Polymere stellen eine neue Klasse an intelligenten Materialsystemen dar. Intelligente Materialien (engl. smart materials) sind Materialien, in denen eine Schlüsseleigenschaft kontrolliert durch externe oder interne Stimuli verändert wird. Materialien, die unter einem eingesetzten Stimulus heilen, liegen im Fokus vieler Forschungsgruppen in den letzten Jahrzehnten. Der Bereich ist relativ neu und begann in den frühen 90er Jahren an Interesse zu gewinnen. Unterschiedlichste Selbstheilungstechnologien wurden und werden aktuell entwickelt um polymeren Materialien die Fähigkeit zu einem Risswachstumsstopp zu geben und so ein fatales Versagen der Systeme vorzubeugen. Der Reparaturprozess innerhalb der Materialien kann schließlich autonom, d.h. eigenständig und ohne jeglichen externen Eingriff, oder durch externe Stimuli initiiert, auftreten und wird in jedem Fall durch einen Schaden im Material ausgelöst. Die Selbstheilung des Materials geschieht sowohl auf molekularer als auch auf struktureller Ebene.<sup>[96,97]</sup>

### 1.4.1 Methoden zur Selbstheilung von Polymer-Werkstoffen

Selbstheilende Materialien können in drei Klassen<sup>[97]</sup> (vergleiche Abbildung II.12) eingeteilt werden:

- Heilen durch Verkapselung (Mikrokapseln)
- Heilen mit vaskulären Materialien (Kanalsysteme)
- Intrinsisches Heilen (aktive Moleküle)

Autonomes Heilen wird durch Einbringen von Mikrokapseln oder –fasern im Polymersystem erreicht. White et al. haben epoxidbasierende Materialien entwickelt, in denen mikroverkapselte Monomere oder Vernetzer im System eingebaut sind. Durch einen Riss kommt es zum Aufbruch der Kapseln und die Heilungskomponenten werden durch den Kapillareffekt in den Riss entlassen. Es werden beispielsweise Polymerisationen (z.B. ROMP) durch den Kontakt mit eingebetteten Katalysatoren und Initiatoren initiiert und dadurch ein weiteres Risswachstum verhindert. Brown et al. berichteten von hoher Heilungseffizienz<sup>[98]</sup> und signifikanter Verlängerung des Lebenszyklus bis zur Ermüdung<sup>[99,100]</sup> von Epoxidmaterialien mit Mikrokapseln. Tritt jedoch ein Versagen des Materials mehrmals an ähnlicher Stelle auf, kann diese nicht mehr repariert werden, wenn die Kapseln schon gebrochen und die Komponenten verbraucht sind.<sup>[101,102]</sup>

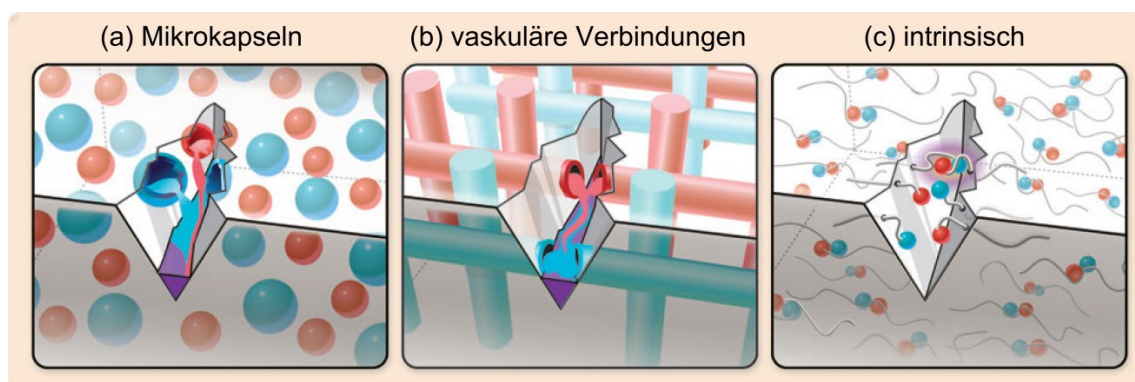


Abbildung II.12 Methoden zur Selbstheilung; in allen Methoden sind Komponenten im Bulkmaterial integriert, durch welche Selbstheilung des Materials möglich ist; adaptiert nach Referenz <sup>[97]</sup>

Abbildung II.13 zeigt den Zyklus des Designs eines Materials mit mikroverkapselten Reaktanden für Selbstheilung. Einen solchen Zyklus durchlaufen die Materialien unabhängig ihrer Methode (verkapselt, vaskulär oder intrinsisch) in ihrer Entwicklung bis hin zu ihrer Anwendung.

Vaskuläre selbstheilende Materialien sondern die Heilungsreaktanden über ein Kanalsystem oder Kapillaren in das geschädigte Bulkmaterial ab. Diese Methode verspricht erfolgreiche Heilung von großen Schäden. Der Zyklus des Designs von vaskulären Materialien ist ähnlich dem der mikroverkapselten Systeme in Abbildung II.13. Die zwei Systeme unterscheiden sich ausschließlich in der Herstellung und Einbringung der Heilungsreaktanden. Die Einbringung solcher Kanäle in ein Bulkmaterial ist jedoch sehr herausfordernd. Die unterschiedlichen Ansätze reichen von 1-dimensionalen<sup>[103,104]</sup> bis 2- und auch 3-dimensionalen<sup>[105–107]</sup> Netzwerken.

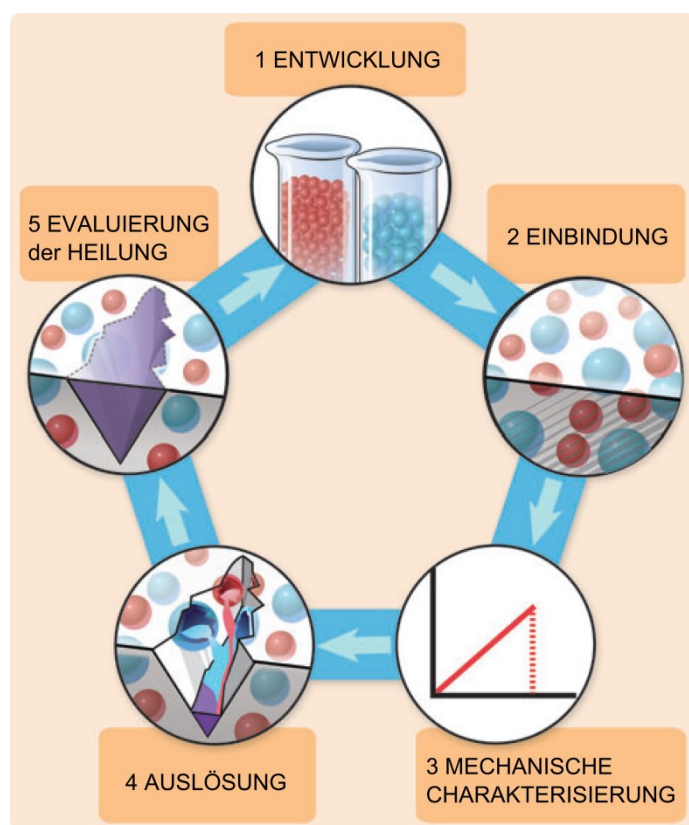


Abbildung II.13: Zyklus eines Materials mit Mikro kapseln zur Selbstheilung: (1) Herstellung der Mikro kapseln, (2) Integration in das Bulkmaterial, (3) Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, (4) Auslösung der Heilung durch Schädigung des Materials und (5) Evaluierung der Heilungseffizienz; adaptiert nach Referenz <sup>[97]</sup>



Den dritten Bereich der selbstheilenden Materialien umfassen intrinsisch heilende Systeme. Der Mechanismus kann durch thermisch oder photochemisch reversible Verbindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Bindungen, eine dispergierte schmelzbare thermoplastische Phase oder molekulare Diffusion erreicht werden. Der Heilungsmechanismus wird durch einen Energieeintrag hervorgerufen.<sup>[97]</sup>

Reversible Polymersysteme sind weitläufig definiert als Systeme, die in ihren monomeren, oligomeren oder unvernetzten Zustand zurückgebracht werden können. Die Reaktion, sowie die Rückreaktion werden durch einen externen Stimulus hervorgerufen. Diese Eigenschaft wird, wie bereits angeführt wurde, auch in der Anwendung als selbstheilende Materialien genutzt. Nach einem Versagen im Material, werden die Komponenten in ihre Ausgangszustände zurückgebracht um anschließend wieder polymerisiert oder vernetzt zu werden und somit den Schaden reparieren zu können. Diese Systeme können in kovalent und nicht-kovalent reversibel bindende Systeme eingeteilt werden.<sup>[108]</sup>

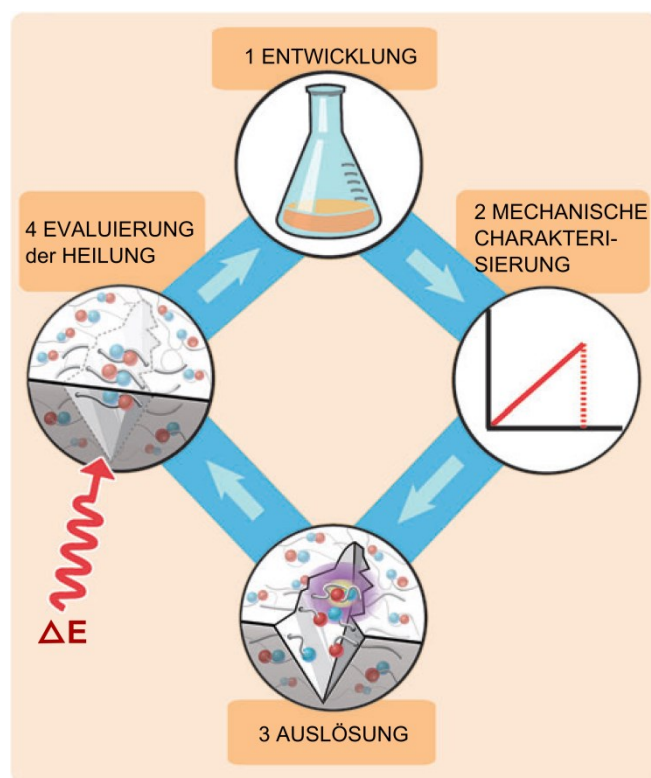


Abbildung II.14: Zyklus eines intrinsisch heilenden Materials: (1) Matrixmaterialentwicklung, (2) mechanische Charakterisierung, (3) Auslösung der Heilung durch Schädigung des Materials und (5) Evaluierung der Heilungseffizienz; adaptiert nach Referenz <sup>[97]</sup>

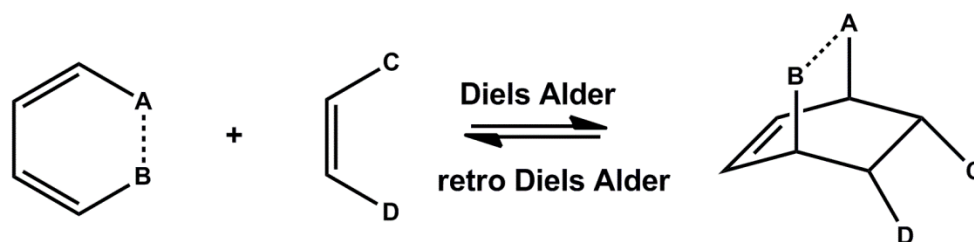


Abbildung II.15: Allgemeiner Mechanismus der DA Cycloaddition; A und B müssen nicht, C und D können über eine andere Gruppe miteinander verbunden werden

Polymere, die nach der Diels-Alder (DA) Cycloaddition (siehe Abbildung II.15) reagieren sind die wohl meist verwendeten und am intensivsten untersuchten Systeme der kovalent bindenden intelligenten Materialien mit Selbstheilungseigenschaften. Die Cycloaddition von Dienen und Dienophilen wurde von Diels und Alder im Jahre 1828<sup>[109]</sup> erstmals beschrieben. Diese Cycloaddition ist thermisch reversibel und hat somit breite Anwendung in selbstheilenden Materialien gefunden. Die am meisten untersuchten Komponenten für die DA Chemie sind zyklische Diene wie Furan. Durch die thermisch erlaubte Reversibilität der vernetzenden Cyclopentadiengruppen wurden diese Systeme auch hinsichtlich recycelbaren Duromeren untersucht.<sup>[110,111]</sup> Einige Forschungsgruppen haben von der Herstellung thermisch reaktiver Polymere mit DA-reaktiven Furan-Maleimidgruppen, als angebundene Gruppen (für reversible Vernetzung) oder als Teil der Hauptkette (für reversible Polymerisation) berichtet.<sup>[112–114]</sup> Auch thermisch getriggerte anthracenbasierende Systeme wurden untersucht. Jones et al.<sup>[115]</sup> haben die reversible Vernetzung zwischen Anthracenen und Maleimiden nachgewiesen. Jedoch tritt eine Vernetzung der Gruppen erst bei 250°C auf. Bei diesen Temperaturen ist anzunehmen, dass es neben der Regenerationsreaktion der vernetzten Gruppen auch zu thermischen Abbaureaktionen im Polymer kommt.<sup>[108,116,117]</sup>

Eine besondere Form der Cycloaddition ist die photoinduzierte Dimerisierung mit UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge und deren Spaltung mit UV-Licht niedrigerer Wellenlänge. Gerade UV-induzierte reversible Polymersysteme sind reizvoll in der Anwendung als heilbare Werkstoffe, da die Verwendung von Licht einerseits ortsaufgelöst, sauber, billig und schnell verfügbar ist. Deutlich von Nachteil ist jedoch die Beschränkung auf optisch transparente Materialien sowie die limitierte Schichtdicke. Viele Verbindungen, die Olefine enthalten, können eine photoinduzierte [2+2] Cycloaddition eingehen. Über eine erneute Belichtung

mit kürzeren Wellenlängen können die gebildeten Bindungen wieder in die anfänglichen Verbindungen gespalten werden. Sehr viele Forschungsgruppen untersuchten photoinduzierte Cycloadditionen von Derivaten mit Zimtsäure, Coumarin, Anthracen, Maleimid und Butadien, um nur einige zu nennen.<sup>[116]</sup>

Erste Berichte über die wohl bekannteste [2+2] Cycloaddition von kristalliner Zimtsäure durch UV-Licht wurden von Stobbe<sup>[118]</sup> 1919 veröffentlicht. Chung et al. haben 2004 ihre Studien mit reversibel vernetzenden polymeren Systemen über Zimtsäuregruppen veröffentlicht. Es wurde angenommen, dass durch mechanischen Bruch vorzugsweise die durch die Cycloaddition gebildeten Cyclobutanbindungen brechen. UV-Belichtung mit einer Wellenlänge über 310 nm führt zur erneuten Bildung dieser Cyclobutanbindungen. Für dieses Material wurden Heilungseffizienzen von 14 % für photochemisches und 26 % im Fall von thermisch induziertem Heilen nachgewiesen.<sup>[29]</sup>

Coursan et al. berichteten von einem Anthracenterminiertem Polystyrol. Durch Belichtung mit UV-Licht bei 366 nm kommt es zur Dimerisierung dieser Gruppen, welche bei einer Wellenlänge von 280 nm wieder gespalten wurden. Die Gruppe wies diesen reversiblen Prozess für 10 Zyklen ohne detektierten Abbau des Polymers nach.<sup>[119]</sup>

Die Möglichkeiten für intrinsisch heilbare Polymere ist ein stark wachsendes Gebiet. In Anlehnung an die reversibel vernetzenden Methoden sind die Vorteile sehr klar: ein wiederholtes Heilen von Rissen gleicher Versagensstellen ist nachgewiesen, durch die Photoreaktion stellt sich der Heilungsprozess als konzeptionell einfach dar und schließlich bestehen die Systeme aus einem polymeren Matrixmaterial, wodurch Homogenität gewährleistet ist. Es zeigen sich aber auch einige Nachteile, wie z.B. die Notwendigkeit eines externen Stimulus für eine Heilung. Die funktionellen Monomere und Polymere sind kommerziell und großtechnisch (noch) nicht verfügbar und sehr teuer. <sup>[108,116]</sup>

### 1.4.2 Beurteilung der Selbstheilungseffizienz

Das Ziel von selbstheilenden Materialien ist es, eine Balance zwischen dem Grad der Heilung und dem Grad des Schadens zu erreichen, damit ein Gleichgewicht in den Materialeigenschaften gegeben ist. Das Schadensausmaß ist materialabhängig und wird maßgeblich von Spannungsamplituden, zyklischen Frequenzen, Dehnungen, Steifigkeit, Schadensanfälligkeit, usw. beeinflusst. Das Ausmaß der Heilung kann durch die Adaption der Konzentrationen der reagierenden Substanzen (z.B. Katalysatoren), Temperaturregulation, Mobilität und Transport der Reaktanden angepasst und verändert werden.<sup>[97]</sup>

Ausschlaggebend in der Beurteilung der Selbstheilung (Heilungseffizienz) sind meist mechanische Kennwerte oder materialspezifische Eigenschaften, wie z.B. Bruchzähigkeit, Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Oberflächenrauigkeit oder auch das Molekulargewicht. Die Heilungseffizienz ist stark vom jeweiligen Polymer und deren Eigenschaften abhängig und kann dementsprechend stark schwanken. Wool und O'Connor<sup>[120]</sup> schlugen eine Methode zur Beschreibung des Ausmaßes der Selbstheilung vor. Dieser Ansatz wurde weiterentwickelt und bildet eine Basis für eine Methode dar, um die Heilungseffizienz zu vergleichen und für unterschiedliche Polymere anzuwenden. Allgemein wird die Heilungseffizienz als Verhältnis der Veränderungen in den Materialeigenschaften definiert.<sup>[97,121]</sup>

### III ALLGEMEINER EXPERIMENTELLER TEIL

## 2 VERWENDETE MATERIALIEN, CHEMIKALIEN, GERÄTE UND APPARATUREN

### 2.1 MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN

In nachfolgender Tabelle sind die in vorliegender Arbeit verwendeten Materialien und Substanzen angeführt.

Tabelle III.1: Übersicht der verwendeten Substanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit
(±) <i>endo,exo</i> - Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonyl dichlorid	Sigma Aldrich	97 %
(2-Nitro-1,4-phenylen)dimethanol	TCI Europe	≥ 95 %
1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro-(3-phenyl-1H-inden-1-yliden)(pyridyl)ruthenium(II) (Umicore M31)	Umicore AG & Co. KG	99,95 %
3-Aminopropyltrimethoxysilan (GENIOSIL GF 96)	Wacker AG	n.a.
3-Butensäure	Sigma Aldrich	97 %
3-Chlorperbenzoesäure	Sigma Aldrich	≤ 77 %
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (GENIOSIL GF 31)	Wacker AG	n.a.

### III Allgemeiner experimenteller Teil

---

Substanz	Hersteller	Reinheit
4-Dimethylaminopyridin	Fluka	≥ 99 %
9-Anthraldehyd	Sigma Aldrich	97 %
Acetonitril	Roth	≥ 99,5 %
Ammoniaklösung	Roth	30 %
Bisphenol A Diglycidylether	Sigma Aldrich	n.a.
Bisphenol A Diglycidylether (MY 790)	Huntsman	n.a.
Chloroform	Roth	≥ 99 %
Cyclohexan	Roth	≥ 99,5 %
Di(ethylenglycol)monoethylether	Sigma Aldrich	≥ 99 %
Dichloromethan	Roth	≥ 99 %
Diethylether	Roth	≥ 99,5 %
Ethanol	Roth	≥ 99,8 %
Ethylacetat	Roth	≥ 99,5 %
Ethylvinylether	Fluka	≥ 98 %
Glycidyl 2-methylphenyl ether	Sigma Aldrich	90 %
Hexahydro-4- methylphthalsäureanhydrid ( <i>trans</i> und <i>cis</i> )	Sigma Aldrich	96 %
Kaliumhydroxid	Roth	≥85 %
N,N-Dimethylbenzylamin	Sigma Aldrich	≥99 %
Natriumhydrogencarbonat	Roth	≥99 %
N-Hydroxynaphthalimidtriflat	Sigma Aldrich	≥99 %

---

### III Allgemeiner experimenteller Teil

---

Substanz	Hersteller	Reinheit
Pyridin	Sigma Aldrich	99.8 %
Schwefelsäure	Roth	96 %
Tetrahydrofuran	Roth	≥ 99,5 %
Toluol	Roth	≥ 99,5 %
Trimethylsulfoniumiodid	Sigma Aldrich	98 %
Wasserstoffperoxid	VWR	30 %

## 2.2 GERÄTE UND APPARATUREN

Nachfolgend werden alle verwendeten Geräte und Apparaturen aufgelistet und in einer Kurzbeschreibung erklärt.

Tabelle III.2: Auflistung der Geräte und Kurzbeschreibung

<b>Konfokalmikroskopie</b>	MPR 1080, <i>Fries Research &amp; Technology GmbH</i>	Das Konfokalmikroskop von FRT dient als Messgerät und gibt Informationen über die Topographie, Struktur, Stufenhöhe, Rauheit, Verschleiß, Schichtdicke und viele andere Parameter der Proben. Das Mikroskop weist eine Auflösung von 10 nm in Höhe und lateral von < 2,5 nm auf. Über die Messrate (in Hz) und die Messgeschwindigkeit des Sensors wird die Qualität der Aufnahme eingestellt. Die Auswertungen und 3-D Darstellung wurden mit der Software Gwyddion 2.31 durchgeführt
<b>Biegeprüfung</b>	Z010, <i>Zwick Roell</i>	Die Biegeprüfungen wurden an der angegebenen Maschine in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 178 durchgeführt.
<b>Coronaaktivierung</b>	TG 3001, <i>Ahlbrandt System</i>	Mit der Steuerungseinheit kann die Intensität der Entladung in Stufen von 5 W zwischen 200 und 800 W eingestellt werden. Ein Schlitten bewegt sich über die Probenoberfläche, wobei die Geschwindigkeit beliebig



---

		eingestellt werden kann. Zwischen Probe und Keramikelektrode ist der Abstand einstellbar, der je nach Probenbeschaffenheit variiert.
<b>Dynamisch mechanische Analyse (DMA)</b>	DMA 8000, <i>Perkin Elmer</i>	Die DMA 8000 wird verwendet um frequenz- und temperaturabhängige mechanische Kennwerte von Kunststoffen zu bestimmen. Die Bestimmungsgrenzen für den Speichermodul liegen bei $10^{-3}$ bis 1010 MPa in einem Frequenzbereich zwischen 0,001 bis 300 Hz. Die maximal aufbringbaren Kräfte liegen zwischen 0,002 und 10 N mit einer Auflösung von 0,002 N. Der mögliche Temperaturbereich liegt zwischen -190 und 400 °C. In dieser Arbeit wurde die 3-Punkt-Biegeanordnung bei Raumtemperatur (isotherm) verwendet.
<b>Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)</b>	DSC 821e, <i>Mettler-Toledo</i>	Die DSC 821e von Mettler-Toledo AG wird zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen verwendet. Die Messungen können in einem Temperaturbereich von -150 bis 700°C mit einer Heizrate von 0,02 - 300 K/min durchgeführt werden.

---

<b>FT-IR Messung</b>	Vertex 70, <i>Bruker Optics</i>	Das VERTEX 70 ist ein voll digitales FT-IR Spektrometer und ausschließlich für die Strukturaufklärung von festen oder flüssigen unbekannt Substanzen und für die quantitative Bestimmung von festen oder flüssigen bekannten Substanzen vorgesehen. Die Messungen können in Transmission und abgeschwächte Totalreflexion (ATR Platinum Diamond) durchgeführt werden. Der verwendete Detektor ist ein DLaTGS. Die standardmäßige spektrale Auflösung beträgt $< 0,4 \text{ cm}^{-1}$ .
----------------------	------------------------------------	--

#### **Gelpermeations- chromatographie**

Die Ermittlung der verschieden gewichteten Molmassen ( $M_w$ ,  $M_n$ ) und Dispersität der Polymere wurde durch Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran mit einer Pumpe von Merck-Hitachi, Modell L6200 Intelligent Pump (Fördervolumen von  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) durchgeführt. Die Vor- und Trennsäulen waren STV-Gel-Trennsäulen der Firma Polymer Standards Service mit einer Partikelgröße von  $5 \mu\text{m}$ . Die Detektion erfolgte mittels eines interferometrischen Differentialrefraktometers der Firma WYATT

		Technology, Modell Optilab DSP.
<b>Laserscanningmikroskopie</b>	VK-X100, <i>Keyence</i>	Das 3D Laserscanningmikroskop VK-X100 von KEYENCE wird zur Untersuchung des Bruchverhaltens der Faserausziehversuche verwendet. Die Gesamtvergrößerung kann zwischen 200 und 16.000 variiert werden. Als Lichtquelle werden ein roter Halbleiterlaser (658 nm) und eine 100 W Halogenlampe verwendet.
<b>Lichtintensitätsmessung</b>	Sola Scope 2000TM, <i>Solatell</i>	Mit dem Spektroradiometer können Intensitätsverteilungen von Lichtquellen in einem spektralen Bereich von 230 bis 470 nm ermittelt und dargestellt werden.
<b>Lichtmikroskopie</b>	BX51, <i>Olympus</i>	Für Durchlichtaufnahmen wurde das optische Mikroskop der Firma Olympus, Modell BX51, verwendet. Die Aufnahmen wurden mittels der montierten Kamera ColorView IIIu und der Software analySIS der Firma Soft Imaging Solutions erstellt.
<b>Mikrolithographische Belichtung</b>	Mask Aligner Microtec MJB4, <i>SUSS</i>	Die Lichtquelle des Mask Aligner ist eine Hg-Xe Lampe mit einer Leistung von 500 W und kann durch konstante Leistungs- oder

		<p>Intensitätsregelung betrieben werden. Eine Verwendung von geeigneten Filtern (Wellenlängenbereiche von 280 bis 350 nm, 240 bis 260 nm oder 240 bis 450 nm) sind gezielte Belichtungen möglich. Es kann eine Auflösung von bis zu 0,5 µm erreicht werden. Die maximale Substratgröße liegt bei 100 x 100 mm.</p>
<b>Kernspinresonanzspektroskopie</b>	<p>Varian 400 MR, <i>Agilent Technologies</i></p>	<p>Das Varian 400 MR Spektrometer ist bei 399,66 MHz und 100,5 MHz in Betrieb. Die Spektren wurden mit Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> referenziert. Relaxationsverzögerung: 10 s; 45° Impuls</p>
<b>Kontaktwinkelmessung</b>	<p>Drop Shaper Analyzer DSA 100, <i>Krüss</i></p>	<p>Die Oberflächenkontaktwinkel werden mit dem Kontaktwinkelmessgerät Krüss DSA 100 gemessen. Die eingesetzten Testflüssigkeiten sind deionisiertes Wasser und Diiodmethan. Die Auswertung der Kontaktwinkel erfolgt nach der Methode von Owens, Wendt und Kaelble.</p>
<b>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</b>	<p>Auriga 60, <i>Zeiss</i></p>	<p>Mit dem Auriga 60 wurden Hochauflösungsbilder mit ESB und InLens Detektor in unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen. Mit dem Auriga 60 wurden EDX Messungen der Proben-</p>

		<p>oberfläche durchgeführt. Die Focused Ion Beam ermöglicht schichtweises Abtragen von Probenmaterial und gibt somit Aufschluss über das Innere von Festkörpern. Die Beschleunigungsspannung betrug 2 kV.</p>
	Ultra Zeiss	<p>55, Mit dem Ultra 55 wurden Hochauflösungsbilder mit Sekundärelektronendetektor in unterschiedlichen Vergrößerungen mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen.</p>
<b>Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS)</b>	K-alpha, Thermo Scientific	<p>Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie stellt eine etablierte, hochempfindliche Oberflächenanalysemethode für verschiedene Festkörperproben dar. Das XPS wurde zur quantitativen und qualitativen Aufklärung der elementaren Zusammensetzung von Oberflächen (Eindringtiefe 1-5 nm) benutzt. Das K-Alpha selbst ist ein vollintegriertes, monochromatisches Röntgenphotoelektronenspektrometer mit variierbarer Größe des Analyse-Spots (30-400 µm).</p>
<b>Rotationsbeschichtung</b>	Photo Resist Spinner 4000,	<p>Die Herstellung dünner, gleichmäßiger Schichten erfolgt mit Rotations-</p>

	<i>Electronic Micro Systems</i>	geschwindigkeiten bis zu 10.000 U min <sup>-1</sup> der gelösten oder dispergierten Substanzen, welche auf den Drehteller fixierte Substrate aufgebracht werden. Die gewünschte Schichtdicke ergibt sich aus Dauer und Geschwindigkeit der Rotation und wird ebenso von der Viskosität der Flüssigkeit beeinflusst.
<b>UV- Vis Spektroskopie</b>	UV-VIS Spektrometer Cary 60, <i>Agilent Technologies</i>	Die Quelle des optischen Zweistrahlensystems ist eine Xenon-Lampe. Der Wellenlängenbereich liegt zwischen 190-1100 nm mit einer Geschwindigkeit bis zu 24.000 nm min <sup>-1</sup> .
<b>UV- Bandbelichtungsanlage</b>	Light Hammer 6, <i>Fusion UV Systems</i>	Die Belichtung erfolgt über eine mikrowellenangeregte, elektrodenlose Lampe mit einer maximalen Leistung von 200 W cm <sup>-1</sup> . Die zu belichtenden Substrate werden mit einem Laborförderband LC6E mit Bandgeschwindigkeiten von 0,1 – 75 m min <sup>-1</sup> transportiert.
<b>UV-Belichtungssystem</b>	Omniculture S1000, <i>Lumen Dynamics</i>	Die 100 W UV spotcure-Lampe erreicht eine spektrale Leistungsdichte von bis zu 18 W cm <sup>-2</sup> . Die Intensität der Belichtung kann mit 1%- Schritten ein-

---

		gestellt werden.
	Modell GPH212T5L, <i>Heraeus Noblelight</i>	Die verwendete Hg- Niederdruckdampflampe von Heraeus Noblelight, Modell GPH212T5L, mit einer Leistung von 10 W emittiert monochromatische ultra- violette Strahlung einer Wellenlänge von 254 nm.
<b>Zeta-Potentialmessung</b>	SurPASS, <i>Anton Paar</i>	Das elektrokinetische Analysegerät ermöglicht die vollautomatische Bestimmung des Zeta- potentials an Festkörper- oberflächen.

---

### 3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG ANTHRACEN-ENTHALTENDER MONOMERE UND POLYMERE

#### 3.1 SYNTHESE ANTHRACEN-ENTHALTENDER NORBORNEN-MONOMERE UND POLYMERISATION DURCH ROMP

Für die Herstellung unterschiedlicher UV-reaktiver Norbornenpolymere wurden zwei Monomere mit Anthracenseitengruppen synthetisiert. Die für Synthesen und Untersuchungen verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung und Aufarbeitung verwendet. Alle Synthesen und Experimente wurden unter inerter Atmosphäre mittels Schlenck-Technik oder in einer Glovebox durchgeführt.

##### 3.1.1 Steglich-Veresterung zu nor-mono-1

Endo, exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonsäure, bis(anthracen-9-ylmethyl) ester (nor-mono-1) wurde über eine Steglich-Veresterung ausgehend von (9-Anthracenyl)methanol und Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonyl dichlorid hergestellt.

Zu einer Lösung von Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonyl dichlorid (0,372 mL; 2,3 mmol) und Pyridin (0,405 mL; 5 mmol) in Dichlormethan wurde (9-Anthracenyl)methanol (1,05 g; 5 mmol) unter Rühren zugetropft und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt.

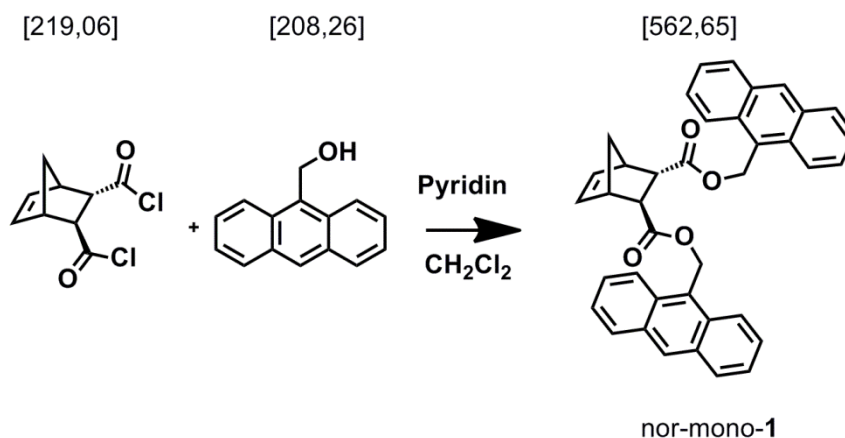


Abbildung III.1: Synthese von Endo, exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonsäure, bis(anthracen-9-ylmethyl) ester (nor-mono-1)



Die Reaktionsmischung wurde dann gefiltert um das während der Reaktion entstandene Pyridinsalz zu entfernen und mit Dichlormethan erneut extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit 20 mL 5%-iger Salzsäurelösung gewaschen, um das überschüssige Pyridin zu entfernen, dreimal mit 20 mL gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter Vakuum abgezogen und eine anschließende Säulenchromatographie mit Cyclohexan und Ethylacetat (20:1) diente zur Auftrennung des Produktgemisches und zur Reinigung des Produkts. Der Reaktionsansatz lieferte eine Ausbeute von 87% eines weißen Feststoffs.

**FT-IR Daten** ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2854, 1722, 1448, 1305, 1262, 1161, 1111, 985, 889, 739.

**NMR Daten**  $^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ , 400 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,51 (d, 2H an<sup>10</sup>), 8,26 (vt, 4H an<sup>1,8</sup>), 8,03 (d, 2H an<sup>5</sup>), 7,50 (m, 8H an<sup>2,3,6,7</sup>), 6,20-6,00 (m, 5H, O-CH<sub>2</sub>, nb<sup>6</sup>), 5,83 (m, 1H, nb<sup>5</sup>), 3,47 (t, 1H nb<sup>3</sup>), 3,11 (s, 1H, nb<sup>4</sup>), 3,01 (s, 1H, nb<sup>1</sup>), 2,77 (dd, 1H, nb<sup>2</sup>), 1,54, 1,32 (d, 2H, nb<sup>7</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\delta$ , 125 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 174,5, 173,3 (2C, C=O), 137,63, 134,94 (2C, nb<sup>5,6</sup>), 131,35 (1C, an<sup>9</sup>), 131,03, 130,98 (2C, an<sup>8a,9a</sup>), 129,18 (2C, an<sup>4a,4b</sup>), 129,07 (2C, an<sup>4,5</sup>), 126,62 (1C, an<sup>10</sup>), 126,54 (2C, an<sup>2,7</sup>), 125,09 (2C, an<sup>3,6</sup>), 123,92, 123,87 (2C, an<sup>1,8</sup>), 59,44, 59,13 (2C, O-CH<sub>2</sub>), 47,91 (1C, nb<sup>1,3</sup>), 47,28 (1C, nb<sup>7</sup>), 47,23 (1C, nb<sup>2</sup>), 45,86 (1C, nb<sup>4</sup>).

#### 3.1.2 Steglich-Veresterung zu nor-mono-2

Endo, exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure, bis[2-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester (nor-mono-2) wurde wie von Bauer und

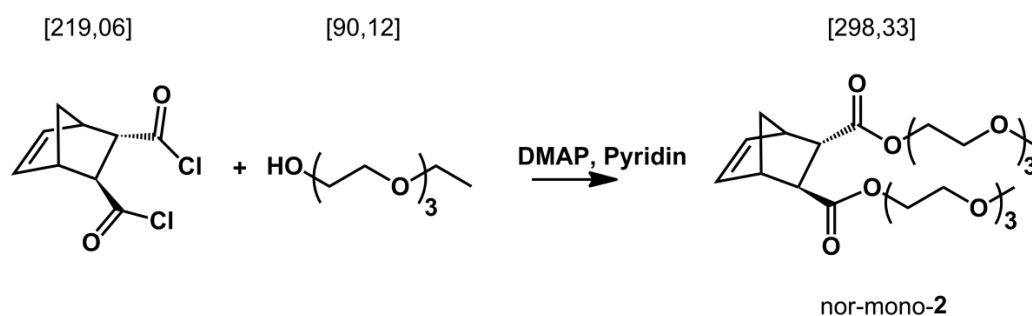


Abbildung III.2: Synthese von Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en- 2,3-dicarbonsäure, bis[2-[2-(2-ethoxyethoxy) ethoxy]ethyl] ester (nor-mono-2)

Slugovc berichtet synthetisiert.<sup>[122]</sup>

Zu einer Lösung von Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonyl dichlorid (0,75 mL; 4,56 mmol) und Pyridin (0,405 mL; 5 mmol) in Dichlormethan wurde Di(ethylenglycol)monoethylether (1,37 mL, 10,0 mmol) and 4-Dimethylaminopyridin (0,0278 g, 0,23 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und unter Rühren wurde Pyridin (0,93 mL; 11,4 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktion wurde anschließend für 24 h bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt und mittels DC (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1; Detektion UV/Vis, 2%-ige KMnO<sub>4</sub> Lösung) überwacht. Die Reaktionsmischung wurde dann gefiltert, um das während der Reaktion entstandene Pyridinsalz zu entfernen, und mit Dichlormethan erneut extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit 20 mL 5%-iger Salzsäurelösung, um das überschüssige Pyridin zu entfernen, dreimal mit 20 mL gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter Vakuum abgezogen und eine anschließende Säulenchromatographie mit Cyclohexan und Ethylacetat (1:2) diente zur Auftrennung des Produktgemisches und Reinigung des Produkts. Der Reaktionsansatz lieferte eine Ausbeute von 70% einer farblosen viskosen Flüssigkeit.

**NMR Daten** <sup>1</sup>H-NMR: (δ, 400 MHz, 20°C, CDCl<sub>3</sub>): 6,26 (m, 1H, nb<sup>6</sup>), 6,08 (m, 1H, nb<sup>5</sup>), 4,33-4,10 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 3,71–3,51 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 3,43 (t, 1H, nb<sup>3</sup>), 3,28 (bs, 1H, nb<sup>4</sup>), 3,14 (bs, 1H, nb<sup>1</sup>), 2,73 (dd, 1H, nb<sup>2</sup>), 1,61, 1,44 (d, 2H, nb<sup>7a,b</sup>), 1,21 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (δ, 125 MHz, 20°C, CDCl<sub>3</sub>): 174,3, 173,2 (2C, C=O), 137,5, 135,1 (2C, nb<sup>5,6</sup>), 70,6, 69,8, 69,1 (10C, CH<sub>2</sub>), 66,7 (2C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 63,9, 63,6 (2C, COOCH<sub>2</sub>), 47,9 (1C, nb<sup>3</sup>), 47,7 (1C, nb<sup>1</sup>), 47,2 (1C, nb<sup>7</sup>), 47,1 (1C, nb<sup>2</sup>), 45,8 (1C, nb<sup>4</sup>), 15,1 (2C, CH<sub>3</sub>).

#### 3.1.3 Polymerisation von nor-mono-1 und nor-mono-2 durch ROMP

Für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) wurde der auf Imidazol basierenden Katalysator Hoveyda der dritten Generation [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro-(3-phenyl-1H-inden-1-yliden) (pyridyl)ruthenium(II) (Umicore M31) von Umicore AG & Co. KG verwendet.

## 3.1.3.1 Polymerisation via ROMP von nor-mono-1 zu poly-nor-1

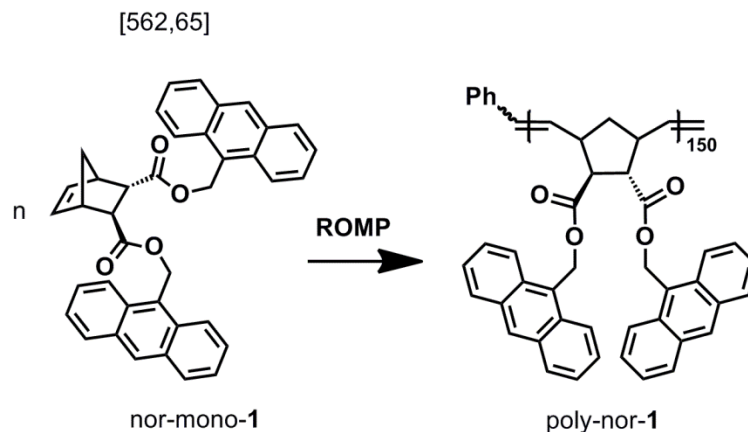


Abbildung III.3: Ringöffnende Polymerisation zu poly-nor-1

Zu einer Lösung von Endo, exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonsäure, bis(anthracen-9-ylmethyl) ester (nor-mono-1) (22 mg; 0,355 mol/L) in destilliertem Dichlormethan wurde der in 1 mL destilliertem Dichlormethan vorgelöste Katalysator Umicore M31 (1,78 mg; 2,38  $\mu$ mol) zugegeben und für 12 h bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das molare Verhältnis von Monomer zu Katalysator betrug 200:1. Der Mechanismus ist in Abbildung III.3 dargestellt. Die Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1; Detektion UV/Vis). Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion mit 0,1 mL Ethylvinylether abgestoppt. Das Polymer wurde anschließend in 200 mL kaltem Methanol gefällt. Der weiße Niederschlag wurde gefiltert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 127 mg (64 % der theoretischen Ausbeute) eines weißen Feststoffs.

**FT-IR Daten** ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3110-2928, 1724, 1635, 1528, 1450, 1384, 1259, 1159, 1059, 975.

**NMR Daten**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 400 MHz, 20°C,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.4 -6.8 (18H, ph); 6.1-4.1 (2H, (CH=CH) + 4H, (O-CH<sub>2</sub>-ph)); 3.4-2.3 (4H, nb<sup>1,2,3,5</sup>); 1.9-1.3 (2H, nb<sup>4</sup>) ppm.

**Polydispersität  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (PDI)** 1.1

**Gelpermationschromatographie** ( $\text{CHCl}_3$ )  $M_n = 37800 \text{ g mol}^{-1}$ ;  
 $M_w = 41600 \text{ g mol}^{-1}$

**Glasübergang  $T_g$  140°C**

3.1.3.2 *Polymerisation via ROMP von nor-mono-1 und nor-mono-2 zu poly-nor-(1-co-2)*

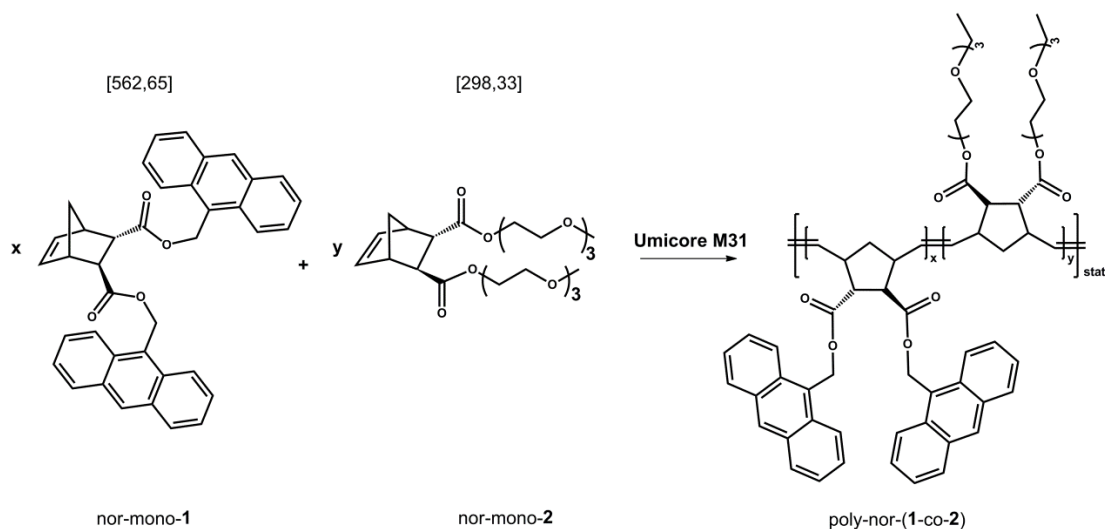


Abbildung III.4: Ringöffnende Polymerisation zu poly-nor-(1-co-2)

Der in 2 mL Dichlormethan vorgelöste Katalysator Umicore M31 (1.1 mg; 1.47  $\mu\text{mol}$ ) wurde zu einer Lösung von nor-mono-1 (64,9 g; 0,11 mmol) und nor-mono-2 (58,3 mg; 0,11 mmol) in 3 mL destilliertem Dichlormethan zugegeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 0,1 mL Ethylvinylether abgestoppt. Das Polymer wurde in 200 mL kaltem Methanol gefällt, der weiße Niederschlag gefiltert und im Vakuum getrocknet. Der Reaktionsansatz lieferte eine Ausbeute von 90 mg (73% der theoretischen Ausbeute) eines gelblich-weißen Feststoffs.

**FT-IR Daten** ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2871, 1728, 1510, 1453, 1389, 1258, 1112, 965.

**NMR Daten** ( $\delta$ , 400 MHz, 20°C,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.6-6.6 (18H, ph); 6.3-4.8 (4H, CH=CH) (4H, O- $\text{CH}_2$ -ph); 4.4-3.3(24H,  $\text{CH}_2$ ); 3.3-3.5 (4H, nb<sup>1,2,3,5</sup>); 2.2-1.5 (4H, nb<sup>4</sup>); 1.4-1 (3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

Copolymerzusammensetzung: 55 mol% nor-mono-1 und 45 mol% nor-mono-2 (abgeschätzt aus den NMR Spektren)

## Polydispersität $\bar{D}$ (PDI) 1,2

**Gelpermationschromatographie** ( $\text{CHCl}_3$ )  $M_n = 61.800 \text{ g/mol}$ ;  
 $M_w = 76.400 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Glasübergang  $T_g$**  (2. Heizlauf,  $10^\circ\text{C}$ )  $23^\circ\text{C}$

### 3.1.4 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte

$^1\text{H}$  NMR und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren wurden mit einem Varian 400-NMR Spektrometer (betrieben bei 399,66 MHz und 100,5 MHz) aufgenommen und auf  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  referenziert. Eine Relaxationsverzögerung von 10 s und  $45^\circ$  Impulse wurden für die Datenerfassung des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums verwendet.

Für die Substanzcharakterisierung mittels UV-Vis und FT-IR Messungen wurden dünnen Schichten der Substanzen hergestellt. Hierfür wurden die Substanzen in Tetrahydrofuran (Konzentration  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ) gelöst und durch spin cast-Verfahren (Rotationsbeschichtung) bei  $2.000 \text{ U min}^{-1}$  für 30 s auf  $\text{CaF}_2$  Substrate aufgebracht. Die Dicke, der durch dieses Verfahren hergestellten Filme, liegt im Bereich von 150-200 nm.

UV-Vis Messungen wurden mit dem UV-Vis Spektrophotometer Varian Cary-50 aufgenommen. Die Spektren wurden in Absorption erfasst. FT-IR Messungen wurden mit dem Vertex 70 von Bruker Optics im Transmissionsmodus durchgeführt. Die Spektren wurden über 16 Scans gemittelt und die Auflösung betrug  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) wurden Zahlenmittel und Gewichtsmittel ( $M_n$  und  $M_w$ ) der Molekulargewichte und die Polydispersität  $\bar{D}$  der Polymere bestimmt. Die Polymere wurden in THF gelöst und mit einer Merck Hitachi L6000 Pumpe durch Trennsäulen mit modifiziertem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk von Polymer Standards Service (8 x 300 mm STV  $5 \mu\text{m}$  Partikelgröße; 106, 104 und  $103 \text{ \AA}$ ) gepumpt. Als Detektoren kam eine Kombination eines Brechungsindex- und Viskositätsdetektors von Viscotec zum Einsatz. Für die Kalibration wurden Polystyrol-Standards von Polymer Standard Service (PSS) verwendet.

Zur Bestimmung der thermisch-mechanischen Zustandsbereiche der Polymere wurde die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) mit einem Pyris Diamond von Perkin Elmer unter Stickstofffluss von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  und einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$  durchgeführt. Das DSC Programm wurde auf zwei Heizzyklen programmiert. Der Glasübergang wurde im zweiten Heizzyklus als Temperatur des Mittenpunkts der Wendetangente projiziert auf die Messkurve bestimmt.

## 3.2 VERFAHREN ZUR UNTERSUCHUNG DER REVERSIBLEN VERNETZUNGSPROZESSE IN FUNKTIONELLEN ROMP-POLYMEREN

### 3.2.1 Herstellung dünner Polymerschichten

Für die Untersuchung der reversiblen Prozesse der Anthracengruppen als sensitive Seitenketten der funktionellen Norbornenpolymere wurden dünne Schichten auf  $\text{CaF}_2$  Substrate mit dem Rotationbeschichtungsverfahren hergestellt. Die Polymere poly-nor-1 und poly-nor-(1-co-2) wurden in Lösung gebracht ( $10 \text{ mg}$  in  $1 \text{ mL THF}$ ) und auf das am Drehteller fixierte Substrat aufgebracht. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug  $2.000 \text{ U min}^{-1}$  für  $30 \text{ s}$ . Es konnten homogene, transparente Schichten mit einer hohen optischen Qualität mit Schichtdicken zwischen  $150\text{-}200 \text{ nm}$  hergestellt werden.

### 3.2.2 Reversible $[4\pi s+4\pi s]$ Photocycloaddition von Anthracenseitengruppen in funktionellen Polynorbonenen

Die photoinduzierte Dimerisierung der Anthracenseitengruppen (Abbildung III.5) erfolgte über Belichtung mit der Mitteldruck-Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 unter Ausschluss der Wellenlängen unter  $300 \text{ nm}$  (Glasfilter) und unter Stickstoffatmosphäre um die Bildung von Endoperoxiden zu vermeiden. Die Lichtintensität (Leistungsdichte  $P$ ; in  $\mu\text{W cm}^{-2}$ ) auf der Probenoberfläche wurde mit einem

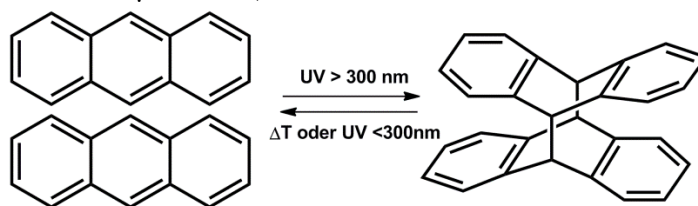


Abbildung III.5: Reversible  $[4\pi s+4\pi s]$  Photocycloaddition von Anthracenen

Spektroradiometer (Solatell, Sola Scope 2000™, spektraler Bereich von 230 bis 470 nm) bestimmt. Die Belichtung wurde mit einer Leistungsdichte von  $64 \mu\text{W cm}^{-2}$  für einen Wellenbereich von 300 bis 450 nm durchgeführt.

Die Spaltung der gebildeten Dimere kann durch Belichtung mit UV-Licht mit Wellenlängen unter 300 nm oder durch hohe Temperaturen ( $T > \text{Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur}$ ) induziert werden.<sup>[123–125]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden die Polymerschichten mit der Hg-Niederdruckdampfampe Heraeus Noblelight, Modell GPH212T5L, mit einer Wellenlänge von 254 nm für 2 Minuten ( $E = 21 \text{ mJ cm}^{-2}$ , Leistungsdichte  $176 \mu\text{W cm}^{-2}$ ) unter Stickstoffatmosphäre belichtet. Die Spaltungsreaktion wurde ebenso mittels Temperschnitt getestet. Dazu wurden die dünnen Polymerschichten auf  $\text{CaF}_2$  Substraten nach dem Dimerisierungsschritt für 90 min bei  $140^\circ\text{C}$  unter Vakuum gelagert.

Die photochemische Dimerisierung und thermische Spaltung der Anthracengruppen in dünnen Polymerschichten kann qualitativ und quantitativ über UV-Vis Spektroskopie verfolgt werden. Die Anthracene zeigen charakteristische Absorptionsmaxima zwischen 300 und 420 nm, die durch die Dimerisierungsreaktion abnehmen. Durch die anschließenden Spaltungsprozesse bei hohen Temperaturen kommt es wieder zu einer Zunahme dieser Peaks. Die Kinetiken und Reversibilitäten der  $[4\pi s+4\pi s]$  Photocycloaddition wurden auf Basis dieser Ab- und Zunahme der UV-Vis-Absorptionsbanden zwischen 300 und 420 nm berechnet.

#### 3.2.3 Ermittlung des Sol-Gel-Anteils vernetzter funktioneller Polynorbonene mit Anthracenseitengruppen

$$\text{Gelanteil} = \frac{h_{\text{Peak,nach Entwickeln}}}{h_{\text{Peak,vor Entwickeln}}} * 100\% \quad (\text{VI})$$

Die Ermittlung des Gel-Anteils der vernetzten Schichten erfolgte über die Auswertung der C=O Streckschwingung bei  $1732 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Belichtung der Schichten kommt es zur Vernetzung und somit wird der Polymerfilm unlöslich. Nach der Belichtung wurden die Substrate für 15 min in  $\text{CHCl}_2$  entwickelt und die Solanteile des Films herausgelöst. Zur Berechnung des Gel-Anteils wurde die Peakhöhe der C=O Streckschwingung vor und nach dem Belichtungsschritt ins Verhältnis gesetzt (Gleichung (VI)).

### 3.2.4 Herstellung von mikrolithographischen Strukturen und eines Negativresists von poly-nor-(1-co-2)

Um die Anwendung der Photodimerisierung von Anthracenen als Negativresist (siehe Abbildung III.6) nachzuweisen wurden dünne Filme von poly-nor-(1-co-2) photostrukturiert und anschließend im geeigneten Lösemittel entwickelt.

Die Polymerschichten wurden mit einem Mask Aligner Microtec MJB4 (SUSS), ausgestattet mit einer Hg-Xe Lampe (Leistung 500 W, Filter 280 bis 350 nm), belichtet. Mit einer Belichtungsdauer von 2 s wurden Strukturen in den Polymerfilm über eine Quarz-Chrom Kontaktmaske eingebracht. Durch die Belichtung kommt es über die  $[4\pi s+4\pi s]$  Photocycloaddition der Anthracengruppen zu einer Vernetzung des Polymers und diese Bereiche werden unlöslich.

Anschließend wurden die unbelichteten Bereiche in einem Entwicklungsschritt mit  $\text{CHCl}_2$  weggelöst. Die unlöslichen Bereiche wurden mit dem optischen Mikroskop abgebildet.

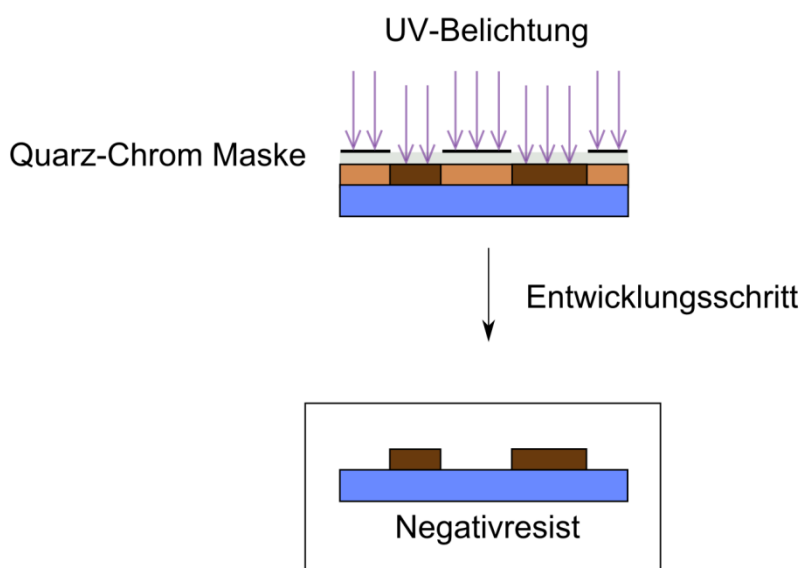


Abbildung III.6: Schematische Funktion eines Negativresists



### 3.3 SYNTHESE ANTHRACEN-ENTHALTENDER EPOXY-MONOMERE UND HÄRTUNG MIT SÄUREANHYDRIDEN

#### 3.3.1 Corey-Chaykovsky-Epoxidierung von 9-Anthraldehyd zu EpoxyPAK

2-(Anthracen-9-yl)oxiran (EpoxyPAK) wurde nach der von C. Ebner et al. veröffentlichten Vorschrift synthetisiert.<sup>[126]</sup>

Eine Lösung von 9-Anthraldehyd (1,03 g; 5 mmol), Trimethylsulfoniumiodid (1,22 g; 6 mmol), KOH (0,56 g; 10 mmol) und deionisiertem Wasser (0,05 g; 2,8 mmol) in Acetonitril (30 mL) wurde bei 60°C für 24 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Produktgemisch mit Diethylether erneut gelöst und über Celite filtriert. Das Gemisch wurde mit deionisiertem Wasser und Natriumhydrogencarbonat (1:1) mehrmals extrahiert, um die bei der Reaktion entstehenden Salze zu entfernen. Das gereinigte Produkt wurde über Natriumsulfat getrocknet und bei 45°C unter reduziertem Druck getrocknet und konnte ohne weiteren Reinigungsschritt verwendet werden. Die Ausbeute des Reaktionansatzes betrug 0,91 g (83% der theoretischen Ausbeute) eines gelblichen Feststoffs.

**FT-IR Daten** (CaF<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3501, 1622, 1444, 1331, 1248, 1106, 925, 888, 731, 499.

**NMR Daten** <sup>1</sup>H-NMR (δ, 400 MHz, 20°C, CDCl<sub>3</sub>): 8,49-8,45 (m, 2H, an<sup>1,10</sup>); 8,03-8,01 (d, 2H, an<sup>4,5</sup>); 7,57-7,47 (m, 4H, an<sup>2,3,6,7</sup>); 4,72 (s, 1H, an-CH-O-); 3,59 u. 3,06 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>).

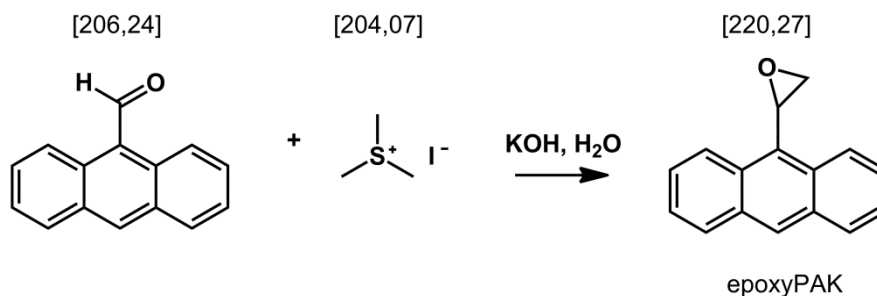


Abbildung III.7: Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)oxiran (EpoxyPAK)

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\delta$ , 125 MHz, 20 °C,  $\text{CDCl}_3$ ): 131,30 (1C, an<sup>9</sup>); 130,41 (1C, an<sup>9a</sup>); 129,05 (2C, an<sup>5,4</sup>); 128,46 (2C, an<sup>4a,10a</sup>); 128,05 (1C, an<sup>10</sup>); 126,25 (2C, an<sup>6,3</sup>); 125,15 (2C, an<sup>7,2</sup>); 124,75 (2C, an<sup>8,1</sup>); 50,31 (1C, an-CH-O); 49,28 (1C, O-CH<sub>2</sub>).

### 3.3.2 Reaktion von EpoxyPAK mit Säureanhydriden (Härtung)

Durch Reaktion von EpoxyPAK mit Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid unter Ausbildung von Estergruppen wurde bei erhöhter Temperatur ein Polymer hergestellt. Im Zuge der thermischen Härtungsreaktion öffnet sich aminkatalysiert das Säureanhydrid unter Bildung von Carbonsäuren, welche über anionische Reaktion den Oxiranring öffnen und sich addieren (siehe Abbildung III.8). Über die freien Anthracene in der Seitengruppe wurde dann die reversible Vernetzung dieses Polymers untersucht.

In Tabelle III.3 sind die einzelnen Komponenten zur Herstellung der Harzmischungen aufgelistet.

Entscheidende Kriterien zum Design der aktiven Polymere sind eine niedrige Glasübergangstemperatur und ein möglichst hohes freies Volumen.<sup>[127]</sup>

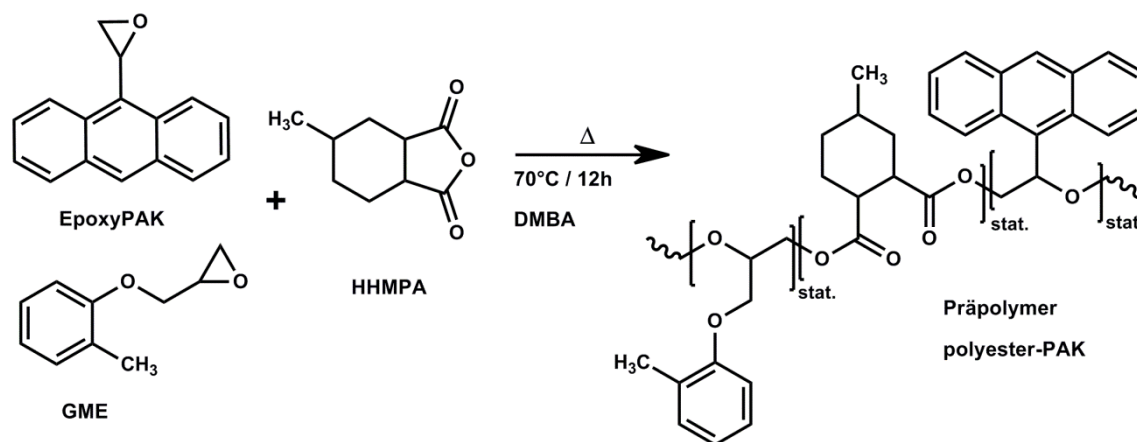
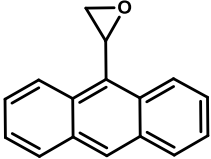
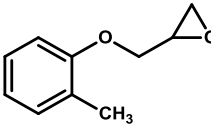
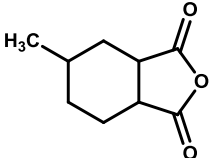
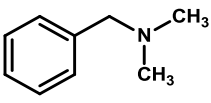


Abbildung III.8: Schematische Darstellung der thermischen Härtung von EpoxyPAK, GME und HHMPA zu polyester-PAK

Tabelle III.3: Komponenten zur Herstellung der Polymere mit epoxyPAK

Komponente	Struktur	Molmasse M
		g mol <sup>-1</sup>
2-(Anthracen-9-yl)oxiran <b>EpoxyPAK</b>	Monomer 1 	220,3
Glycidyl-2-methylphenylether <b>GME</b>	Monomer 2 	164,2
Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid <b>HHMPA</b>	Monomer 3 	168,2
N,N-Dimethylbenzylamin <b>DMBA</b>	Beschleuniger 	15,2

Zur Herstellung der photosensitiven Polymere wurde EpoxyPAK zu unterschiedlichen Anteilen (0, 2, 5, 10 und 100 Gew.-%) in einem niedrig viskosen monofunktionellen Epoxidmonomer (Glycidyl-2-methylphenylether, GME) gelöst, welches bei der Härtung zur Absenkung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) beiträgt. Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid (HHMPA, 1,2 Epoxidequiv.) und *N,N*-Dimethylbenzylamin (DMBA, 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung) wurden zu den Epoxidmonomeren zugegeben und diese Reaktionsmischungen wurden für ein paar Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis eine homogene Mischung vorlag.

**Tabelle III.4: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharz-Formulierungen**

	Epoxymonomere		HHMPA <sup>a</sup>	Beschleuniger DMBA <sup>a</sup>
	EpoxyPAK <sup>a</sup>	GME <sup>a</sup>		
polyester-PAK_2	49	2.240	1.000	3,4
polyester-PAK_5	125	2.370	1.000	3,4
polyester-PAK_10	250	2.270	1.000	3,4
polyester-PAK_100	2.500	0	1.000	3,4

<sup>a</sup> alle Mengenangaben in Gewichtsteilen

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Epoxidharzformulierungen zur Polymerherstellung sind in Tabelle III.4 zusammengefasst. Die Polymere lagen bei Raumtemperatur nach der Härtung bei 70°C im Vakuumofen für 12 h als gelblicher, glasartiger und amorpher Feststoff vor.

#### 3.3.3 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte und Polymere

<sup>1</sup>H NMR und <sup>13</sup>C NMR Spektren wurden mit einem Varian 400-NMR Spektrometer (siehe Details unter 3.1.4) gemessen.

Für die Substanzcharakterisierung mittels UV-Vis und FT-IR Messungen wurden dünnen Schichten der Harzmischungen hergestellt. Hierfür wurden die entsprechenden Mischungen in geringer Menge (ca. 3 µL) zwischen zwei CaF<sub>2</sub> Plättchen aufgebracht.

UV-Vis Messungen wurden mit dem UV-Vis Spektrophotometer Varian Cary-50 aufgenommen. Die Spektren wurden in Absorption erfasst. FT-IR Messungen wurden mit dem Vertex 70 von Bruker Optics im Transmissionsmodus durchgeführt. Die Spektren wurden über 16 Scans gemittelt und die Auflösung betrug 4 cm<sup>-1</sup>.

Die thermisch-mechanischen Zustandsbereiche der Polymere wurden mittels der Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt (vergleiche mit Abschnitt 3.1.4).

### **3.3.4 Untersuchung der Reaktionskinetik der thermischen Härtungsreaktion zur Herstellung der photosensitiven Polymere**

Die thermisch induzierte ringöffnende Reaktion zwischen Epoxidmonomeren und dem Anhydrid wurde mittels FT-IR Spektroskopie (Vertex 70 Spektrometer von Bruker) untersucht. Über 16 Scans wurde ein resultierendes Spektrum mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemittelt. Die Absorptionspeaks wurden mit der OPUS Software berechnet. Für die Untersuchung wurden dünne polymere Schichten (ca.  $3\text{ }\mu\text{L}$  der Reaktionsmischungen aus Tabelle III.4) zwischen zwei  $\text{CaF}_2$  Plättchen aufgebracht und bei  $70^\circ\text{C}$  im Ofen gehärtet. Die Kinetiken dieser Härtung wurden für 13h beobachtet, wobei stündlich ein FT-IR Spektrum zur Analyse aufgenommen wurde.

## **3.4 VERFAHREN ZUR UNTERSUCHUNG DER REVERSIBLEN VERNETZUNGSPROZESSE IN DEN DÜNNEN SCHICHTEN DER FUNKTIONELLEN POLYESTER**

### **3.4.1 Herstellung dünner Polymerschichten**

Zur Untersuchung der Polymerisationskinetik, sowie der reversiblen Vernetzungsprozesse der Anthracengruppen in den Polymeren wurden reaktionsfähige dünne Schichten der Epoxidmischungen auf UV und IR durchlässige Substrate hergestellt. Für die Untersuchungen wurden  $3\text{ }\mu\text{L}$  der Epoxidharzmischung zwischen zwei  $\text{CaF}_2$  aufgebracht. So konnten homogene, transparente Schichten mit einer hohen optischen Qualität hergestellt werden.

### **3.4.2 Reversible $[4\pi s+4\pi s]$ Photocycloaddition von Anthracenseitengruppen in funktionellen Epoxidharzsystemen**

Die experimentellen Untersuchungen zu den Dimerisierungs- und Spaltungsprozessen von Anthracenen wurden analog zu den Untersuchungen der ROMP Polymere (siehe Kapitel 3.2.1) vorgenommen.

Die Dimerisierung der Anthracene in den polymeren Schichten wurde über Belichtung mit der Mitteldruck- Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 unter Ausschluss der Wellenlängen unter  $300\text{ nm}$  (Glasfilter) und unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen, um die Bildung von

Endoperoxiden zu vermeiden. Die Lichtintensität (Leistungsdichte  $P$ ; in  $\mu\text{W cm}^{-2}$ ) auf der Probenoberfläche wurde einem Spektroradiometer (Solatell, Sola Scope 2000™, spektraler Bereich von 230 bis 470 nm) bestimmt. Es wurden bei der Belichtung eine Leistungsdichte von  $64 \mu\text{W cm}^{-2}$  für einen Wellenlängenbereich zwischen 300 und 450 nm gemessen.

Die Spaltungsreaktion der Dimere erfolgte mittels Temperschnitt. Dazu wurden die dünnen Polymerschichten zwischen zwei  $\text{CaF}_2$  Substraten nach dem Dimerisierungsschritt bei  $130^\circ\text{C}$  für 90 min gelagert.

Umsatz und Kinetiken der Dimerisierungs- und Spaltungsreaktionen der Anthracengruppen unter UV-Licht und Temperatur wurden quantitativ mittels UV-Vis Spektroskopie ermittelt und berechnet. Die Vorgehensweise wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 dargelegt.

#### **3.4.3 Untersuchung der Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Polyesternetzwerke und Beurteilung der Selbstheilungseffizienz**

Zur Beurteilung der Änderungen der mechanischen Eigenschaften und der Selbstheilungseffizienz wurden thermo-mechanische Untersuchungen an Polymerproben mit den Dimensionen  $40 \times 10 \times 1$  mm über mehrere Zyklen von UV-Vernetzung und thermischer Spaltung durchgeführt. Die Reaktionsmischungen aus Tabelle III.4 wurden in Aluminiumformen gefüllt und bei  $70^\circ\text{C}$  für 12 h polymerisiert. Da die gehärteten Harzmischungen ein sprödes Materialverhalten in dicken Proben zeigten, wurde als Unterstützung ein mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisiertes Glasvlies vor der Härtung eingebracht und eingebettet. Anschließend wurden die Proben entformt und mittels 3-Punkt-Biegeprüfung mit Dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) und 3-Punkt-Biegeprüfung in einer Zwick Zugprüfmaschine charakterisiert.

Zur Ermittlung der Speichermoduln ( $G_0$ ) wurden DMA Messungen mit dem Perkin Elmer Dynamic Mechanical Analyzer 8000 bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Auslenkungsamplitude von  $20 \mu\text{m}$  im 3-Punkt-Biegemodus durchgeführt. Die Temperatur wurde konstant auf  $23^\circ\text{C}$  gehalten. Die Änderung der Moduln wurde über mehrerer Vernetzungs- und Spaltungszyklen aufgezeichnet.

3-Punkt-Biegeprüfungen wurden mit der Zwick Zugprüfmaschine (Z010) gemäß der Norm nach ISO 178 durchgeführt. Die Einspannlänge der Auflageflächen wurde auf 20 mm fixiert und die Durchbiegung mit einer Auslenkung von  $1 \text{ mm min}^{-1}$  bestimmt.

## 4 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG O-NITROBENZYLESTER-ENTHALTENDER MONOMERE UND DUROMERE

Die für die Synthesen und Untersuchungen verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung und Aufarbeitung verwendet. Alle Synthesen und Experimente werden unter inerter Atmosphäre mittels Schlenk-Technik oder in einer Glovebox durchgeführt.

### 4.1 ZWEISCHRITTSYNTHESE VON (2-NITRO-1,4-PHENYLEN)DIMETHANOL ZU EPOXYNBE

Zur kovalenten Bindung eines UV-spaltbaren Moleküls in Epoxidharzsysteme wurde ein Epoxy-endterminiertes *o*-Nitrobenzylesterderivat synthetisiert.

Das Produkt (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) wurde als Auftragssynthese von der Firma AGLYCON (Grambach, AT) hergestellt. Im ersten Schritt wurde (2-Nitro-1,4-phenylen)dimethanol mit 3-Butensäure verestert. Schließlich wurden die Doppelbindungen des Zwischenprodukts über die Prilezhaev Reaktion epoxidiert.

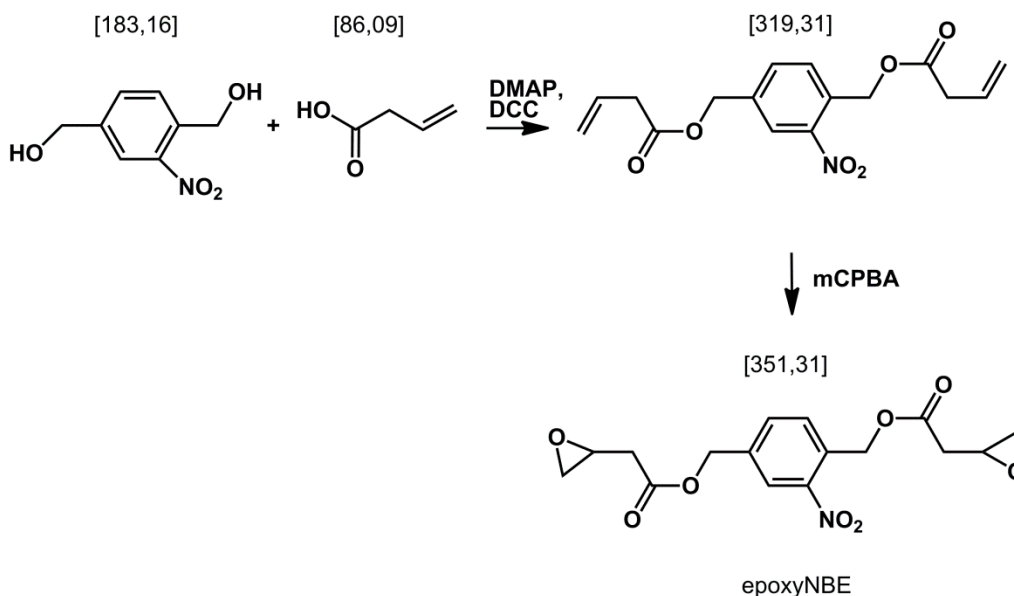


Abbildung III.9: Synthese von (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) (epoxyNBE)



10,8 g (33,8 mmol) des Diolefins wurden in 54 mL DCM gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 36 g (162 mmol, 4,8 Äq) 3-Chlorperbenzoesäure (77%-ig) zugesetzt und mit insgesamt 46 mL DCM versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur insgesamt 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt, nachdem sich ein weißlicher Niederschlag gebildet hat. Jeden zweiten Tag wurden zusätzlich weitere 5 g (22 mmol, 0,65 Äq.) 3-Chlorperbenzoesäure (77%-ig) der Reaktionslösung zugesetzt.

Zur Reinigung des Produkts wurde das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten Bicarbonatlösung und deionisiertem Wasser extrahiert. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter Vakuum entzogen und eine anschließende Säulenchromatographie mit Cyclohexan und Ethylacetat (20:1) diente zur Auftrennung des Produktgemisches und Reinigung des Produkts. Der Reaktionsansatz lieferte eine Ausbeute von 50% einer gelblichen viskosen Flüssigkeit.

**FT-IR Daten** (CaF<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3003, 1735, 1532, 1348, 1324, 1165, 1001, 905, 840, 754.

**NMR Daten** <sup>1</sup>H-NMR: (δ, 400 MHz, 20 °C, CDCl<sub>3</sub>): 8,11 (s, 1H, ph<sup>3</sup>); 7,67-7,61 (m, 2H, ph<sup>5,6</sup>); 5,56 (s, 2H, CH<sub>2</sub><sup>1b</sup>); 5,23 (s, 2H, CH<sub>2</sub><sup>1a</sup>); 3,34-3,27 (m, 2H, CH<sup>4a,4b</sup>); 2,87-2,85 (m, 2H, CH<sup>5a,5b</sup>); 2,74-2,57 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>3a</sup>, CH<sub>2</sub><sup>3b</sup>, CH<sub>2</sub><sup>5a,5b</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: (δ, 125 MHz, 20 °C, CDCl<sub>3</sub>): 131,63 (s, 1C, ph<sup>1</sup>); 147,56 (s, 1C, ph<sup>2</sup>); 124,41 (s, 1C, ph<sup>3</sup>); 137,27 (s, 1C, ph<sup>4</sup>); 133,02 (s, 1C, ph<sup>5</sup>); 129,49 (s, 1C, ph<sup>6</sup>); 63,10 (s, 1C, CH<sub>2</sub><sup>1a</sup>); 169,62 (s, 1C, O=C<sup>2a</sup>-O); 37,86 (s, 1C, CH<sub>2</sub><sup>3a</sup>); 46,62 (s, 1C, CH<sup>4a</sup>); 47,74 (s, 1C, CH<sub>2</sub><sup>5a</sup>); 64,71 (s, 1C, CH<sub>2</sub><sup>1b</sup>); 169,88 (s, 1C, O=C<sup>2b</sup>-O); 37,91 (s, 1C, CH<sub>2</sub><sup>3b</sup>); 46,67 (s, 1C, CH<sup>4b</sup>); 47,78 (s, 1C, CH<sub>2</sub><sup>5b</sup>).

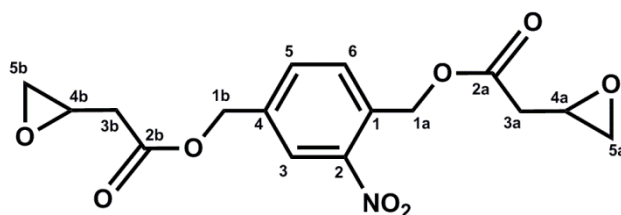


Abbildung III.10: Nomenklatur von (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat

## 4.2 HÄRTUNG DER PHOTSENSITIVEN EPOXIDHARZE MIT SÄUREANHYRIDEN

Mit dem bifunktionellen Epoxidmonomer epoxyNBE wurden mittels thermisch induzierter Ringöffnung Polymere und duromere Netzwerke hergestellt. Durch aminkatalysierter Öffnung der Säureanhydride kommt es zur anionischen Oxiranringöffnung und Addition an die Carbonsäure unter Ausbildung eines Esternetzwerkes (siehe Abbildung III.11). Aufgrund des bifunktionellen Charakters des Monomers 1 wird ein dreidimensionales Netzwerk gebildet.

Zur Herstellung der polymeren Netzwerke mittels thermisch induzierter anionischer Polymerisation wurden unterschiedliche Komponenten ausgewählt und in Tabelle III.5 zusammengefasst.

Zur Herstellung der photoreaktiven Polymere und Duromere wurde EpoxyNBE zu unterschiedlichen Anteilen (5, 10, 20 Mol-%) in einer niedrig viskosen Epoxidkomponente Glycidyl-2-methylphenylether (GME), welche zur Verringerung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) beiträgt, gelöst. Für die optimale Anwendung der Netzwerke mit Stimuli-responsiven Charakter ist ein niedriger  $T_g$  essentiell.<sup>[21,127]</sup>

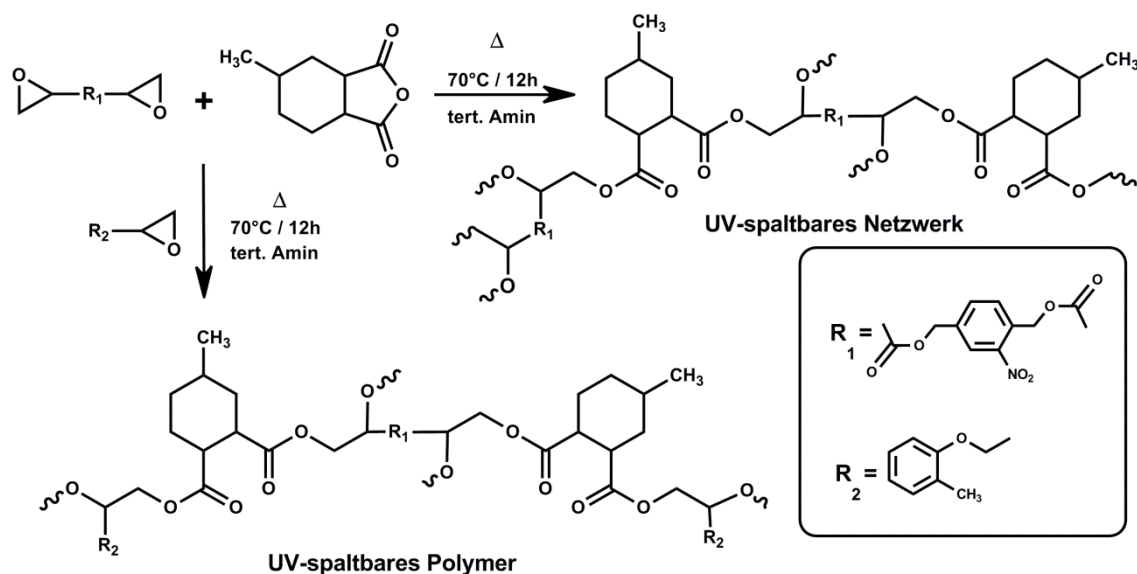
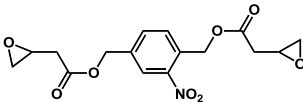
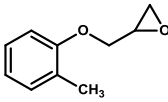
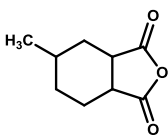
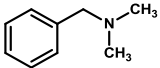


Abbildung III.11: Schematische Darstellung der Reaktion von EpoxyNBE, GME und HHMPA zu polyester-NBE

Tabelle III.5: Komponenten zur Herstellung der Duromere mit epoxyNBE

Komponente	Struktur	Molmasse
		M g mol <sup>-1</sup>
(2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen)bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) <b>EpoxyNBE</b>		351,3
Glycidyl-2-methylphenylether <b>GME</b>		164,2
Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid <b>HHMPA</b>		168,2
N,N-Dimethylbenzylamin <b>DMBA</b>		15,2

Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid (HHMPA, 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung) und *N,N*-Dimethylbenzylamin (DMBA, 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung) wurden zu den Epoxidmonomeren zugegeben und für ein paar Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis eine homogene Mischung vorlag.

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Epoxidharzformulierungen zur Herstellung der Polymernetzwerke sind in Tabelle III.6 zusammengefasst. Die Polymernetzwerke liegen bei Raumtemperatur nach einer Härtung bei 70°C im Vakuumofen für 12 h als gelblicher, glasartiger und amorpher Feststoff vor.

Tabelle III.6: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharz-Formulierungen

	Epoxymonomere <sup>a</sup>	HHMPA <sup>a</sup>	Beschleuniger DMBA <sup>a</sup>
	100		
polyester-NBE_5	(5 Mol-%EpoxyPAK 95 Mol-% GME)	50	0,1
	100		
polyester-NBE_10	(10 Mol-%EpoxyPAK 90 Mol-% GME)	50	0,1
	100		
polyester-NBE_20	(20 Mol-%EpoxyPAK 80 Mol-% GME)	50	0,1

<sup>a</sup> in Gewichtsteilen bezogen auf die Gesamtmischung

### 4.3 UV-INDUZIERTE KATIONISCHE POLYMERISATION MIT PHOTOSÄUREGENERATOREN

Als alternatives Verfahren zur Polymerisation der Epoxidmischungen wurde eine UV-induzierte Reaktion mit Photosäuregeneratoren (engl. Photoacidgenerator, PAG) untersucht.

Hierbei wurden Mischungen nur mit den aktiven Epoxidmonomeren hergestellt. Der nichtionische Photosäuregenerator N-Hydroxynaphthalimidtriflat (NHNT zu 4, 6, 8 Gew.-%) wurde mit kurzwelligem, monochromatischem UV-Licht einer Niederdruckquecksilberdampfampe für 15 min ( $\lambda=254$  nm,  $E=158$  J cm<sup>-2</sup>,  $P=176$   $\mu$ W cm<sup>-2</sup>) angeregt. Die Lichtintensität (Leistungsdichte P; in  $\mu$ W cm<sup>-2</sup>) auf der Probenoberfläche wurde mit dem UV-Radiometer (UV Power Puck, EIT, Inc.) gemessen. Ein nachfolgender Tempersschritt bei 70°C führte zur Ausbildung der polymeren Netzwerke.

Tabelle III.7 zeigt die verwendeten Komponenten zur Herstellung der Netzwerke. Eine Übersicht über die hergestellten polymeren Netzwerke gibt Tabelle III.8.

Tabelle III.7: Komponenten zur UV-induzierten Herstellung der Duromere

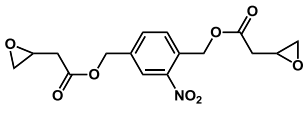
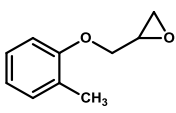
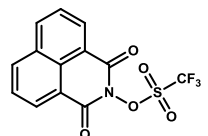
Komponente	Struktur	Molmasse M g mol <sup>-1</sup>
(2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen)bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) <b>EpoxyNBE</b>	Monomer 1 	351,3
Glycidyl-2-methylphenylether <b>GME</b>	Monomer 2 	164,2
N-Hydroxy-naphthalimid triflat <b>NHNT</b>	PAG 	345,2

Tabelle III.8: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharzformulierungen

	Epoxymonomere <sup>a</sup>	PAG <sup>a</sup>
polyether-NBE_10-PAG_4	100 (10 Mol-%EpoxyPAK 90 Mol-% GME)	4
polyether-NBE_10-PAG_6	100 (10 Mol-%EpoxyPAK 90 Mol-% GME)	6
polyether-NBE_10-PAG_8	100 (10 Mol-%EpoxyPAK 90 Mol-% GME)	8

<sup>a</sup> in Gewichtsteilen bezogen auf die Gesamtmischung

#### **4.3.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte und Polymere**

$^1\text{H}$  NMR und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren wurden mit einem Varian 400-NMR Spektrometer aufgenommen (siehe detaillierte Ausführungen in Abschnitt 3.1.4).

Für die Substanzcharakterisierung mittels UV-Vis und FT-IR Messungen wurden dünnen Schichten der Harzmischungen hergestellt. Hierfür wurde analog wie im Abschnitt 3.3.3 beschrieben vorgegangen.

Die thermisch-mechanischen Zustandsbereiche der Polymere wurden durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt (vergleiche dazu Abschnitt 3.1.4).

#### **4.3.2 Untersuchung der Reaktionskinetik bei Herstellung der polymeren Netzwerke**

Die thermisch induzierte ringöffnende anionische Reaktion zwischen Epoxidmonomeren und dem anhydridbasierenden Vernetzer sowie die ringöffnende kationische Polymerisation der Epoxidmonomere wurden mittels FT-IR Spektroskopie (Vertex 70 Spektrometer von Bruker) untersucht. Über 16 Scans wurde ein resultierendes Spektrum mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemittelt. Die normierte Fläche der Absorptionspeaks wurde mit der OPUS Software berechnet. Für die Untersuchung wurden dünne polymere Schichten (ca.  $3\ \mu\text{L}$  der Reaktionsmischungen aus Tabelle III.6 und Tabelle III.8) zwischen zwei  $\text{CaF}_2$  Plättchen aufgebracht und bei  $70^\circ\text{C}$  im Ofen gehärtet. Die Kinetik der Härtung wurde für 13h beobachtet, wobei stündlich ein FT-IR Spektrum zur Analyse aufgenommen worden ist.

## **4.4 CHARAKTERISIERUNG DES UV-INDUZIERTEN SPALTUNGS-PROZESSES VON EPOXYNBE**

### **4.4.1 Herstellung reaktionsfähiger Schichten**

Zur Untersuchung der Härtungskinetik wurden dünne Schichten der Epoxidmischungen auf UV und IR durchlässigen Substraten hergestellt. Für die Untersuchungen wurden 3  $\mu\text{L}$  der jeweiligen Epoxidmischung zwischen zwei  $\text{CaF}_2$  aufgebracht. So konnten homogene, transparente Schichten mit einer hohen optischen Qualität hergestellt werden.

Für die Untersuchung der Spaltungsprozesse der UV-sensitiven Nitrobenzylestergruppen mittels FTIR- und AFM Messungen wurden dünne Schichten auf Silizium-Substraten mit dem Rotationbeschichtungsverfahren hergestellt. Aufgrund der unzureichenden Benetzbarkeit der Harzmischungen auf den Siliziumwafern wurden diese mit Caroscher Säure vorbehandelt und in einer Lösung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 31 von Wacker) in Toluol (100  $\mu\text{L}$  in 20 mL Toluol) für 2 h eingelegt. Anschließend wurden die Substrate mit einer Mischung aus Toluol und Ethanol in veränderlichen Anteilen gespült. Die unterschiedlichen Harzmischungen wurden in Lösung gebracht (10  $\mu\text{L}$  in 1 mL THF) und auf das am Drehteller fixierte Substrat aufgebracht. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug für 30 s  $2.000 \text{ U min}^{-1}$ . Anschließend wurden die Schichten auf den Substraten bei  $70^\circ\text{C}$  im Ofen gehärtet und fixiert. Es wurden homogene, transparente Schichten mit einer hohen optischen Qualität erhalten.

### **4.4.2 UV-induzierte Spaltung der Polymernetzwerke und Charakterisierung der Materialeigenschaften**

Die UV-sensitiven *o*-Nitrobenzylestergruppen in den Polymernetzwerken spalten unter UV-Licht (Photoisomerisierung). Die Spaltungsreaktion wird in dieser Arbeit mit Belichtung durch die Mitteldruck- Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 unter Stickstofffluss durchgeführt.

Die Lichtintensität (Leistungsdichte  $P$ ; in  $\text{mW cm}^{-2}$ ) auf der Probenoberfläche wurde mit dem UV-Radiometer (UV Power Puck, EIT,

Inc.) bestimmt. Es wurde bei der Belichtung eine Leistungsdichte von  $21 \text{ mW cm}^{-2}$  für 250-470 nm (UV-A, UV-B und UV-C) gemessen.

#### 4.4.3 Ermittlung des Sol-Gel-Anteils

Die Berechnung des Sol-Anteils ist für eine erfolgreiche Herstellung eines Positivresists entscheidend, da sie eine gängige Methode zur Ermittlung der Belichtungsdosis darstellt, ab der das Polymer in Lösung geht. Die Ermittlung des Sol-Anteils der UV-spaltbaren Schichten erfolgte über die Auswertung des Gel-Anteils der Schicht durch die Auswertung der charakteristischen C=O Streckschwingung bei  $1732 \text{ cm}^{-1}$  und Umrechnung auf den Sol-Anteil. Nach der Belichtung wurden die Substrate entwickelt und die Sol-Anteile des Films herausgelöst. Zur Berechnung des Sol-Anteils wurde die Peakhöhe der C=O Streckschwingung vor und nach dem Belichtungs- und Entwicklungsschritt ins Verhältnis gesetzt (Gleichung (VII)).

$$\text{Sol - Anteil} = \left(1 - \frac{h_{\text{Peak,nach Entwickeln}}}{h_{\text{Peak,vor Entwickeln}}}\right) * 100\% \quad (\text{VII})$$

Für die Sol-Gel Analyse wurden polymere Schichten von EpoxyNBE mit HHMPA (mol equiv.; 0,1 Gew.-% DMBA) hergestellt, stufenweise belichtet und für 15 min in THF entwickelt.



#### 4.4.4 Herstellung von mikrolithographischen Strukturen und eines Positiv-Resists

Um die Anwendung der UV-Spaltung von *o*-NBE Gruppen für den Einsatz als Positiv-Resist (siehe Abbildung III.12) qualitativ nachzuweisen, wurden dünne Filme von EpoxyNBE mit HHMPA (mol equiv.; 0,1 Gew.-% DMBA) hergestellt, photostrukturiert und anschließend mit einem geeignetem Lösemittel entwickelt.

Für eine orts aufgelöste Belichtung der Polymerschichten kam der Mask Aligner Microtec MJB4 (SUSS) mit einer Hg-Xe Lampe (Leistung 500 W, gesamtes Lampenspektrum) zum Einsatz. Mit einer Belichtungsdauer von 100 s wurden Strukturen in den Polymerfilm über eine Quarz-Chrom Kontaktmaske eingebracht. Durch die Belichtung kommt es zur Spaltung der *o*-Nitrobenzylestergruppen im polymeren Netzwerk und diese Bereiche werden löslich. Anschließend wurden die belichteten Bereiche in einem Entwicklungsschritt mit Chloroform weggelöst. Die unlöslichen Bereiche wurden mit dem optischen Mikroskop, dem Konfokalmikroskop (FRT Messfrequenz 2.000 Hz, Messgeschwindigkeit  $607 \mu\text{m s}^{-1}$ ) und dem Rasterelektronenmikroskop abgebildet.

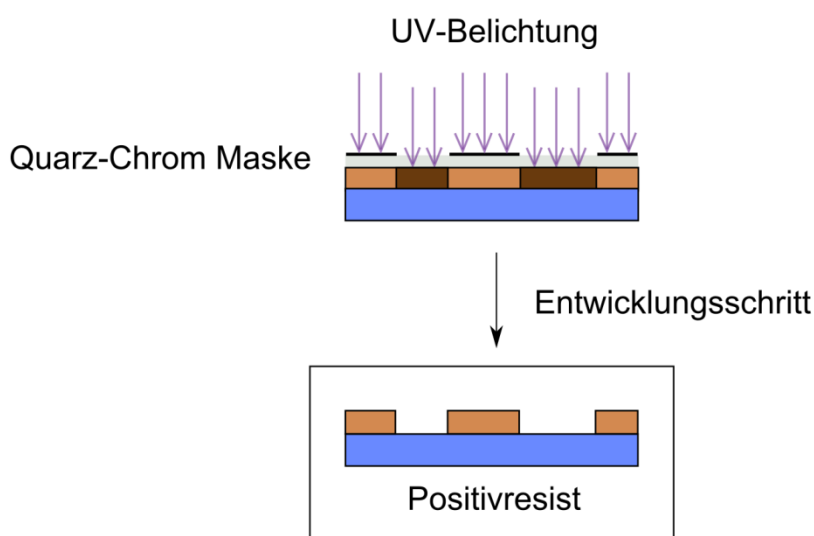


Abbildung III.12: Schematische Funktion eines Positiv-Resists

#### 4.4.5 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von UV-spaltbaren Polymeren

Zur Beurteilung der Änderungen der mechanischen Eigenschaften durch Spaltung der Vernetzungspunkte bzw. der Polymerkette wurden thermo-mechanische Untersuchungen an gehärteten Proben mit den Dimensionen 40x10x1 mm mit in-line Belichtung durch die Mitteldruck-Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 durchgeführt. Die Leistungsdichte betrug  $96,4 \text{ mW cm}^{-2}$  für einen Wellenlängenbereich zwischen 250 und 470 nm (UV Power Puck, EIT, Inc. im UV-A, UV-B und UV-C).

Die Reaktionsmischungen aus Tabelle III.6 wurden in Aluminiumformen gefüllt und bei  $70^\circ\text{C}$  für 12 h gehärtet. Da die gehärteten Harzproben ein ausgeprägt sprödes Materialverhalten in hohen Schichtdicken (1-2mm) zeigten, wurde als mechanische Unterstützung ein mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisiertes Deckglas mit einer Dicke von 0,1 mm vor der Härtung eingebracht und eingebettet. Anschließend wurden die Proben entformt und mit dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) mit dem Perkin Elmer Dynamic Mechanical Analyzer 8000 bemessen. Die Änderung des Speichermoduls ( $G_0$ ) wurde im 3-Punkt-Biegemodus während der UV-Spaltung bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Auslenkungsamplitude von  $20 \mu\text{m}$  erfasst. Die Temperatur wurde konstant auf  $23^\circ\text{C}$  gehalten (siehe Aufbau in Abbildung III.13).

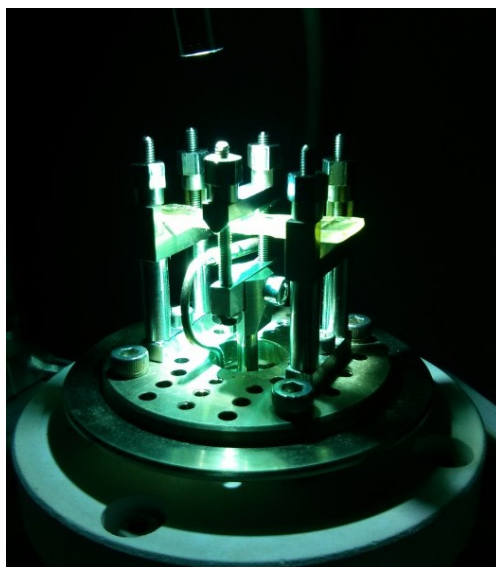


Abbildung III.13: Messaufbau und –modus der DMA Messungen mit in-line Belichtung

#### 4.4.6 Faserausziehversuche von unmodifizierten Glasfasern aus den UV-spaltbaren Polymeren (polyester-NBE)

Zur Beurteilung der verbesserten Recyclingfähigkeit der photolabilen Epoxidharzmischungen bei Anwendung als Matrixwerkstoff in glasfaserverstärkten Systemen wurden Ausziehversuche von Einzelglasfasern der Type 440 907 9600 tex (von Exel Composites GmbH, zur Verfügung gestellt) durchgeführt.

Die Ausziehversuche von Einzelfasern wurden in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin durchgeführt. Im Zuge dieser Messungen wurden Einzelfasern in einem Matrixtropfen eingebettet und anschließend weggesteuert ausgezogen. Für die Einbettung wurde ein speziell entwickelter Aufbau der BAM verwendet, der die Faser mithilfe eines Schrittmotors senkrecht in die Epoxidmatrix, welche in einer Senke eines Aluminiumblocks gefüllt wurde, absenkt. Die Einbettlängen der Fasern in der Matrix betragen zwischen 180 und 540  $\mu\text{m}$ . Der Aluminiumblock wurde extern beheizt und über diese Heizung wurde die thermische Aushärtung bei 70°C für 4 h der Matrixtropfen erreicht.

Für den Faserauszug wurde das vom BAM konstruierte Gerät verwendet (siehe Abbildung III.14). Der Aluminiumblock mit der eingebetteten Glasfaser wurde in einer Halterung angebracht. Das

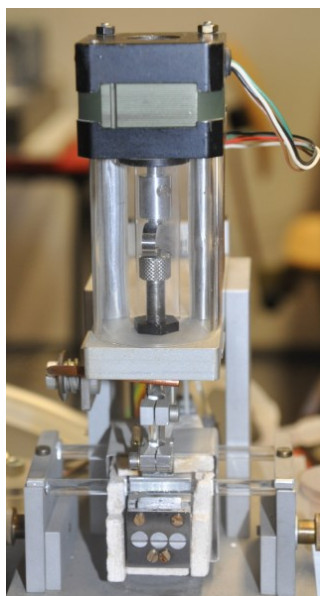


Abbildung III.14: Ansicht der Apparatur zur Einbettung über den beheizbaren Einschrittmotor

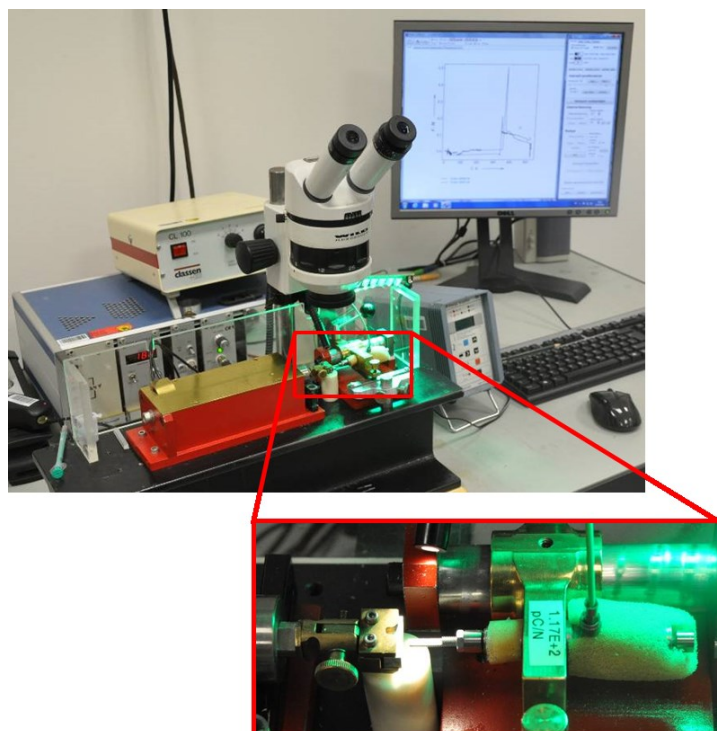


Abbildung III.15: Experimenteller Aufbau eines Faserausziehversuchs bei der BAM Berlin

freistehende Ende der Glasfaser wurde mit einem abgefrästen Gewindestück, welches an einem Piezo-Kraftaufnehmer fixiert war, mit einem kommerziell erhältlichen Sekundenkleber verbunden. Die freistehende Glasfaser zwischen Matrixoberfläche und Gewindestück betrug  $200\ \mu\text{m}$ . Zur Charakterisierung wurden Faserauszüge von unbelichteten und mit der Mitteldruck-Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 belichteten Proben durchgeführt. Die UV-Belichtung erfolgte mit einer Lichtintensität von  $21\ \text{mW cm}^{-2}$ , die mit dem UV-Radiometer (UV Power Puck, EIT, Inc) in einem spektralen Bereich von 250 bis 470 nm (UV-A, UV-B und UV-C) auf der Probenoberfläche gemessen wurde. Folgende Messparameter wurden für die Ausziehversuche definiert: initial ramp speed  $1.0 \times 10^{-6}\ \text{m s}^{-1}$ , force transducer sensitivity  $1.17 \times 10^2\ \text{pC N}^{-1}$  und force amplifier setting  $1\ \text{N V}^{-1}$ . Nach dem Faserauszug wurden das Rissverhalten und die geometrischen Daten der Faser am 3D Laserscanningmikroskop VK-X100 (Keyence Corporation) erfasst und beurteilt.

## 4.5 ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON UV-SENSITIVEN EPOXYNBE-BASIERENDEN REAKTIVSCHLICHTEN AUF GLASFASERN

### 4.5.1 Herstellung reaktionsfähiger Schichten auf Glasfasern

Zur Herstellung einer Reaktivschichte von EpoxyNBE Molekülen auf Glasfasern wurden die Fasern der Type 440 907 9600 tex (von Exel Composites GmbH, zur Verfügung gestellt) in einem Reinigungsschritt mit Caroscher Säure (70:30, v/v,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) und einem aus der Halbleiterindustrie bekannten Reinigungsschritt bei  $70^\circ\text{C}$  für 20 min (RCA-Reinigung Standard Clean 1, 1:1:5  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) behandelt. Die Reinigungsschritte dienen zur Entfernung von organischen Rückständen und zur Aktivierung der Glasoberfläche um eine möglichst homogene Abscheidung der Moleküle an der Glasoberfläche zu erreichen.

Zur Immobilisierung des bifunktionellen Epoxyderivats an der Oberfläche des Glases wurde 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 96, Wacker Chemie AG) als Ankergruppe verwendet. Es wurden  $5\mu\text{L}$  des

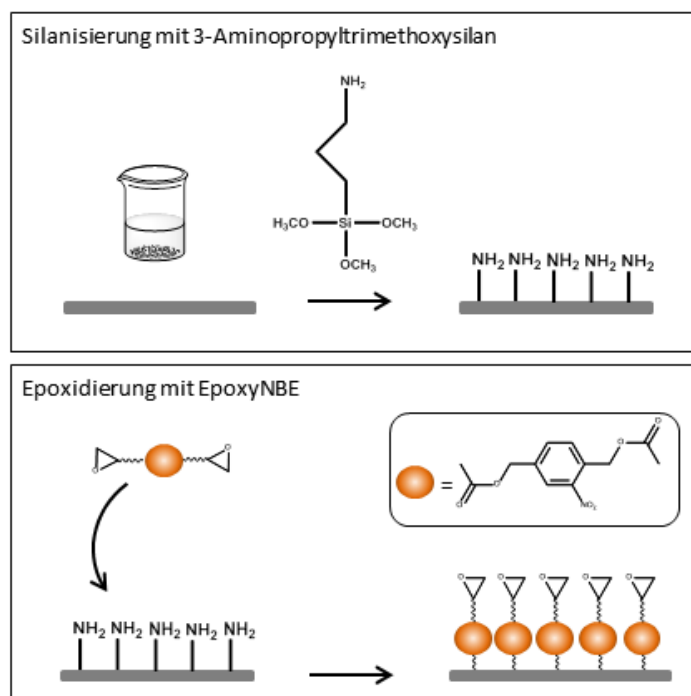


Abbildung III.16: Schematische Darstellung der Oberflächenfunktionalisierung der Glasfasern

Geniosil GF 69 in 1 mL Toluol gelöst und die gereinigten Glasbündel für 30 min in der Lösung eingelegt. Die Fasern wurden anschließend in drei Durchgängen mit Lösemittel (Toluol, 1:1 Toluol/Ethanol, Ethanol) gespült. Die nachfolgende Immobilisierung von EpoxyNBE (5  $\mu$ L EpoxyNBE in 1 mL Toluol) auf den Glasfasern wurde unter Ausschluss von UV-Licht durchgeführt. Die Glasfasern wurden in den Reaktionslösungen unter N<sub>2</sub>-Fluss luftdicht verschlossen und für 20 h zur Reaktion aufbewahrt. Das ungebundene EpoxyNBE wurde abschließend durch mehrmaliges Waschen in Toluol, Ethanol/Toluol und Ethanol entfernt. Nach der erfolgreichen Immobilisierung des UV-sensitiven bifunktionellen EpoxyNBE-Derivats stehen endständige Epoxidgruppen an der Glasoberfläche zur kovalenten Kopplung an Epoxidharzmatrices zur Verfügung.

Für Vorversuche wurden Glasplatten wie oben beschrieben funktionalisiert, da sich mit ihrer Hilfe rasch eine erfolgreiche Funktionalisierung mittels Kontaktwinkelmessungen und XPS Messungen nachweisen lässt.

#### **4.5.2 Kontaktwinkelmessung und XPS Messung zur Verifizierung einer Funktionalisierung von Glasoberflächen**

Kontaktwinkelmessungen wurden am Drop Shaper Analyzer DAS 100 durchgeführt. Für die Messungen der unterschiedlichen Oberflächen wurden deionisiertes Wasser und Diiodmethan als Testflüssigkeiten gewählt. Der Tropfen wird über das Messgerät über eine Spritze auf die Oberfläche mit einem definierten Volumen abgesetzt. Eine Kamera bildet den Tropfen ab, von welchem über die Software der Kontaktwinkel des Tropfens zur Probenoberfläche bestimmt wird. Die Änderung des Kontaktwinkels zeigte eine Änderung der Oberflächenpolarität durch die Modifizierung an.

Die kovalent gebundenen funktionellen Gruppen an der Glasoberfläche wurden in weiterer Folge mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen. Das XPS wurde zur quantitativen und qualitativen Aufklärung der elementaren Zusammensetzung von Oberflächen mit einer Eindringtiefe von 1-5 nm genutzt.

#### **4.5.3 Zeta-Potentialmessungen zur Beurteilung der Ankopplung des sensitiven EpoxyNBE und der UV-Spaltung an der Glasoberfläche**

Die Messungen des Zeta-Potentials wurden am elektrokinetischen Messgerät für die Oberflächenanalyse SurPASS in Kooperation mit Frau Dr. Mühlbacher Inge (Außenstelle PCCL GmbH - TU Graz, AT) bei der Firma Anton Paar GmbH durchgeführt. An den Oberflächen der Glasfasern wurde das Potential über den pH-Wert aufgezeichnet. Es wurde eine zylindrische Probenkammer verwendet, in welcher 1 g der modifizierten Glasfasern eingebracht wurden. Die Messungen wurden mit einem KCl-Elektrolyt (10 mmol L<sup>-1</sup>, 500 mL) durchgeführt. Während der Messung wurde N<sub>2</sub> zugeführt, damit eine „Versauerung“ durch CO<sub>2</sub> ausgeschlossen werden kann. Die Messung wurde bei neutralem pH-Wert begonnen und dann schrittweise (0,3 – 0,4 Einheiten) durch eine Titration mit einer HCl-Lösung (50 mmol L<sup>-1</sup>) und NaOH-Lösung (50 mmol L<sup>-1</sup>) verändert. Der Elektrolyt wurde mit einer Druckrampe von 0 - 300 mbar durch die Messzelle gepumpt. Das Zeta-Potential wurde auf Basis der Helmholtz-Smoluchowski Methode<sup>[128,129]</sup> bestimmt.

Das Zeta-Potential der Glasfaseroberflächen wurde nach den unterschiedlichen Reinigungs- und Modifizierungsschritten bestimmt: (i) vor der Reinigung, (ii) nach der Reinigung, (iii) nach der Immobilisierung des Aminosilans, (iv) nach der Ankopplung von EpoxyNBE und (v) nach einer UV-Belichtung der photolabilen Schlichte. Eine Belichtung der mit EpoxyNBE immobilisierten Glasfasern wurde mit unterschiedlichen Belichtungs Dosen mittels der Mitteldruck-Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 durchgeführt. Es wurde eine Lichtintensität von 21 mW cm<sup>-2</sup> mit dem UV Radiometer (UV Power Puck, EIT, Inc) in einem spektralen Bereich von 250-470 nm (UV-A, UV-B und UV-C) auf der Probenoberfläche gemessen.

#### **4.5.4 Faserausziehversuche von modifizierten Glasfasern aus kommerziell erhältlichen Epoxidharzsystemen**

Zur Beurteilung des verbesserten Faserauszugsvermögens durch Immobilisieren einer UV-spaltbaren Reaktivschlichte auf der Glasoberfläche wurden Einzelfaserausziehversuche in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung in Berlin durchgeführt. Detaillierte Ausführungen zum Messablauf wurden bereits im obigen Abschnitt 4.4.6 dargelegt.

In den Versuchen wurden die Faserauszugskraft von modifizierten Glasfasern, eingebettet in einer kommerziell erhältlichen Harzmischung von DGEBA und HHMPA (Mischungsverhältnis DGEBA:HHMPA 1:1 Gew.-%; mit 0,1 Gew.-% DMBA als Beschleuniger) vor und nach einer Belichtung durchgeführt. Die Fasern wurden mit dem Einschrittmotor eingebettet und unter Temperatur (70°C) wurde der Matrixtropfen für 4 h ausgehärtet. Eine Belichtung der eingebetteten Fasern wurde mittels der Mitteldruck-Quecksilberdampfampe Omnicure S1000 durchgeführt. Es wurde eine Lichtintensität von 20,7 mW cm<sup>-2</sup> mit dem UV Radiometer (UV Power Puck, EIT, Inc) in einem spektralen Bereich von 250-470 nm (UV-A, UV-B und UV-C) auf der Probenoberfläche gemessen.



## **IV ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

### **5 ANTHRACEN-ENTHALTENDE NORBORNENPOLYMERE FÜR DIE ENTWICKLUNG VON HOCHSENSITIVEN NEGATIVRESISTS**

Bei den experimentellen Arbeiten dieses Kapitels wirkten Andreas Lang innerhalb seiner Tätigkeiten für seine Bachelorarbeit und Benjamin Hirschmann im Zuge eines Praktikums mit. Teilergebnisse dieser Tätigkeiten wurden bereits veröffentlicht.

Durch ROMP polymerisierte Norbornenpolymere bilden sehr kontrolliert hoch definierte funktionelle Polymere mit niedrigen Polydispersitäten. Eine Polydispersität von nahezu 1 ist vor allem bei Untersuchungen des Vernetzungsgrads (z.B. mit Sol-Gel Analysen) und Bildung von Negativresists von Vorteil. Einheitliche Kettenlängen führen schon mit einer geringen Anzahl an Vernetzungsstellen zu einem homogenen und gut ausgebildeten Netzwerk mit wenig Sol-Anteil. Aufgrund ihrer hervorragend optischen Filmbildungseigenschaften werden besonders Polynorbornene oft für die Untersuchung von UV-induzierten Reaktionen genutzt.<sup>[23-26]</sup> Vernetzungsprozesse lassen sich daher in diesen Polymeren gut beobachten und mikrolithographische Strukturierungen mit hohem Kontrast abbilden.

Die sehr gut erforschte Diels-Alder Reaktion des Anthracens ist bekannt durch ihre Vielseitigkeit in Hinblick auf die UV- sowie temperaturinduzierten schaltbaren Cycloadditionen mit vielzähligen Dienophilen in der 9 und 10 Position der kondensierten Aromaten. Die Reaktionen der Anthracene folgen den Woodward-Hoffmann Regeln, die eine Aussage über den Verlauf und die Produkte von pericyclischen Reaktionen erlauben. Sie sagen voraus, dass bei konzertierten Cycloadditionen durch UV-Licht [4+4] Addukte entstehen, während thermisch angeregte Additionen zu [4+2] Produkten führen.<sup>[47]</sup>

Im ersten Teil der Arbeit wurden reversibel vernetzbare anthracenfunktionalisierte Polynorbornene als Modell hergestellt, um die

vielfältigen Möglichkeiten der reversiblen [4+4] Photocycloaddition der Anthracenmoleküle durch Anregung externer Stimuli kennenzulernen.

## 5.1 SYNTHESE VON POLY-NOR-1 UND POLY-NOR-(1-CO-2)

Das UV-sensitive Monomer *Endo,exo*-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonsäure, bis(anthracen-9-ylmethyl) ester (nor-mono-1) wurde über die Steglichveresterung von (9-Anthryl)methanol mit Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonyl dichlorid mit hoher Ausbeute (87% der theoretischen Ausbeute) hergestellt. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR und FT-IR Spektren sind in Übereinstimmung mit der chemischen Struktur.

Das Homopolymer poly-nor-1 mit einem theoretischen Polymerisationsgrad von  $X_n=150$  ausgehend vom Monomer nor-mono-1 und das statistische Copolymer poly-nor-(1-co-2) (theoretischer Polymerisationsgrad  $X_n=150$ , theoretisches Einbauverhältnis nor-mono-1:nor-mono-2 = 50:50) wurden mittels ROMP hergestellt.

Nach einer Reaktionszeit von 12 h konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden, weshalb die Reaktion abgebrochen wurde. Dadurch waren die Umsätze beider Polymere sehr niedrig.

Tabelle IV.1 gibt eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polymere. Anhand der niedrigen Umsätze von 64 % für poly-nor-1 und 73 % für poly-nor-(1-co-2) sowie der Abweichung der tatsächlichen Zahlenmittel der Molmassen zum theoretischen Wert kann angenommen werden, dass die Polymerisation durch sterisch ungünstige Monomere, welche als Kette an den Initiator angebunden wurden, gehindert

Tabelle IV.1: Physikalisch-chemische Daten der Polymere

Polymer	Initiator / Monomer <sup>a</sup>	Umsatz	$M_{n,theor.}$	$M_{n,tatsächlich}$	$\overline{D}^c$	$T_g$
		%	g mol <sup>-1</sup>	g mol <sup>-1</sup>		
poly-nor-1	1:150	64	84.400	37.800	1,1	14 0
poly-nor- (1-co-2)	1:150 <sup>b</sup>	73	80.000	61.800	1,2	23

<sup>a</sup> Molares Verhältnis von Initiator zu Monomer

<sup>b</sup> Das molare Verhältnis der Monomere nor-mono-1:nor-mono-2 ist 1:1

<sup>c</sup>  $\overline{D}$  als Polydispersität der Polymere  $M_w M_n^{-1}$

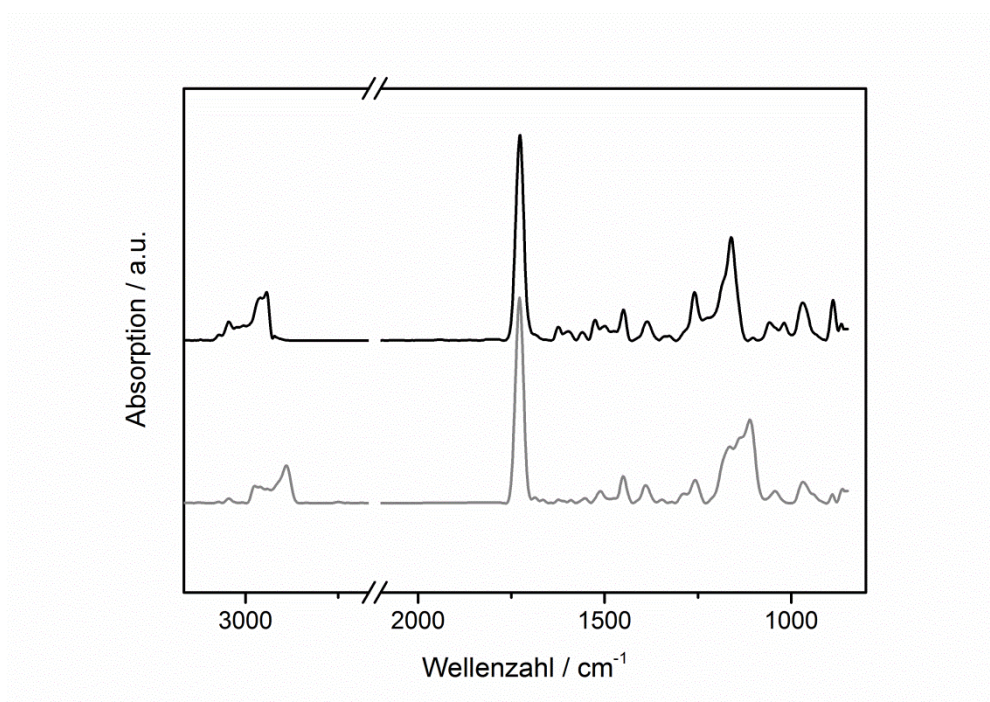


Abbildung IV.1: Charakteristisches FT-IR Spektrum von poly-nor-1 (schwarze Linie) und poly-nor-(1-co-2) (graue Linie)

wurde.<sup>[122]</sup> Der Einbau des nor-mono-2 mit dem flexiblen Oligoethylenglykol-Spacer in den Seitengruppen bewirkte eine niedrigere Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von 23°C.

Eine integrale Auswertung der Protonen im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von poly-nor-(1-co-2) gibt Auskunft über das tatsächliche Einbauverhältnis von nor-mono-1 und nor-mono-2, welches mit einem berechneten molaren Anteil von 55 % nor-mono-1 und 45 % nor-mono-2 nahe am theoretischen Verhältnis von 50 % lag.

Beide Polymere zeigten exzellente Filmbildungseigenschaften mit hoher optischer Qualität und hatten somit gute Voraussetzungen für alle folgenden photochemischen Untersuchungen.

## 5.2 UV-INDUZIERTES VERNETZUNG UND THERMISCHE SPALTUNG IN POLYNORBORNENEN MIT ANTHRACENSEITENGRUPPEN

Anthracene reagieren bei UV-Belichtung ( $\lambda < 300$  nm) unter Verlust des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems mit einer photochemisch oder thermisch umkehrbaren [4+4] Cycloaddition in 9,10-Position unter Ausbildung eines Dimers (siehe Abbildung IV.2). Diese durch UV-Belichtung hervorgerufene Umlagerung der  $\pi$ -Elektronen lässt sich mit UV-Vis Spektroskopie beobachten. Anthracenderivate besitzen im Bereich von 350 – 400 nm und bei 250 nm deutliche Absorptionsbanden, die durch fortschreitende Belichtung aufgrund der Reaktion des  $\pi$ -Elektronensystems signifikant abnehmen. Gleichzeitig nimmt die Absorptionsbande bei 200 nm zu, welche durch die Ausbildung von aromatischen Photoadditionsprodukten erklärt werden kann. Die Photoreaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Präsenz von Sauerstoff ruft während einer Belichtung eine Oxidation unter Bildung eines Endoperoxids hervor.<sup>[130,131]</sup>

Abbildung IV.3 zeigt die zuvor beschriebenen zeit- bzw. dosisabhängigen Änderungen im Polymer poly-nor-1 während der Belichtung unter Stickstoffatmosphäre, die mittels UV-Vis Spektroskopie beobachtet wurden. Die Bildung der Anthracendimere kann quantitativ mit der Abnahme der Fläche der anthracenspezifischen Absorptionsbanden zwischen 324 und 411 nm aus den UV-Vis Spektren bestimmt werden. Eine Auswertung ergibt eine Umsatzkurve für poly-nor-1 und poly-nor-(1-co-2), wie sie in Abbildung IV.4 dargestellt werden.

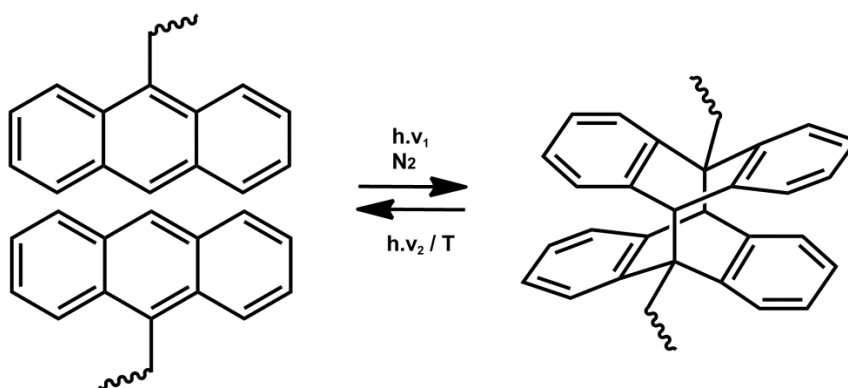


Abbildung IV.2: Reversible Cycloaddition von Anthracen in der Seitengruppe von Polymeren

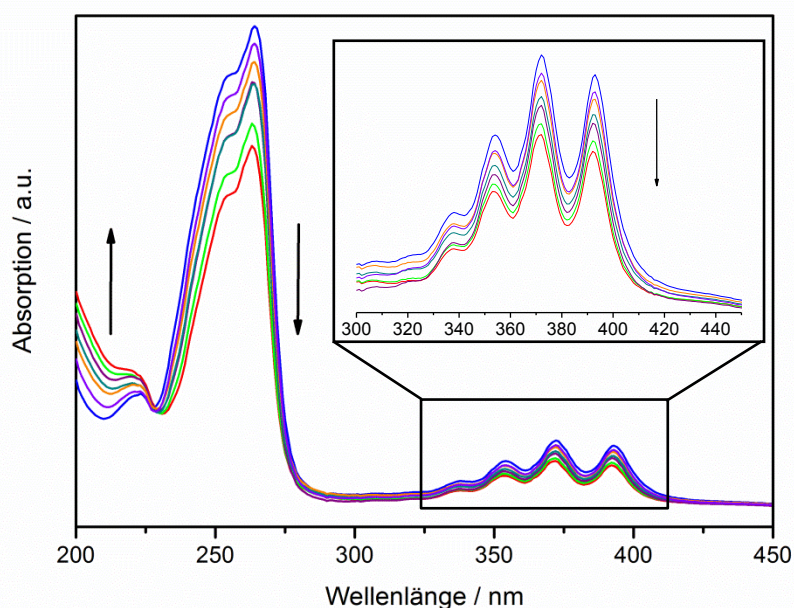


Abbildung IV.3: Zeitabhängige Änderungen der UV-Vis Spektren von poly-nor-1 während der Belichtung ( $0-77 \text{ mJ cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) bei einer Leistungsdichte von  $64 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$

Ein Vergleich der beiden Polymere zeigt, dass die Umsatzrate der Dimerisierungsreaktion des Homopolymers bei UV-Belichtung mit niedrigen Dosiswerten geringer ist als beim Copolymer. Abbildung IV.4 zeigt eine Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Umsatzkurven beider Polymere durch stufenweise Belichtung. Eine Belichtung bis zu einer Dosis von  $77 \text{ mJ cm}^{-2}$  führte zu Umsätzen (Dimerisierung der Anthracengruppen in den jeweiligen Polymeren) von 55 % für poly-nor-(1-co-2) und 45 % für poly-nor-1. Dieses Verhalten kann durch den niedrigeren Glasübergang des Copolymers erklärt werden, welcher bei  $23^\circ\text{C}$  lag. Somit haben die Ketten und Seitengruppen bei Raumtemperatur eine erhöhte Mobilität um bei Belichtung zu diffundieren und anschließend unter Bildung eines Dimers zu reagieren. Vorliegende Ergebnisse bestätigen die Aussagen von Hargreaves und Webber. Eine effiziente Cycloaddition der Anthracene wird nicht von der Konzentration der Anthracengruppen, sondern vom Diffusionsvermögen dieser begünstigt.<sup>[27,50,28]</sup>

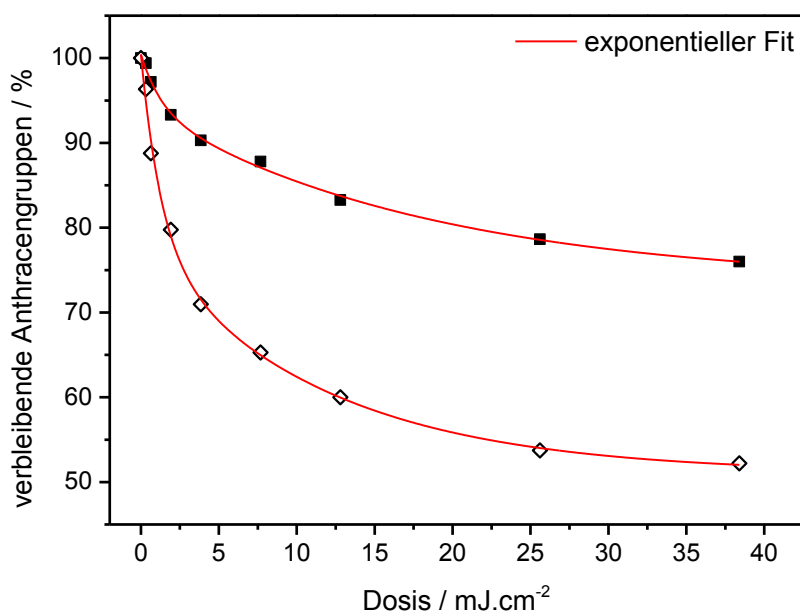


Abbildung IV.4: Vergleich der Umsätze der Anthracengruppen während der Belichtung ( $\lambda > 300$  nm) von poly-nor-1 (gefüllte Quadrate) und poly-nor-(1-co-2) (offene Rauten)

Wie in Abbildung IV.2 gezeigt können die gebildeten Anthracendimere durch UV-Belichtung ( $\lambda < 300$  nm) oder durch einen thermischen Prozess im Vakuum wieder gespalten werden.

Die vorliegenden Polymere wurden unter monochromatischer Belichtung bei einer Wellenlänge von 254 nm und Stickstoffatmosphäre sowie bei erhöhter Temperatur von 150°C im Vakuum behandelt. Der Spaltungsvorgang konnte mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgt werden. Während bei den Polymeren durch Belichtung unter 300 nm kaum Dimer-Spaltungen beobachtet wurden, zeigten diese bei einer thermischen Behandlung einen signifikanten Anstieg der anthracenspezifischen Peaks zwischen 324 und 411 nm, was auf vermehrte Dimer-Spaltungen zurückgeführt werden kann.

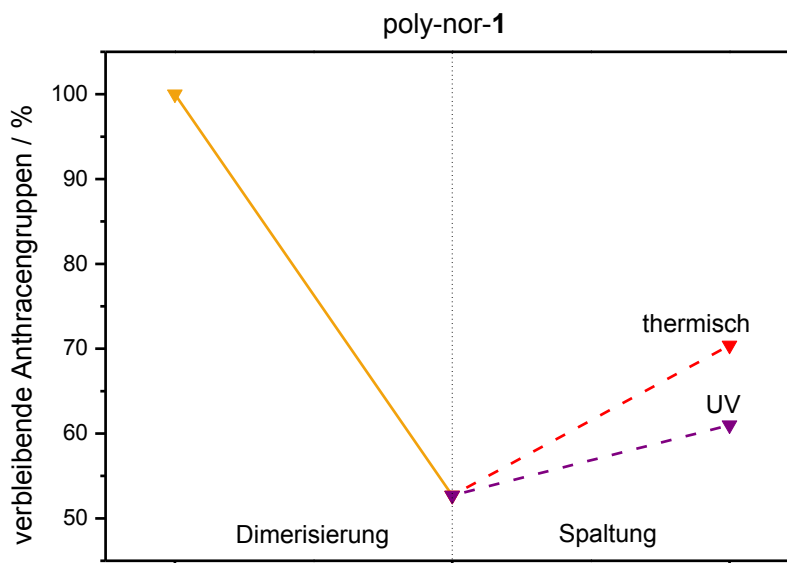


Abbildung IV.5: UV-Vernetzung (1200 sec, 77 mJ cm<sup>-2</sup>; orangene Linie), UV-Regeneration mit  $\lambda < 300\text{nm}$  (120 sec, 21 mJ cm<sup>-2</sup>; violette, unterbrochene Linie) und thermische Regeneration (90 min bei 150°C; rote, unterbrochene Linie) des Homopolymers poly-nor-1

In beiden Polymerfilmen poly-nor-1 und poly-nor-(1-co-2) konnte nach dem ersten Belichtungsschritt eine effiziente Spaltung der Anthracendimere durch Temperatur auf insgesamt 70 % (poly-nor-1; Abbildung IV.5) und 90 % (poly-nor-(1-co-2); Abbildung IV.6) der Ausgangskonzentration festgestellt werden.

Durch UV-Belichtung mit monochromatischer Strahlung (254 nm) lag die Dimer-Spaltungsreaktion deutlich niedriger. Im Allgemeinen konnte beobachtet werden, dass die Effizienz der Spaltung der Dimere in poly-nor-(1-co-2) höher liegt, was wiederum auf die flexibleren Ketten des Polymers zurückgeführt werden kann.

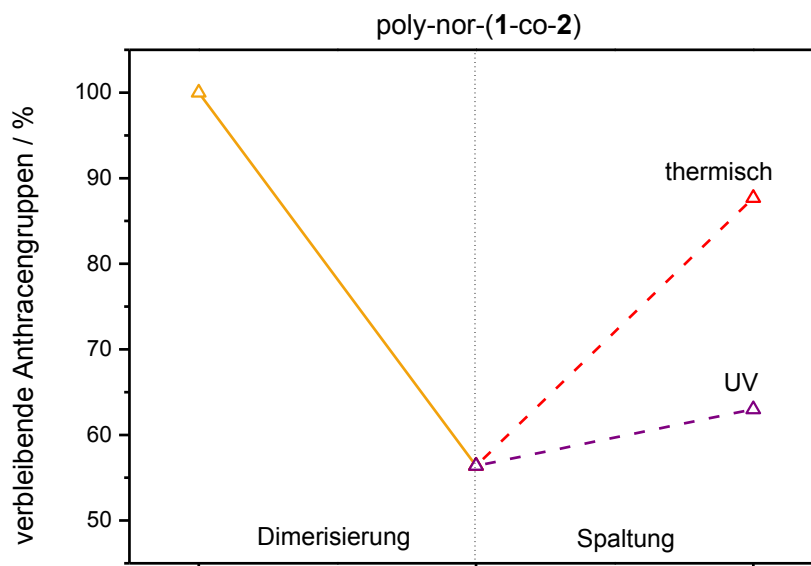


Abbildung IV.6: UV-Vernetzung (1200 sec, 77 mJ cm<sup>-2</sup>; orangene Linie), UV-Regeneration mit  $\lambda < 300$  nm (120 sec, 21 mJ cm<sup>-2</sup>; violette, unterbrochene Linie) und thermische Regeneration (90 min bei 150°C; rote, unterbrochene Linie) des Copolymers poly-nor-(1-co-2)

Um die Effizienz der Dimer-Spaltungen in den Polymeren bestimmen zu können, wurden mehrere Zyklen mit jeweils einer Belichtung (77 mJ cm<sup>-2</sup>) und darauffolgender thermischer Behandlung (90 min bei 150°C) durchgeführt und quantitativ über UV-Vis Spektroskopie ausgewertet (siehe Abbildung IV.7). Ein ideales Polymer sollte vollständig reversibel sein. Die vorliegenden Polymere zeigten jedoch nur eine schwache Reversibilität, da durch die Spaltungsreaktionen nicht die ursprüngliche Ausgangskonzentration der Anthracengruppen erreicht werden konnte.

Die quantitative Auswertung der Zyklen zeigt, dass poly-nor-(1-co-2) eine deutlich höhere Reversibilität durch eine erhöhte Kettenbeweglichkeit bei einer Belichtung bei Raumtemperatur im Vergleich zum Homopolymer aufweist. Allgemein konnte für beide Polymeren beobachtet werden, dass eine signifikante Abnahme in der Ausbeute der Spaltungsreaktionen während vier Belichtungs-Temperatur-Zyklen auftritt.



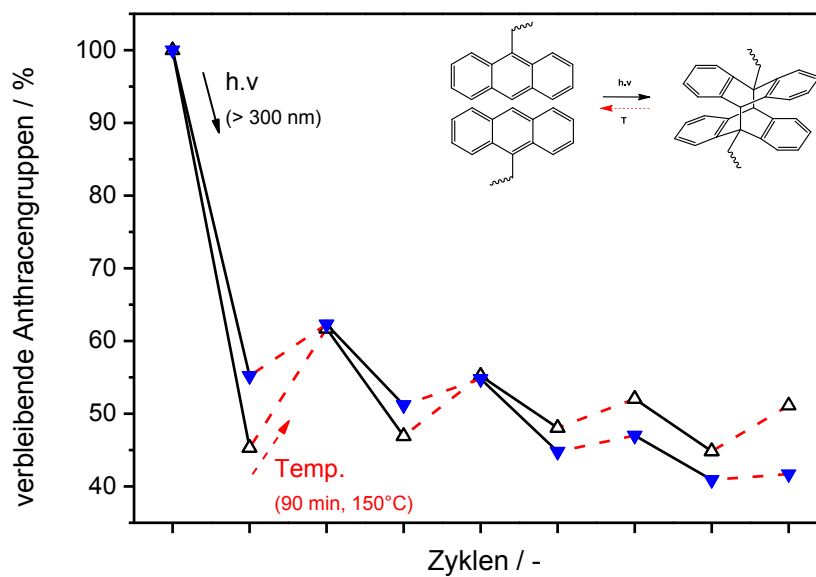


Abbildung IV.7: Zyklen von UV-induzierter Vernetzung (1200 sec,  $77 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) und thermischer Dimer-Spaltung (90 min,  $150^\circ\text{C}$ ) der Anthracengruppen in poly-nor-1 (blaue gefüllte Dreiecke) und poly-nor-(1-co-2) (schwarze offene Dreiecke)

**SOL-GEL ANALYSE DER REVERSIBLEN VERNETZUNG**

Das Vernetzungsverhalten der Polymere wurde mittels einer Sol-Gel Analyse näher charakterisiert. Durch den Belichtungsschritt kommt es zur Vernetzung der Polymerketten aufgrund der Bildung von Photodimeren und zur Veränderung der Löslichkeit. Mit der Bildung eines stabilen Netzwerks werden Polymere unlöslich. Nach der Belichtung der dünnen polymeren Schichten folgte ein Entwicklungsschritt in Dichlormethan für 20 min in welchem die löslichen Teile der Schicht in Lösung gehen. Der verbleibende Gel-Anteil wurde anschließend über die quantitative Auswertung der FT-IR Spektren bestimmt.

Tendenziell zeigt das Homopolymer poly-nor-1 in Abbildung IV.8 eine höhere Vernetzungsrate, welche mit der höheren Konzentration an Anthraceneinheiten im Homopolymer erklärt werden kann. Zusätzlich ist die Spaltung der Vernetzungsstellen mittels Sol-Gel Analyse dargestellt. Die Polymerfilme wurden nach der Belichtung thermisch behandelt und erneut entwickelt. Die Kurven bestätigen die höhere Ausbeute der

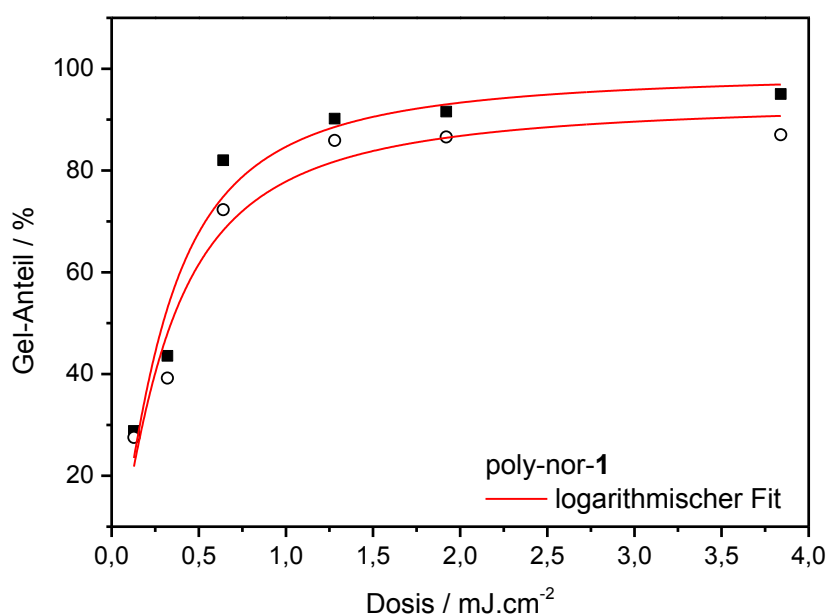


Abbildung IV.8: Gel-Anteile von Schichten von poly-nor-1 nach Belichtung und Entwicklung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 min) (schwarze gefüllte Quadrate) und nach Dimer-Spaltung bei  $190^\circ\text{C}$  für 90 min und wiederholter Entwicklung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 min) (offene Punkte) in Abhängigkeit der Belichtungsdosis

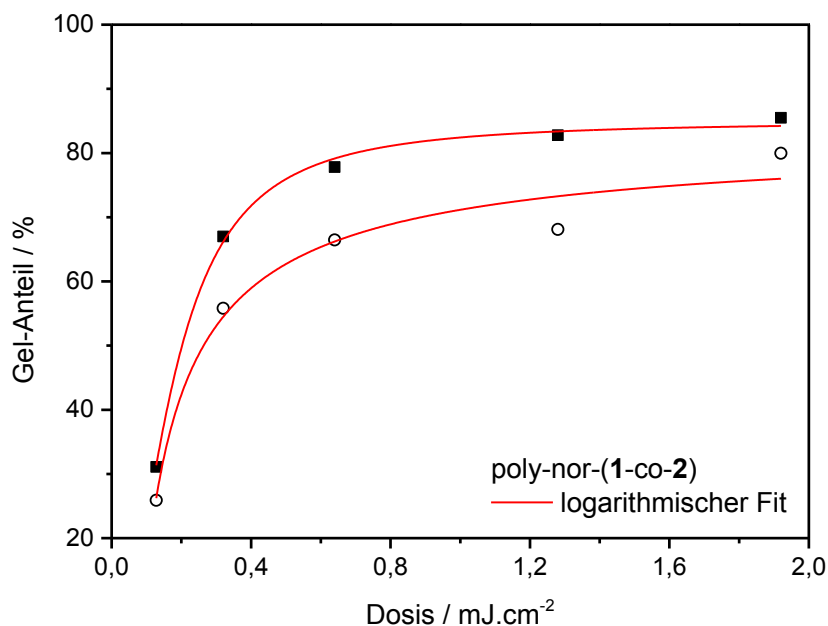


Abbildung IV.9: Gel-Anteile von Schichten von poly-nor-(1-co-2) nach Belichtung und Entwicklung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 min) (schwarze gefüllte Quadrate) und nach Dimer-Spaltung bei 190°C für 90 min und wiederholter Entwicklung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 min) (offene Punkte) in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis

Spaltungsreaktion der Antracendimere im Copolymer bei Einsatz von hohen Temperaturen und korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen der UV-Vis Spektroskopie.

Über eine Berechnung nach der Charlesby-Pinner Gleichung (siehe Gleichung (VIII)) lässt sich die Geldosis ermitteln, die mindestens benötigt wird um ein 3-dimensionales Netzwerk auszubilden.<sup>[132]</sup>

$$s + s^{1/2} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 \cdot u_{w,0} \cdot D} \quad \text{(VIII)}$$

In der Gleichung stellt  $s$  den löslichen Anteil, der über die Auswertung der Sol-Gel Analyse bestimmt wird,  $p_0$  und  $q_0$  die Quantenausbeuten bei Spaltung und Vernetzung,  $u_{w,0}$  das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrads vor der Belichtung und  $D$  die Belichtungs-dosis dar.

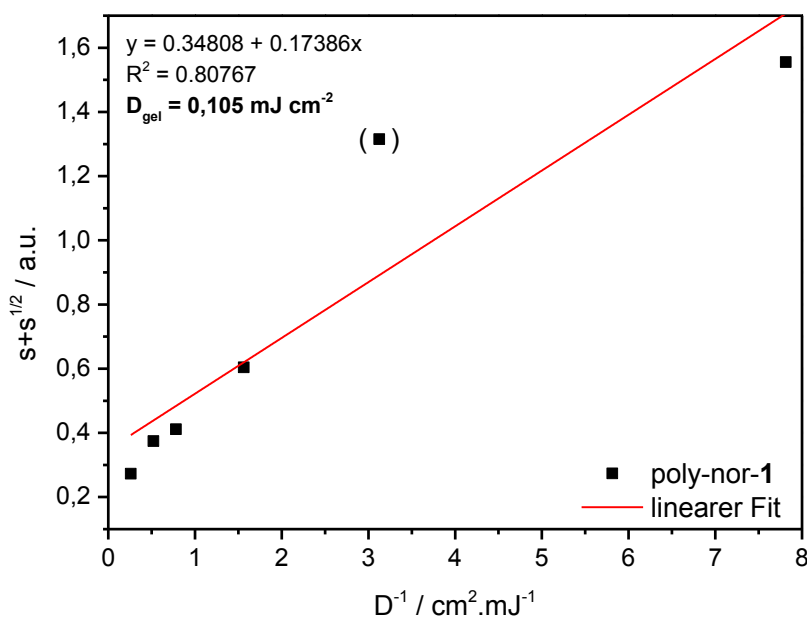


Abbildung IV.10: Darstellung der Charlesby-Pinner Beziehung für poly-nor-1

Das Gelverhalten der polymeren Schichten wurde über die Darstellung von  $s + s^{1/2}$  über die reziproke Belichtungs-dosis erhalten. Die Daten zeigen ein lineares Verhalten (siehe Abbildung IV.10 und Abbildung IV.11). Die Geldosis ( $D_{\text{gel}}$ ) wurde für die Lösung der Gleichung des linearen Fits nach  $s + s^{1/2} = 2$  bestimmt. Für das Homopolymer poly-nor-1 (siehe Abbildung IV.10) wurde eine Geldosis von  $0,11 \text{ mJ cm}^{-2}$  und für das Copolymer von  $0,09 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestimmt. Die Gleichung des linearen Fits zeigt, dass  $s + s^{1/2} > 0$  für  $D \rightarrow \infty$ . Das bedeutet, dass die Polymere auch nach unendlich langer Bestrahlung nicht vollständig vernetzen. Es wird ein Gleichgewicht zwischen Kettenvernetzung und -spaltung im Polymer erreicht.

Durch die hochsensitiven Anthracenmoleküle reichen für beide Polymere geringe Belichtungs-dosen für die Bildung eines 3-dimensionalen Netzwerks aus. Beim Homopolymer sind an jeder Wiederholungseinheit des Polymers zwei Anthracengruppen gebunden. Die Geldosis des Copolymers liegt niedriger als die des Homopolymers. Der niedrige  $T_g$  des Copolymers scheint die Initiierung der Netzwerk-bildung durch beweglichere Ketten zu unterstützen. Ebenso besitzen beide Polymere geringe Polydispersitäten, wodurch ein hoher Kontrast erreicht wird.

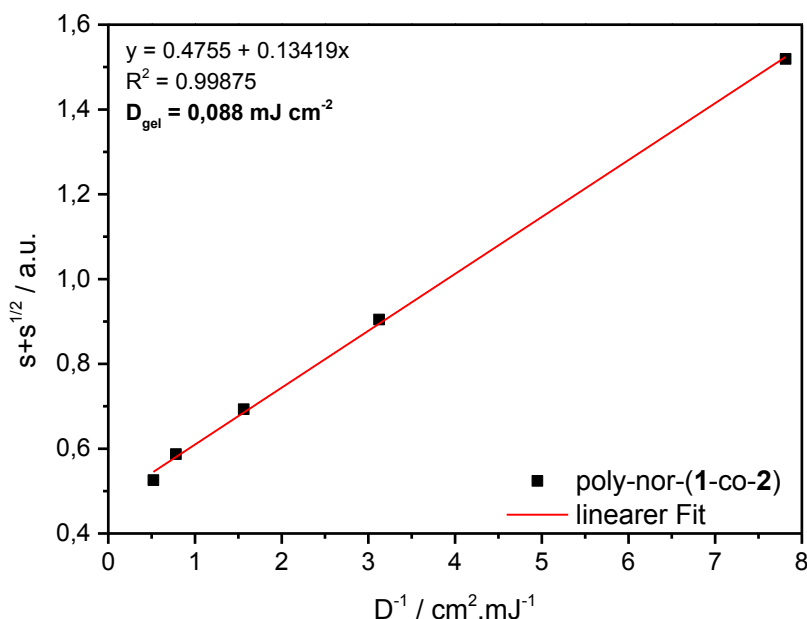


Abbildung IV.11: Darstellung der Charlesby-Pinner Beziehung für poly-nor-(1-co-2)

### 5.3 HERSTELLUNG VON MIKROLITHOGRAPHISCHEN STRUKTUREN UND EINES NEGATIV-RESISTS VON POLY-NOR-(1-CO-2)

Um die Anwendbarkeit als Resistmaterial des poly-nor-(1-co-2) zu zeigen wurden dünne Schichten des Polymers durch eine Quarz-Chrom Maske des Mask Aligners (MJB4 SUSS, 500W, HgXe Lampe, 2 s) photostrukturiert. Durch die Belichtung entstanden unlösliche, vernetzte Bereiche der polymeren Schicht. Ein nachfolgender Entwicklungsschritt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löste die unbelichteten Bereiche. Die unlöslichen Strukturen konnten mittels Lichtmikroskopie abgebildet werden. In diesen Versuchen wurde eine Auflösung bis zu  $4 \mu\text{m}$  erreicht. Eine Mikroskopaufnahme zeigt eine dünne Schicht von poly-nor-(1-co-2) nach strukturierter Belichtung und erfolgter Entwicklung (siehe Abbildung IV.12).

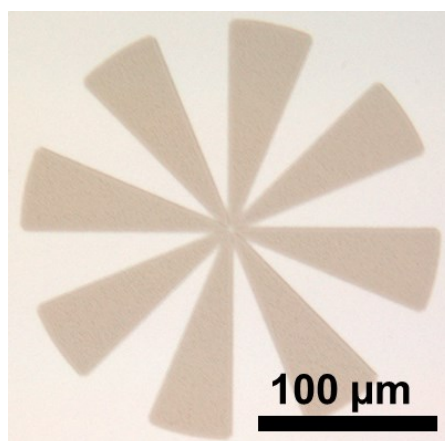


Abbildung IV.12: Mikroskopaufnahme eines photostrukturierten Films von poly-nor-(1-co-2) nach der Entwicklung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

## 6 EPOXID-ANTHRACEN-MONOMERE FÜR DIE HERSTELLUNG VON SELBSTHEILENDEN POLYMEREN

Bei den experimentellen Arbeiten dieses Kapitels wirkte DI Manuel Kreimer im Zuge der Anfertigung seiner Diplomarbeit mit. Teilergebnisse dieser Tätigkeiten wurden bereits veröffentlicht.

Durch ihr vielseitiges Eigenschaftsspektrum erfahren epoxidbasierende Polymere und Duomere eine breite Anwendung in Design und Technik (Klebstoffe, Beschichtungen etc.). Durch hohe Vernetzungsgrade der Duomere bleibt nach Fehlerbildungen (z.B. Risse) oft keine ressourceneffiziente Möglichkeit des chemischen Recyclings bzw. eine Wiedergewinnung von Komponenten. So finden besonders selbstheilende epoxidbasierende Systeme hinsichtlich Ressourcen- und Rohstoffschonung große Bedeutung.<sup>[21]</sup>

Eine sehr verbreitete Strategie der Selbstheilung für vernetzte Materialien ist eine autonome Heilung über in der polymeren Matrix eingebrachte mikroverkapselte Vermittlerchemikalien (engl. repair agents) mit dispergierten Katalysatoren. Durch eine Rissbildung in der Matrix brechen die Mikrokapseln und lassen die Chemikalien im Riss frei, welche den Riss über Kapillareffekt auffüllen, das Material heilen und ein weiteres Risswachstum vermeiden. Das gebildete Füllmaterial in dieser Zone verbindet sich jedoch nicht homogen mit dem umliegenden Bulkmaterial und somit ergeben sich hohe Ansprüche an die Chemie der verkapselten Komponenten um vergleichbare physikalische und chemische Eigenschaften in dieser Zone zu schaffen. Auch die Grenzfläche in dieser Zone zwischen den Materialien stellt einen Schwachpunkt dar. Treten Risse erneut in bereits geheilten Zonen auf, können diese jedoch nicht wiederholt geheilt werden, wenn die „Heilungschemikalien“ in diesem Bereich bereits aufgebraucht sind.<sup>[121,102]</sup>

Um diese sehr bedeutende Einschränkung von autonomen Heilungskonzepten zu überwinden, konzentrierte man sich in der Entwicklung von alternativen Möglichkeiten auf die Einbringung von reversibel vernetzbaren Gruppen im Polymer, welche ein beliebig wiederholbares Heilen der gleichen Rissbildungszone möglich machen. Gleichzeitig ist die Zusammensetzung der geheilten Zone theoretisch ident zum Bulkmaterial. Die Konzepte reichen über Ansätze von kovalent, reversibel vernetzbaren Gruppen bis hin zu nicht kovalenten,

physikalischen und supermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Gruppen, wie beispielsweise Wasserstoffbrücken, oder Metall-Ligand-Komplexierungen, welche mechanisch gebrochene Verbindungen über Bildung eines Komplexes wieder überbrücken. Die schwachen mechanischen Eigenschaften dieser nicht kovalenten Verbindungen schränken jedoch diese Konzepte für eine industrielle Anwendung stark ein. Bindungsenergien von kovalenten Bindungen bei Molekülen liegen zwischen 200 und 700 kJ mol<sup>-1</sup> (2 bis 7 eV pro Bindung). Besonders geringe Bindungsenergien von 17 bis 167 kJ mol<sup>-1</sup> (0,18 bis 1,7 eV pro Bindung) zeigen Wasserstoffbrückenbindungen, während die der Van-der-Waals Bindungen nur 0,5 bis 5 kJ mol<sup>-1</sup> (5 bis 50 meV pro Molekül) betragen.<sup>[92,133-136]</sup>

Dieser Teil der Arbeit richtet seinen Fokus auf kovalent vernetzende und schaltbare Gruppen in *epoxidbasierenden Materialien*. Die Reversibilität der [4+4] Cycloaddition durch unterschiedliche Stimuli bietet hier die Möglichkeit zur Selbstheilung des hergestellten Materials. Erste Untersuchungen der photoinduzierten Vernetzung von Anthracenen wurden bereits um 1866 vorgenommen, jedoch wurde die Reversibilität der Diels-Alder Chemie dieser Moleküle erst in den letzten Jahren in intelligenten Materialsystemen und für heilbare Polymere genutzt.<sup>[137]</sup>

Die Erkenntnisse aus den vorhergehenden Vernetzungs- und Spaltungsuntersuchungen der anthracenfunktionalisierten Norbornenpolymere stellen die Grundlage für die Untersuchungen an heilbaren epoxidbasierenden Systemen mit Anthracen als vernetzende Einheit dar.

### 6.1 DESIGN DER SELBSTHEILENDEN POLYMERE MIT EPOXYPAK

Über eine UV- und temperatursensitive epoxidbasierende Harzformulierung wurde ein Polymer mit duromerem Charakter hergestellt. Diese Formulierung kann dual ausgehärtet werden. In einem ersten Härtungsschritt wurde ein Polymer erhalten, welches erst im Folgeschritt über die reversibel steuerbare [4+4] Cycloaddition der Anthracengruppen Vernetzungspunkte bildet.

2-(Anthracen-9-yl)oxiran (EpoxyPAK), welches über die Corey-Chaykovsky Epoxidierung von Anthracen-9-carbaldehyd mit Trimethylsulfoniumiodid synthetisiert und als UV- und thermisch sensitives Epoxidmonomer in den Formulierungen genutzt wurde.



EpoxyPAK konnte mit hoher Ausbeute (83 % der theoretischen Ausbeute) hergestellt werden.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR und FT-IR Spektren sind in Übereinstimmung mit der chemischen Struktur. Zusätzlich konnte das charakteristische Absorptionsprofil der Anthracene im UV-Vis Spektrum, welches in einem Bereich von 330 bis 400 nm auftritt, beobachtet werden.

Im ersten, thermisch induzierten Schritt des dual härtenden Systems wurde ein Polymer über Polymerisation der monofunktionellen Epoxidmonomere mit einem anhydridbasierenden Vernetzer hergestellt. Ein tertiäres Amin wurde als Beschleuniger eingesetzt, wodurch die Härtung bei geringeren Temperaturen ( $70^\circ\text{C}$ ) erfolgte. Dieses Polymer kann in einem zweiten Schritt über UV-Belichtung ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) vernetzt werden, welche zu einem spröden Material mit duromeren Charakter führt.

Bei der Herstellung der Polymere bildete sich durch die aminkatalysierte ringöffnende Reaktion aus dem Epoxid und der Carbonsäure des Anhydrids ein Ester. Diese Härtungskinetik der Polymere wurde über die Auswertung der charakteristischen Absorptionsbanden mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt.

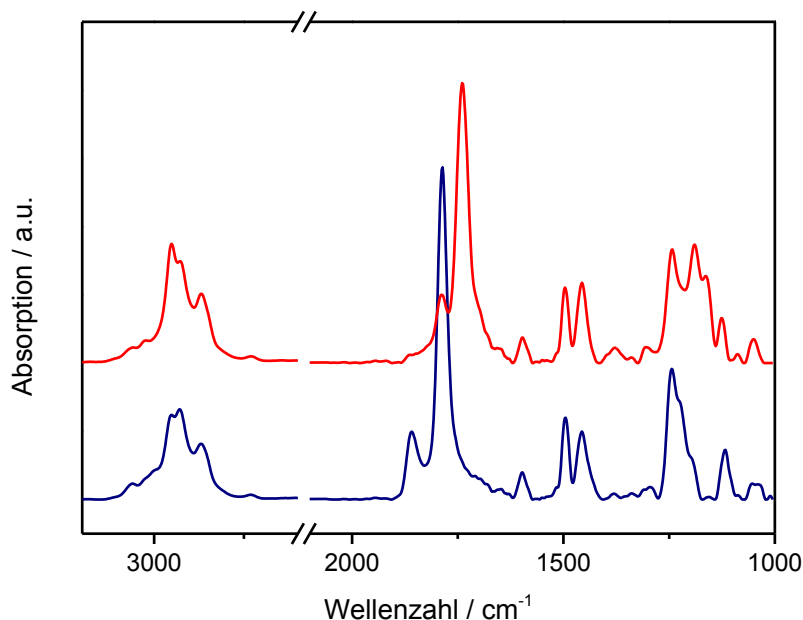


Abbildung IV.13: Charakteristische FT-IR Spektren von polyester-PAK\_5 vor (blaue Linie) und nach (rote Linie) einer Härtung bei  $70^\circ\text{C}$  für 13 h

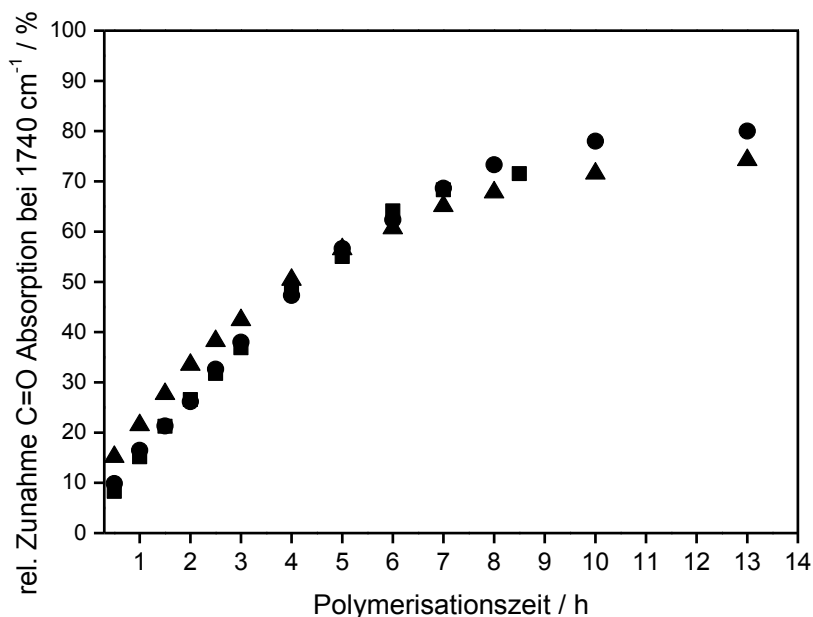


Abbildung IV.14: Härtungskinetik durch Auswertung der FT-IR Spektren der normierten C=O Bande bei 1740 cm<sup>-1</sup> über die Reaktionszeit von (▲) polyester-PAK\_2, (●)polyester-PAK\_5 und (■)polyester-PAK\_10 bei 70°C

Abbildung IV.13 zeigt einen Vergleich der zugehörigen FT-IR Spektren des Polymers (polyester-PAK\_5) vor und nach der Härtung bei 70°C. Es wurde eine signifikante Abnahme der zwei charakteristischen Carbonylabsorptionen des Anhydrids (C=O bei 1860 und 1778 cm<sup>-1</sup>) während der Härtung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 13 h waren diese charakteristischen Banden vollständig verschwunden. Gleichzeitig wurde die Zunahme der Absorptionsbande bei 1740 cm<sup>-1</sup> detektiert, welche dem C=O Signal des durch die ringöffnende Reaktion zwischen Epoxiden und Anhydriden gebildeten Esters zugeordnet werden konnte. Ebenso wurde die Abnahme der Epoxygruppe bei 915 cm<sup>-1</sup> beobachtet, welche jedoch eine sehr schwache Absorption in den vorliegenden FT-IR Spektren zeigten. Aus diesem Grund wurde die Zunahme der Estergruppe zur Charakterisierung der Härtungskinetik über die Reaktionszeit herangezogen.

Abbildung IV.14 zeigt die quantitative Auswertung der normierten Esterbande über die Reaktionszeit der unterschiedlichen Formulierungen mit unterschiedlichen Anteilen an EpoxyPAK (von 2 bis 10 Gew.-%). Es ist

klar ersichtlich, dass die Reaktionsrate der Polymerisation unabhängig von der Konzentration des photosensitiven Epoxymonomers (EpoxyPAK) ist. Nach einer Reaktionszeit von 13 h kann davon ausgegangen werden, dass ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht wurde, da das charakteristische Estersignal keine weitere Zunahme zeigt.

Abbildung IV.15 zeigt eindeutig einen Einfluss der EpoxyPAK-Konzentration auf das Absorptionsprofil der Anthracene der unterschiedlichen Polyesterpolymere bei gleichbleibender Schichtdicke. Sie folgen in diesem Bereich einem linearen Trend bezogen auf die Fläche unter den Profilen zwischen 330 und 400 nm.

Ein niedriger  $T_g$  ist, wie schon zuvor erwähnt, ein wichtiger Punkt, den es beim Design von Stimulus aktiven Polymeren allgemein und besonders mit Anthracenen zu beachten gilt. In vorhergehenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass die ausreichende Mobilität der aktiven Gruppen eine begünstigende Rolle spielt.<sup>[21,127,28,138]</sup> Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, einen Kompromiss zwischen der Menge an aktiven Anthracenen und den Einfluss auf den Glasübergang zu finden, um letztendlich eine hohe Vernetzungsdichte sowie eine ausreichende Kettenbeweglichkeit für hervorragende Heilungseigenschaften der Polymere zu erzielen. Eine Herstellung eines Polymers mit EpoxyPAK als Basisharz führte zu einem  $T_g$  von 58°C. Die Zugabe des niedrig viskosen Glycidyl-2-methylphenylether (GME) in unterschiedlichen Anteilen führte zur stufenweisen Verringerung des Glasübergangs. Tabelle IV.2 zeigt eine Übersicht der bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften der hergestellten Polymere.

Tabelle IV.2: Physikalisch-chemische Daten der funktionellen Polymere

	<b>EpoxyPAK</b>	<b><math>T_g</math></b>	<b>Speichermodul</b>
	Gew.-%	°C	MPa
polyester-PAK_2	2	46	2.280 ± 100
polyester-PAK_5	5	48	2.840 ± 100
polyester-PAK_10	10	50	3.000 ± 100
polyester-PAK_100	100	58	

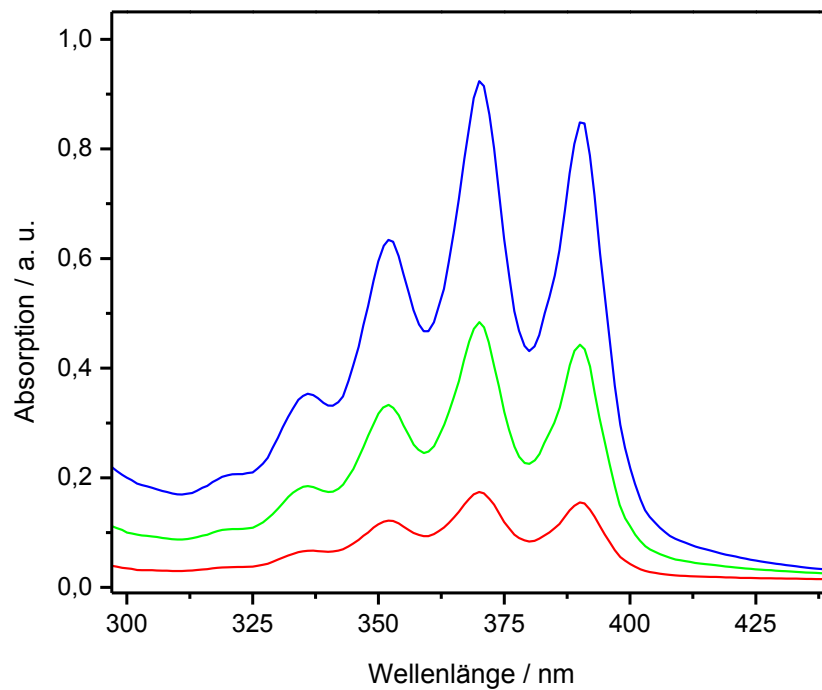


Abbildung IV.15: Einfluss der EpoxyPAK-Konzentration auf die Absorption der für Anthracen charakteristischen Peaks der UV-Vis Spektren (rot: polyester-PAK\_2; grün: polyester-PAK\_5; blau: polyester-PAK\_10); Schichtdicke der Filme ca. 1  $\mu\text{m}$

## 6.2 UV-INDUZIERTE VERNETZUNG UND THERMISCHE SPALTUNG DER EPOXIDBASIERENDEN POLYMERE

Die Polymere mit duromerem Charakter sind über ein Zweischnittverfahren herstellbar. Die thermisch gebildeten Polymere lassen sich im zweiten Schritt über UV-induzierte [4+4] Cycloaddition der Anthracengruppen vernetzen.

Die Dimerisierungsreaktion der Anthracengruppen in den Polymeren wurde mit einer polychromatischen Lichtquelle (Hg-Mitteldruckdampflampe,  $\lambda > 300$  nm) zeit- bzw. dosisabhängig untersucht. In Abbildung IV.16 ist das UV-Absorptionsspektrum des polyester-PAK\_5, sowie das Emissionsspektrum der verwendeten Lichtquelle im Einfluss nehmenden Wellenlängenbereich dargestellt. Die Hauptemissionslinie bei 365 nm der Lampe liegt annähernd im Hauptmaximum des Absorptionsprofils der Anthracene, das sich zwischen 330 und 400 nm bewegt. Durch die gute Übereinstimmung („matching“) der Spektren ergaben sich kurze Belichtungszeiten mit der gewählten Lichtquelle.

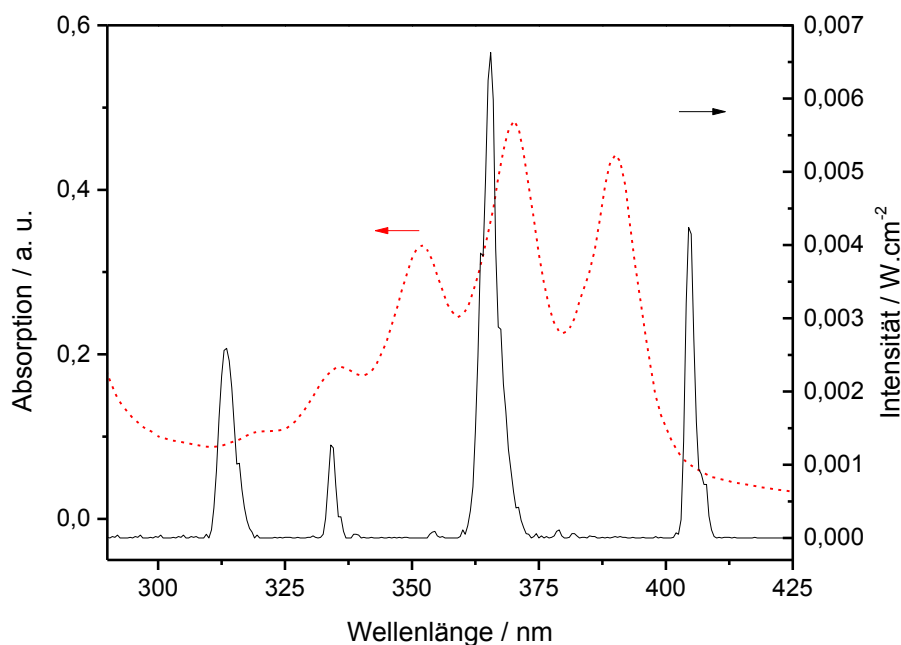


Abbildung IV.16: Absorptionsspektrum des polyester-PAK\_5 (rote Strichlinie) und Emissionsspektrum der verwendeten polychromatischen Lichtquelle mit Filter (Ausschluss der Wellenlängen  $\lambda < 300$  nm)

Diese Vernetzungsreaktion wurde mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Die charakteristischen Absorptionsmaxima der Anthracene im Bereich von 330 bis 400 nm nehmen aufgrund des Verlusts des  $\pi$ -Elektronensystems bei Dimerisierung der Anthracene signifikant und stetig mit zunehmender Belichtungsdosis ab. Gleichzeitig wurde eine Zunahme des Absorptionspeaks zwischen 300 bis 315 nm beobachtet, welche der bei der Cycloaddition gleichzeitigen Bildung der aromatischen Photoprodukte zugeschrieben werden kann. Die Belichtung wurde unter inerter Atmosphäre vorgenommen um die Bildung von Endoperoxiden zu vermeiden.

Abbildung IV.17 zeigt die zeit- bzw. dosisabhängigen Änderungen der Absorption von polyester-PAK\_5 während der Belichtung unter Stickstoffatmosphäre, die mittels UV-Vis Spektroskopie beobachtet werden können.

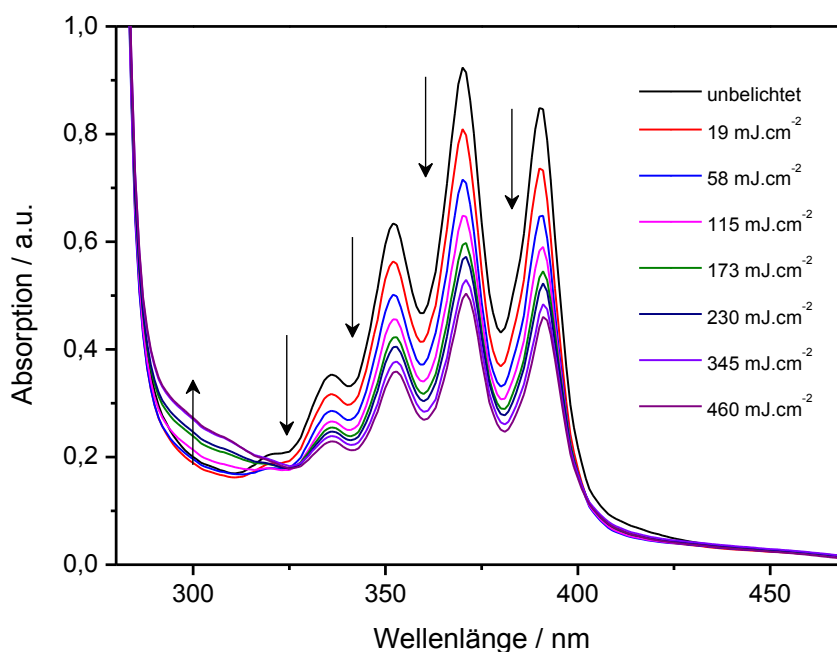


Abbildung IV.17: Zeitabhängige Änderungen der UV-Vis Spektren von polyester-PAK\_5 während der Belichtung ( $\lambda > 300$  nm) bei einer Leistungsdichte von  $64 \mu\text{W cm}^{-2}$

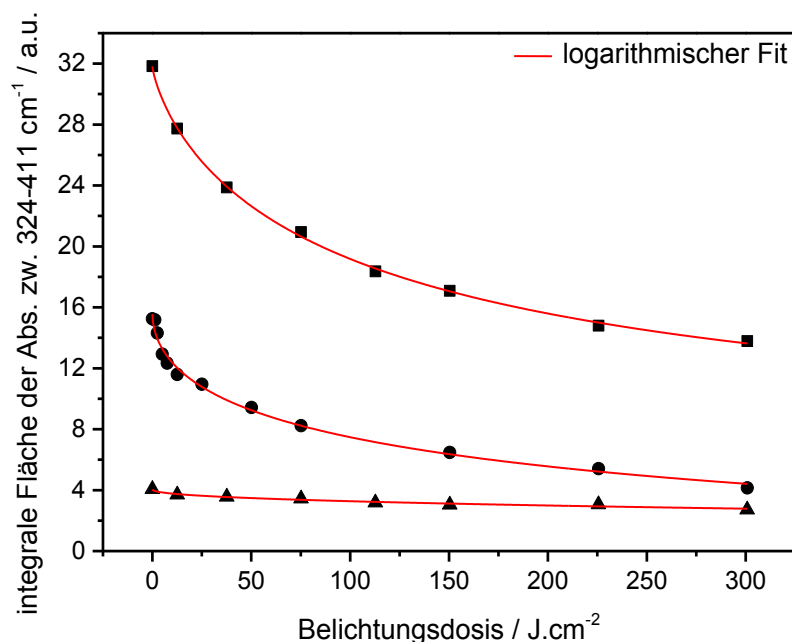


Abbildung IV.18: Vergleich der Umsatzkurven (aus integraler Flächenauswertung der Anthracenabsorption zwischen 324 und 411 nm) während der Belichtung ( $\lambda > 300$  nm) von (▲) polyester-PAK\_2, (●) polyester-PAK\_5 und (■) polyester-PAK\_10 (Reaktion bei RT)

Die Bildung der Anthracendimere kann quantitativ mit der Abnahme der Fläche zwischen 324 und 411 nm aus den Kurven der UV-Vis Spektren bestimmt werden. Eine Auswertung ergibt die Umsatzkurven der Polymere, wie sie in Abbildung IV.18 dargestellt werden.

Da die Glasübergangstemperaturen der Polymere in annähernd gleichem Bereich liegen (46 – 50°C, Tabelle IV.2), kann davon ausgegangen werden, dass innerhalb der Polyesterpolymere eine vergleichbare Mobilität der Anthracengruppen herrscht. Vergleicht man die Umsätze der Dimerisierung während der Belichtung in Abhängigkeit des Gehalts des Epoxidmonomers EpoxyPAK (Abbildung IV.19), so zeigt sich ein Anstieg in der Umsatzrate der Photodimerisierung mit höheren EpoxyPAK-Konzentrationen. Nach einer Belichtungsdosis von 460 mJ/cm<sup>2</sup> wurde für 2 Gew.-% EpoxyPAK ein Umsatz von 30 % beobachtet, während bei dieser Dosis für 10 Gew.-% EpoxyPAK der Umsatz auf 55 % angestiegen ist.

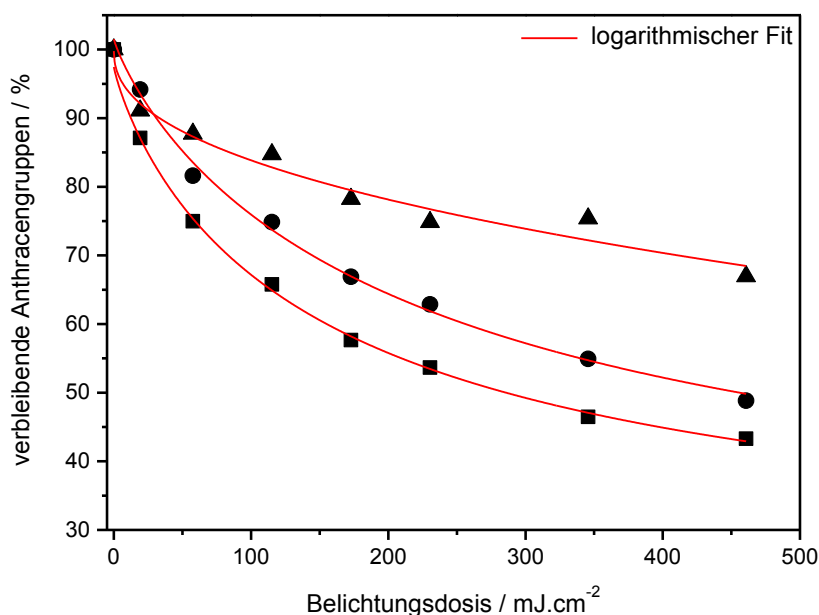


Abbildung IV.19: Vergleich der Umsatzkurven (aus normierter Flächenänderung der Anthracenabsorption zwischen 324 und 411 nm) während der Belichtung ( $\lambda > 300$  nm) von (▲) polyester-PAK\_2, (●) polyester-PAK\_5 und (■) polyester-PAK\_10 (Reaktion bei RT)

Um die Mobilität der Anthracengruppen in den Polymeren mit EpoxyPAK-Konzentrationen im Bereich von 2 und 10 Gew.-% weiter zu erhöhen wurden die Belichtungen bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde von Raumtemperatur (RT) auf  $60^\circ\text{C}$  angehoben und deren Auswirkung auf den Vernetzungsumsatz abgebildet (siehe Abbildung IV.20).

Insbesondere die Polymere mit einem Gehalt von 5 und 10 Gew.-% EpoxyPAK zeigten bei einer Dosis von  $460 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  einen deutlichen Anstieg des Umsatzes der Photodimerisierung. Während der Umsatz bei einer Konzentration von 5 Gew.-% EpoxyPAK von 50 auf 58 % stieg konnte der Umsatz bei Zusatz von 10 Gew.-% EpoxyPAK von 65 auf 70 % gesteigert werden. Da die Belichtung bei Temperaturen über dem Glasübergang der Polymere durchgeführt worden ist, lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass die höhere Kettenbeweglichkeit zu steigenden Umsatzraten und Umsätzen führt.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Norbornenpolymere zeigten, dass eine thermisch induzierte Spaltung der Anthracendimere in



spröden Polymeren einer UV-induzierten Spaltung ( $\lambda < 300$  nm) gegenüber begünstigt verläuft (vergleiche 5.2).

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde bei Öffnung der Anthracendimere in epoxybasierten Duromeren und Polymeren der thermisch induzierte Reaktionsweg verfolgt. Auch in diesen Untersuchungen wurde die Dimer-Spaltung und die Reversibilität mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgt.

Eine thermische Behandlung bei 130°C für 90 min der vernetzten Polymere führte zur Spaltung (Regeneration) der Anthracendimere und folglich wurde ein signifikanter Anstieg im UV-Vis der anthracencharakteristischen Peaks zwischen 324 und 411 nm beobachtet.

Die Spaltung der Anthracendimere im Polymer polyester-PAK\_5 und polyester-PAK\_10 wurde über mehrere Zyklen (UV-vernetzt und thermisch geöffnet) beobachtet. Eine quantitative Auswertung des UV-Vis Profils der Anthracene ist in Abbildung IV.21 ersichtlich und zeigt, dass die Anthracene in beiden Polymeren nach dem ersten Zyklus eine deutlich geringere Ausbeute in der Dimer-Spaltung. Wenn die Polymere bei Raum-

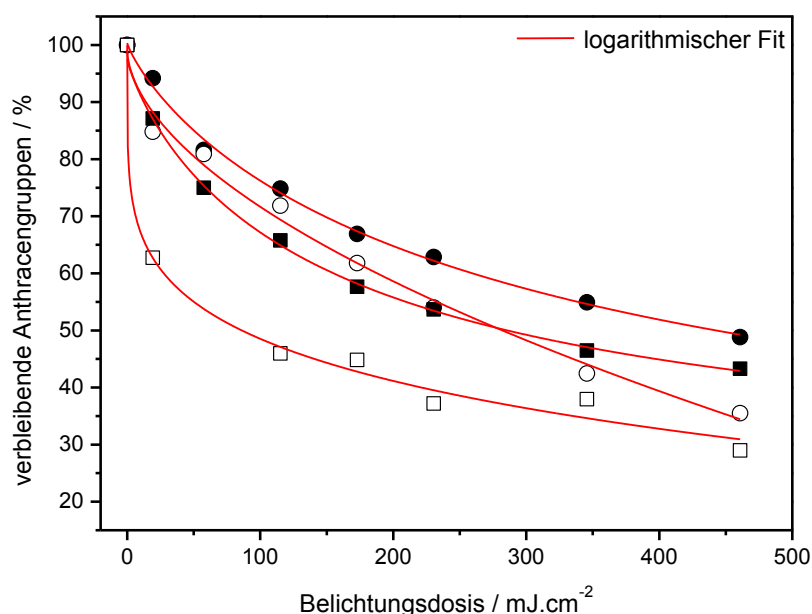


Abbildung IV.20: Vergleich der Umsatzkurven während der Belichtung ( $\lambda > 300$  nm) von (●) polyester-PAK\_5 bei RT, (○) polyester-PAK\_5 bei 60°C, (■) polyester-PAK\_10 bei RT und (□) polyester-PAK\_10 bei 60°C

temperatur belichtet werden, zeigt bereits der zweite Temperaturschritt einen Verlust in der Ausbeute der Dimer-Spaltung von 50 %.

Die Ausbeute der Spaltungsreaktionen der Anthracendimere kann jedoch deutlich erhöht werden, wenn die Polymere während der UV Belichtung zusätzlich einer Temperatur von 60°C ausgesetzt wurden. Eine erhöhte Temperatur bei der Belichtung wirkt sich folglich nicht nur unterstützend im Dimerisierungsverhalten, sondern im Folgeschritt auch positiv auf die thermische Spaltung der Polymere aus. Im Falle des polyester-PAK\_5 sind nach einer Belichtung bei RT im dritten Zyklus gesamt nur mehr 60 %, im Fall des polyester-PAK\_10 ca.73 % der Gruppen im Polymer, verfügbar.

Bei einer Belichtung bei 60°C wurde hingegen bei polyester-PAK\_5

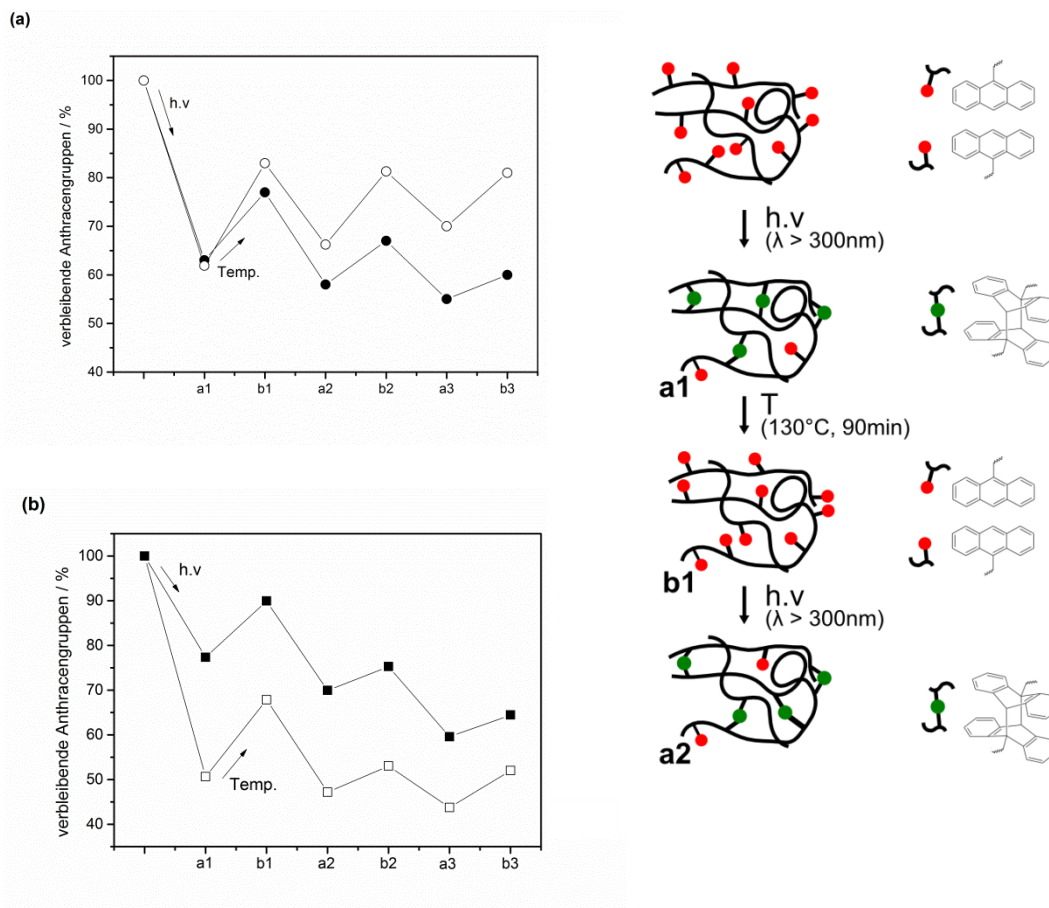


Abbildung IV.21: Zyklen der Dimerisierung ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ,  $460 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) und Dimer-Spaltung (90 min,  $130^\circ\text{C}$ ) von (a) polyester-PAK\_5 (● Dimerisierung bei RT, ○ Dimerisierung bei  $60^\circ\text{C}$ ) und (b) polyester-PAK\_10 (■ Dimerisierung bei RT, □ Dimerisierung bei  $60^\circ\text{C}$ )

**Tabelle IV.3: Übersicht der Änderung der Glasübergangstemperaturen vor und nach einer UV-Belichtung der Polymere in Abhängigkeit der EpoxyPAK Konzentration**

	<b>EpoxyPAK</b>	<b>T<sub>g</sub> vor Belichtung</b>	<b>T<sub>g</sub> nach Belichtung</b>
	Gew.-%	°C	MPa
polyester-PAK_2	2	45	51
polyester-PAK_5	5	48	55
polyester-PAK_10	10	50	57

eine über die Zyklen gleichbleibende Ausbeute der Spaltungsreaktion auf ca. 80% der ursprünglichen Anthracenkonzentration im Polymer beobachtet. Tabelle IV.3 zeigt die Änderungen der Glasübergangstemperaturen der Polymere vor und nach der Dimerisierung.

Mit steigender Konzentration an EpoxyPAK im Polymer polyester-PAK\_10 nimmt die optische Dichte im Material zu. Dadurch ergibt sich eine deutlich niedrigere Ausbeute der Spaltungen der Anthracendimere von polyester-PAK\_10. Auf Basis der Ergebnisse der wiederholten Dimerisierungsreaktionen und Dimer-Spaltungen ergibt sich für die Polymere eine Reversibilität der [4+4] Cycloaddition von ca. 20 %.

### **6.3 STIMULI INDUZIERTER ÄNDERUNGEN DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN UND UNTERSUCHUNG DER SELBSTTHEILUNG**

Aufgrund der Stimuli induzierten Reversibilität der [4+4] Cycloaddition von Anthracenen als funktionelle Seitengruppe der vernetzten Polymere ergibt sich eine Änderung der mechanischen Eigenschaften. Die temperaturgesteuerte Öffnung und erneute Bildung an Vernetzungsgruppen im Polymer macht diese Polymere besonders für eine Anwendung als selbstheilende Materialien interessant.

Im folgenden Abschnitt werden DMA und 3-Punkt-Biegeprüfung als mechanische Untersuchungen zur Beurteilung dieser Selbstheilungseigenschaft und -effizienz verwendet.

Innerhalb der Versuchsreihen wurden Proben mit Schichtdicken im Bereich von mehreren Millimetern hergestellt und der Einfluss der reversiblen Vernetzungspunkte auf die thermo-mechanischen Eigenschaften in unterschiedlichen Stufen (d.h. nach mehrmaliger UV-Vernetzung und thermisch induziertem Bindungsbruch) überprüft. Zusätzlich wurden bei der 3-Punkt-Biegeprüfung die Probe auf Versagen geprüft werden, die entstandenen Risse „geheilt“ und anschließend die mechanischen Eigenschaften wiederholt geprüft.

### **6.3.1 Untersuchungen der reversibel vernetzten Epoxidmaterialien mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA)**

Mittels DMA wurden die Proben mit 1 mm Dicke in unterschiedlichen Stadien der Vorbehandlung getestet. Es soll der Einfluss der UV-induzierten Vernetzung (I/III:  $104 \text{ J cm}^{-2}$ ) sowie der thermischen Spaltung (II/IV: 90 min,  $130^\circ\text{C}$ ) über mehrere Zyklen auf den Speichermodul des Materials visualisiert werden. Bei Proben mit dickerer Schichtdicke wirkt sich besonders der Einfluss der optischen Dichte der Anthracengruppen bei der Belichtung aus. Trotzdem zeigen die Messungen des Speichermoduls mittels DMA Messung eine gute Korrelation zu den beobachteten Trends, die in dünnen Schichten mittels UV-Vis Spektroskopie erhalten wurden.

Beide Studien (UV-Vis Spektroskopie und DMA Messung) zeigen einen deutlichen Einfluss des Anteils an funktionellen Anthracengruppen im Polymer auf die reversible Vernetzung und damit verbunden auch auf die Selbstheilungseffizienz.

Aus Tabelle IV.4 geht hervor, dass der Speichermodul mit der Konzentration an EpoxyPAK zunimmt und somit mit den Ergebnissen der Glasübergangstemperatur aus Tabelle IV.2 korreliert.

Tabelle IV.4: Übersicht der Speichermoduln der Polymere unter Einfluss der unterschiedlichen Stimuli

Zustand	Speichermoduln / MPa			
	0-VI	polyester- PAK_2	polyester- PAK_5	polyester- PAK_10
0: Polymer		2.280 ± 100	2.840 ± 100	3.000 ± 100
I: 1. UV-Belichtung		2.430 ± 100	3.760 ± 100	3.240 ± 100
II: 1. thermische Spaltung		1.900 ± 100	2.140 ± 100	1.900 ± 100
III: 2. UV-Belichtung		2.000 ± 100	2.820 ± 100	2.900 ± 100
IV: 2. thermische Spaltung		1.700 ± 100	1.870 ± 100	1.740 ± 100

Der Speichermodul nimmt bei einer Erhöhung von 2 Gew.-% auf 10 Gew.-% EpoxyPAK um etwa 30 % zu. Dieser Anstieg lässt sich auf die erhöhte Anzahl an starren aromatischen Einheiten im Polymer zurückführen, die zu einer erhöhten Steifigkeit der Materialien beitragen. Bei der Herstellung der Proben konnte beobachtet werden, dass eine Zugabe von mehr als 10 Gew.-% EpoxyPAK zu Epoxidmaterialien führte, die sich in ihrem Verhalten zu spröde für eine erfolgreiche Probenherstellung erwiesen. Es traten Risse im Millimeterbereich auf und machten so eine Verwertbarkeit und Charakterisierung der Proben unmöglich.

Abbildung IV.22 zeigt den Verlauf der normalisierten Speichermoduln und veranschaulicht so den Vergleich der Proben unabhängig von Absolutwerten über zwei Behandlungszyklen. Die Moduln wurden auf den erreichten Speichermodul nach erster erfolgter UV-Vernetzung ( $104 \text{ J cm}^{-2}$ ) bezogen und zeigten nach einer thermischen Behandlung, welche die Spaltungsreaktion der Polymere hervorruft eine signifikante Abnahme. Nach dem zweiten Belichtungsschritt, welcher eine erneute Vernetzung der Polymere hervorruft (vergleiche dazu UV-Vis Messungen in Abbildung IV.21) konnte der Modul wieder angehoben werden. Die Ergebnisse bestätigen ein Selbstheilungsvermögen, nach einem erneuten Anstieg des Moduls nach zweiter UV-induzierter Vernetzungsreaktion. Aus den Verläufen der Moduln in Abbildung IV.22

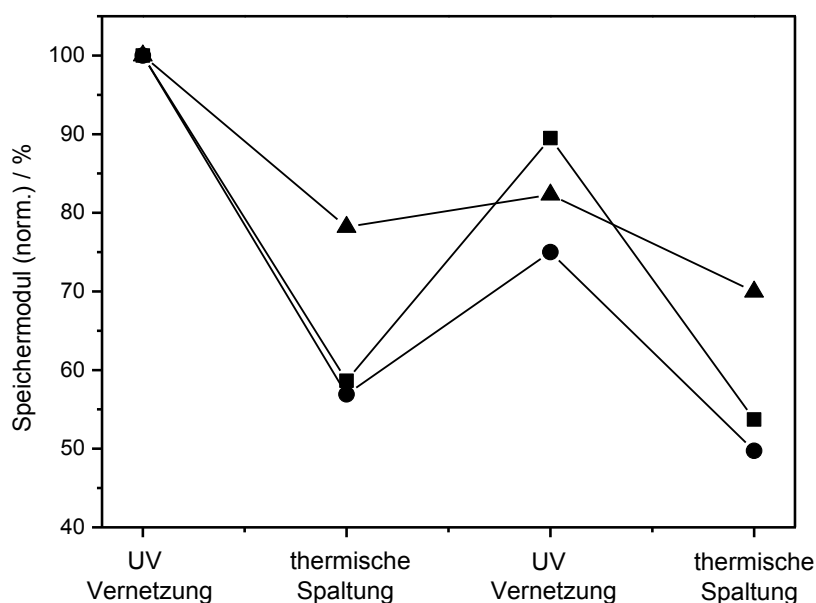


Abbildung IV.22: Normalisierte Speichermoduln der Proben in unterschiedlichen Behandlungsstufen von (▲) polyester-PAK\_2, (●) polyester-PAK\_5 und (■) polyester-PAK\_10

zeigt sich eine Abhängigkeit von Konzentration an EpoxyAnthracen in den Polymeren.

Aus folgendem Zusammenhang einer Materialeigenschaft (beispielsweise Bruchspannungen, Bruchdehnungen, div. Moduln und Energien, sowie auch generelle spektroskopisch ermittelte Werte aus NMR, IR, Lichtstreuung usw.) vor und nach dem Heilungsschritt ergibt sich die Effizienz in prozentuellem Anteil.<sup>[121,120]</sup>

$$\text{Heilungseffizienz} = 100 * \frac{\text{Eigenschaftswert}_{\text{geheilt}}}{\text{Eigenschaftswert}_{\text{initial}}} \quad (\text{IX})$$

Über die Änderung der Speichermoduln lässt sich die Selbstheilungseffizienz aus Gleichung (IX) bestimmen. Es konnte eine Abhängigkeit der Heilungseffizienz bezogen auf den Speichermodul von der Konzentration an EpoxyAnthracen beobachtet werden. Reversibel vernetzbare Polyester mit 2 Gew.-% EpoxyAnthracen zeigten eine

Heilungseffizienz von 5 %. Polyester mit 5 Gew.% EpoxyAnthracen zeigten eine Effizienz von 18 % und mit Polymeren mit 10 Gew.% EpoxyAnthracen wurden ca. 30 % erreicht.

### **6.3.2 Untersuchungen der reversibel vernetzten Epoxidmaterialien mittels 3-Punkt-Biegeprüfung**

Spröde Materialien, wie sie innerhalb dieser Arbeit behandelt werden, werden bei der 3-Punkt-Biegeprüfung üblicherweise nicht auf Zug geprüft, da es schwierig ist, Proben der nötigen Geometrie herzustellen und anschließend einzuspannen. Eine Alternative ist die Messung der Biegefestigkeit. Für den Belastungsfall der Biegung eines symmetrischen Materialquerschnitts kommen in der einen Randfaser Zug- und in der gegenüberliegenden Randfaser Druckspannungen vor. Die Spannungen nehmen auf beiden Seiten mit dem Abstand von der neutralen Faser, in welcher keine Spannung auftritt, zu und die maximalen Spannungen treten hierbei jeweils in den Randfasern auf. Durch den Biegeversuch wird auf die Probe ein Biegemoment eingebracht, welches bis zum Erreichen der Streckgrenze gesteigert werden kann. Im Randbereich treten plastische Dehnungsanteile auf.<sup>[139]</sup>

Es wird darauf hingewiesen, dass in diesem Teil der Arbeit die Analyse des Biegeverhaltens nicht im Vordergrund steht, sondern eine Einschätzung des Verhaltens zur Selbstheilung der Materialien erfolgt und die Auswirkung einer UV-Belichtung und thermischen Spaltung visualisiert werden soll. Aus den gemessenen Kraft-Durchbiegungskurven wurden keine Spannungsverteilungen berechnet, da der Einfluss von Schubspannungen und inhomogener Probengeometrie schlussendlich zu hoch ist, dass die tatsächlich wirksamen Spannungen drastisch verfälscht werden.

Die Ergebnisse der Selbstheilungseffizienz aus den Untersuchungen durch DMA Messungen wurden mit der durch 3-Punkt-Biegeprüfung ermittelten Standardkraft korreliert.

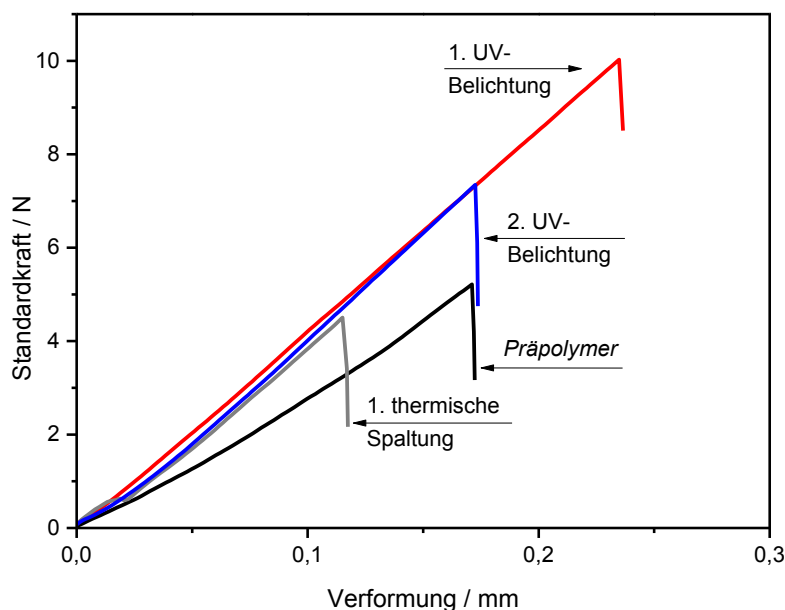


Abbildung IV.23: Kraft-Verformungskurven aus den 3-Punkt-Biegeprüfungen ausgewählter Polyesterpolymere mit 5 Gew.-% EpoxyAnthracen von Proben in unterschiedlichen Behandlungsstufen (Polymer, UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ), thermische Spaltung (90 min,  $130^\circ\text{C}$ ), erneute UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ))

Die Kurven in Abbildung IV.23 und Abbildung IV.24 zeigen nach der Dimerisierung der Anthracene mit UV-Licht einen deutlichen Anstieg in der maximalen Standardkraft bei Bruch, sowie einen deutlichen Anstieg in der Steigung, welche ein Maß für die Steifigkeit darstellt. Durch die gebildeten Vernetzungspunkte im Polymer stieg der Widerstand gegen Verformung und somit konnte ein Anstieg in der Steifigkeit bestätigt werden.

Jedoch sind Steifigkeiten und Bruchdehnungen durch die Messung (Messaufbau, Probengeometrie, Steifigkeit der Maschine, etc.) stark fehleranfällig. Für die Berechnungen zur Heilungseffizienz (siehe Gleichung (IX)) wurden die maximal erreichten Standardkräfte herangezogen.

Aus den Messdaten der Biegeprüfung ergab sich für Polymere mit 5 Gew.-% EpoxyAnthracen eine Effizienz von 28 % und für Polymere mit 10 Gew.-% EpoxyAnthracen eine Effizienz von 80 % bezogen auf die maximal erreichte Kraft.



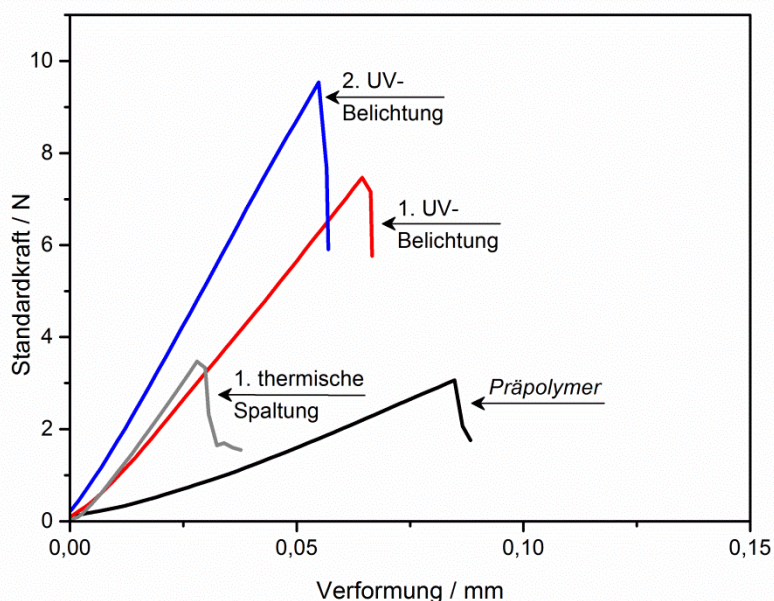


Abbildung IV.24: Kraft-Verformungskurven aus den 3-Punkt-Biegeprüfungen ausgewählter Polyesterpolymere mit 10 Gew.% EpoxyAnthracen von Proben in unterschiedlichen Behandlungsstufen (Polymer, UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ), thermische Spaltung (90 min,  $130^\circ\text{C}$ ), erneute UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ))

Die Eigenschaft des Materials mit EpoxyPAK zur Selbstheilung basiert auf der Annahme, dass durch mechanisches Versagen gezielt die durch UV-Belichtung gebildeten Cyclooctan-Strukturen der Anthracendimere brechen. Durch die Heilung konnte der mechanisch hervorgerufene Riss im polyester-PAK wieder thermisch verschlossen werden. Die nachfolgende UV-Belichtung führte zur erneuten Dimerisierung der gespaltenen Anthracengruppen unter Rückgewinnung der ursprünglichen mechanischen Eigenschaften des Materials.

Young-Kyu Song et al. zeigten den Einsatz von Anthracendimeren in Polymeren (PVOH) als Fluoreszenzmarker zur Rissdetektion. Die Forschungsgruppe beobachtete eine starke optische Absorption der Proben und Fluoreszenzemission, wenn Risse in Polymerfilmen initiiert wurden, während der unbeschädigte Film nicht fluoreszierte. Sie erklärten dieses Phänomen durch eine mechanochemisch hervorgerufene Spaltung der Cyclooctan-Struktur der Anthracendimere.

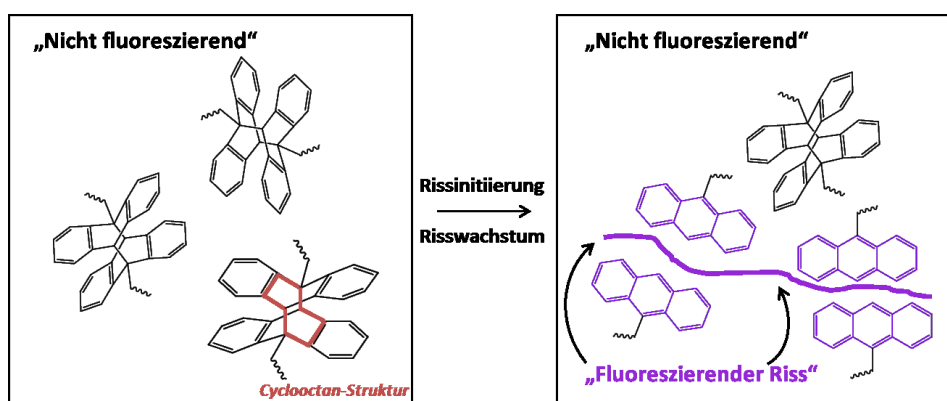


Abbildung IV.25: Schematische Darstellung der durch einen Riss hervorgerufenen Änderung der Fluoreszenz; adaptiert aus Referenz<sup>[140]</sup>

Es wurde beobachtet, dass die in den Rissebenen durch Anregung bei UV-Licht zwischen 330-385 nm emittierte Fluoreszenz das Emissionsmaximum im Bereich von 500-600 nm hat.<sup>[140]</sup>

Unter Verwendung einer UV-Lampe ( $\lambda=366$  nm) wurde mittels Aufnahme von Mikroskopbildern dünner Filme von polyester-PAK\_10 der mechanisch hervorgerufene Bruch der Anthracendimere nachgewiesen. Wie in Abbildung IV.26 (rechtes Mikroskopbild) klar ersichtlich ist, kommt es durch einen Riss in der Polymermatrix zur Fluoreszenz in der Rissebene.

In einem weiteren Versuch wurde der durch den Biegeversuch hervorgerufene mechanische Bruch der Proben aus Polymeren mit der höchsten Heilungseffizienz (polyester-PAK\_10 mit 10 Gew.-% Epoxy-Anthracen) durch einen thermischen Schritt bei 60°C verschlossen erneut belichtet und anschließend wieder bis zum Bruch getestet und erneut „geheilt“ (siehe schematische Darstellung in Abbildung IV.27).

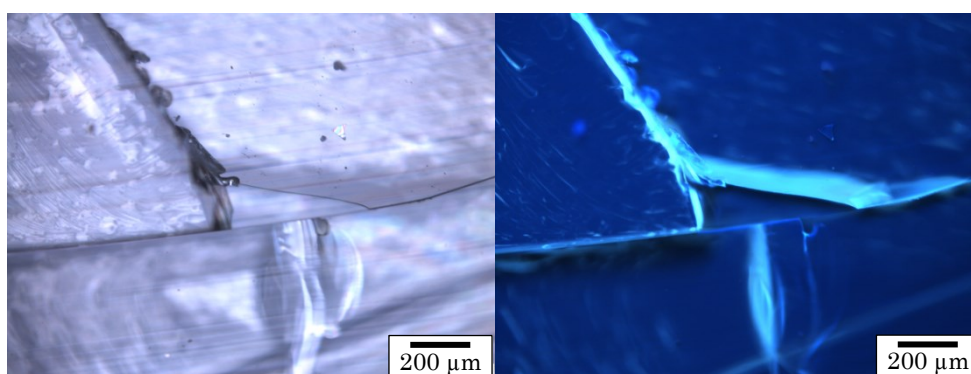


Abbildung IV.26: Mikroskopbilder von initiierten Rissen in dünnen Filmen von polyester-PAK\_10 nach UV-Belichtung (links: Auflicht; rechts: Fluoreszenzlampe bei 366 nm)

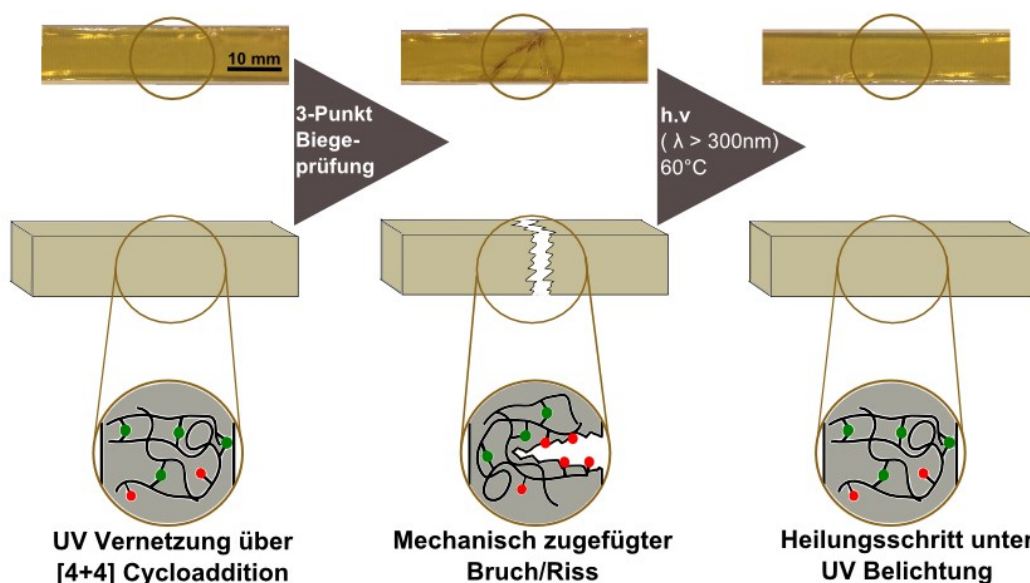


Abbildung IV.27: Darstellung der Messzyklen zur Untersuchung der Heilung von Polymeren mit 10 Gew.-% Epoxyanthracen

Zur Veranschaulichung der Heilungseffizienz der Proben wurden die erreichten Standardkräfte nach jeder Heilung in Tabelle IV.5 gelistet. Die Versuche zeigten, dass das Niveau der Maximalkräfte nach Heilen (UV-Belichtung bei 60°C, 104 Jcm<sup>-2</sup>) des mechanischen Bruchs wieder erreicht wird. Die Ergebnisse zeigen, dass eine erneute UV-Vernetzung nach erfolgter Spaltungsreaktion der Vernetzungspunkte zu vergleichbaren Maximalkräften in den Proben führt, wie in Proben, welche nur einmal vernetzt wurden.

Tabelle IV.5: Übersicht der erreichten Maximalkräfte unbeschädigt und nach zweimal erfolgter Heilung

Probenkennung		Maximalkraft / N
	unbeschädigt	8.78
polyester-10_PAK (UV-ernetzt 104 J cm <sup>-2</sup> )	Heilung 1	7.46
	Heilung 2	9.6
	unbeschädigt	9.5
polyester-10_PAK (UV-ernetzt 104 J cm <sup>-2</sup> , thermisch gespalten 90 min 130°C, UV-ernetzt 104 J cm <sup>-2</sup> )	Heilung 1	8.95
	Heilung 2	10.4

Das ist ein deutlicher Vorteil dieser reversiblen Materialien. Gerade wenn ein Versagen öfter in der gleichen Versagenszone auftritt, haben heteronome Materialien den entscheidenden Vorteil, dass durch reversible Heilungszyklen der Heilungsprozess beliebig oft ablaufen kann.<sup>[102]</sup>

## **7 O-NITROBENZYLESTER-ENTHALTENDES MONOMER FÜR PHOTOSPALTBARE POLYMERE MIT VERBESSERTER REZYKLIERBARKEIT**

Bei den experimentellen Arbeiten dieses Kapitels wirkte DI Manuel Kreimer im Zuge der Anfertigung seiner Diplomarbeit mit. Teilergebnisse dieser Tätigkeiten wurden bereits veröffentlicht.

Die Photoisomerisierung von *o*-Nitrobenzyl (*o*-NB) alkohol Derivaten wurde bereits 1966 von Woodward et al. untersucht. Das Interesse galt damals dem gezielten Einsatz dieser UV-labilen Gruppen als Schutzgruppen. Erst später wurde der tatsächliche Mechanismus dieser kontrollierten Spaltung der *o*-NB Gruppen im Detail aufgeklärt. Durch UV-Belichtung mit Wellenlängen zwischen 300 und 350 nm kommt es zu einer Umlagerung und schließlich zur Spaltung innerhalb dieser Gruppe. Die Spaltung von *o*-NB Ester führt zu dem zugehörigen *o*-Nitrosobenzaldehyd und der Bildung einer Carbonsäure.<sup>[74,141,142]</sup>

Dieser Teil der Arbeit behandelt den gezielten Einsatz dieser UV-labilen Gruppen für verbesserte Recyclingeigenschaften in epoxidbasierenden Polymeren. Gerade duromere Materialien mit ihrer hochvernetzten Grundstruktur können teils nur über mechanische Verfahren oder durch Einsatz von starken und aggressiven Medien aufgearbeitet und sehr oft gar nicht recycelt werden. Dies geschieht unter hohem Verlust von wertvollen Ressourcen und Rohstoffen, die dadurch nicht mehr zurückgewonnen werden können. Viele Forschungen richten daher in Hinblick auf Ressourcenschonung und Energieeffizienz ihre Suche auf neue Recyclingtechnologien und innovative Materialentwicklungen.

### **7.1 DESIGN DER UV-SPALTbaren POLYMERE MIT EPOXYNBE**

#### **7.1.1 Thermische Härtung mit Anhydriden zu Polyesternetzwerken**

Über eine epoxidbasierende Harzformulierung wurden UV-sensitive Netzwerke mit unterschiedlichen Netzwerkichten hergestellt. Je nach Konzentrationen der mono- und bifunktionellen Epoxidmonomere wurden nach der thermischen Härtung unterschiedliche polymere und duromere Materialien erhalten.

UV-spaltbare kovalente Bindungen der gehärteten Epoxidmischungen wurden über das bifunktionelle (2-Nitro-1,4-phenylen) bis(methylen)bis(2-(oxiran-2-yl)acetat (EpoxyNBE), welches über eine Zweischnittsynthese hergestellt wurde, erreicht und eingestellt. EpoxyNBE wurde als Auftragssynthese von der Fa. AGLYCON (Grambach, AT) in einer Ausbeute von 50 % synthetisiert.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR und FT-IR Spektren sind in Übereinstimmung mit der erwarteten chemischen Struktur.

Beim Design der UV-spaltbaren Materialien kamen sowohl thermische als auch photochemische Härtungsmechanismen zum Einsatz. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Esterbindung vom Monomer EpoxyNBE gegenüber alkalischen Komponenten schränkt gängige Aushärtmethoden (v.a. Härtung mit mehrfach funktionellen Aminen) von Epoxidharzsystemen bedeutend ein. Aus diesem Grund wurde die thermische Härtung mit Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid für vorliegende Epoxidssysteme mit EpoxyNBE gewählt, wie sie schon für die selbstheilenden Polymere auf Basis des Stimuli sensitiven EpoxyPAKs beschrieben wurde. Ein tertiäres Amin wurde als Beschleuniger eingesetzt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Basizität des Amins nicht ausreicht, um den Ester zu spalten, die Härtungstemperatur aber von  $140^\circ\text{C}$  auf  $70^\circ\text{C}$  gesenkt werden kann. Bei der thermischen Härtung wurden je nach Zusatz des monofunktionellen Epoxidmonomers unterschiedlich stark vernetzte Polyester gebildet (siehe Abbildung IV.28).

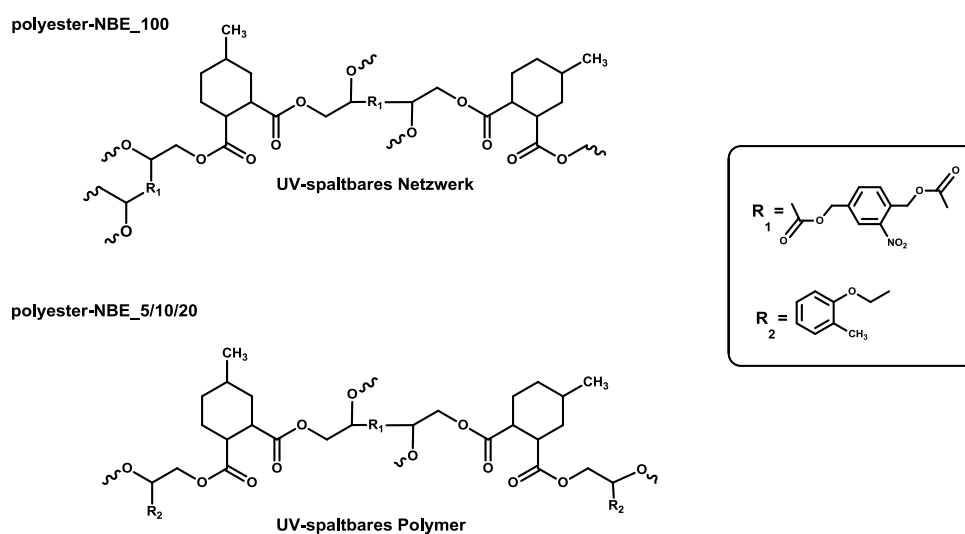


Abbildung IV.28: Darstellung der hergestellten UV-sensitiven Polymere und Duomere über thermische Härtung mit Anhydriden

Über aminkatalysierte ringöffnende Reaktion der Epoxidgruppen der Monomere unter Addition eines anhydridbasierenden Vernetzers wurden Polyesteretzwerke hergestellt. Durch Zugabe des bifunktionellen Epoxymonomers EpoxyNBE wurden Vernetzungsstellen im Polyester ausgebildet. Die Reaktionskinetik des thermischen Härtungsschritts kann über die quantitative Auswertung der charakteristischen Absorptionsbanden mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt werden.

Abbildung IV.29 zeigt einen Vergleich der zugehörigen FT-IR Spektren von polyester-NBE\_5 vor und nach der thermischen Härtung bei 70°C. Während der Härtung wurde eine signifikante Abnahme der charakteristischen Absorptionsbanden des Säureanhydrids (C=O bei 1860 und 1787 cm<sup>-1</sup>) beobachtet. Nach dem vollständigen Umsatz (Reaktionszeit von 12 h) sind diese charakteristischen Banden vollständig verschwunden. Die gleichzeitige Zunahme der Absorption bei 1740 cm<sup>-1</sup> deutet auf die Bildung des Esters hin, welcher durch die ringöffnende Reaktion zwischen Epoxid und Anhydrid entsteht. Die charakteristische Epoxidbande bei 916 cm<sup>-1</sup> zeigte während der Härtung eine deutliche Abnahme und ist nach 12 h vollständig verschwunden.

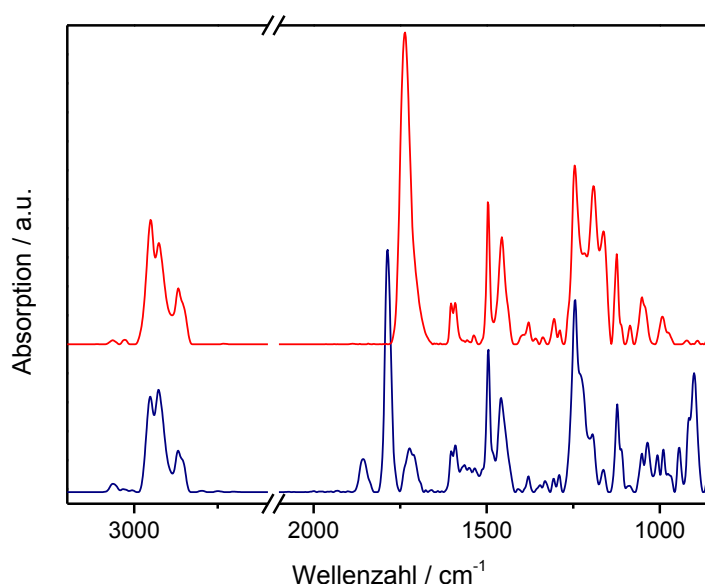


Abbildung IV.29: Charakteristische FT-IR Spektren von polyester-NBE\_5 vor (blaue Linie) und nach (rote Linie) einer thermischen Härtung (70°C für 13 h)

Vor einer anschließenden Belichtung muss eine vollständige Umsetzung der Epoxidgruppen gesichert sein, da durch die Photoisomerisierung der *o*-Nitrobenzylestergruppen freie Carbonsäuren gebildet werden, die mit den verbleibenden Epoxidgruppen unter Ausbildung von Vernetzungsstellen reagieren können.<sup>[76,77,143]</sup> So würde es neben der gewünschten UV-induzierten Spaltung der Vernetzungsgruppen, auch gleichzeitig zu einer Vernetzung bzw. Kettenverlängerung der Epoxidmaterialien kommen.

Die Härtungskinetik wurde im FT-IR verfolgt, wobei die quantitative Abnahme der Epoxidbande für die Auswertung der Härtungsgeschwindigkeit herangezogen wurde. Abbildung IV.30 zeigt deutlich, dass die Härtung nicht von der Konzentration des EpoxyNBE in der Formulierung beeinflusst wird und nach einer Reaktionszeit von 12 h ist ein vollständiger Umsatz der Epoxidgruppen zu beobachten.

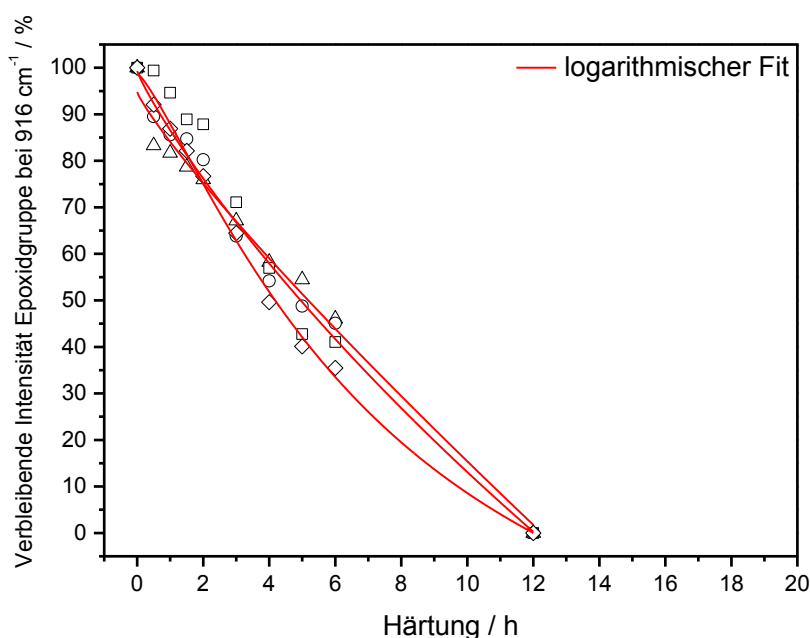


Abbildung IV.30: Abnahme der normierten Epoxidbande in Abhängigkeit der Härtungszeit bei  $T=70^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta$ ) polyester-NBE\_5, ( $\square$ ) polyester-NBE\_10, ( $\circ$ ) polyester-NBE\_20 und ( $\diamond$ ) polyester-NBE\_100



Tabelle IV.6: Physikalisch-chemische Eigenschaften der UV-spaltbaren Polymere

	<b>EpoxyNBE</b>	<b>T<sub>g</sub></b>	<b>Speichermodul</b>
	Mol.-%	°C	MPa
polyester_NBE_5	5	53	3190 ± 100
polyester_NBE_10	10	57	3230 ± 100
polyester_NBE_20	20	60	3390 ± 100
polyester_NBE_100	100	65	

Die Zugabe des monofunktionellen niedrig viskosen Glycidyl-2-methylphenylethers (GME) führte zu einer stufenweisen Verringerung der Glasübergangstemperatur der polymeren Netzwerke und dadurch zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ketten. Gleichzeitig konnte mit dem Zusatz an GME die optische Dichte verringert werden. Es wurde beobachtet, dass die UV-sensitiven Epoxidmaterialien für eine Herstellung für Proben mit einer Dicke >1 mm sehr spröde Eigenschaften aufweisen, sodass eine Handhabung des Materials über einer Zugabe von 20 Mol-% EpoxyNBE nicht möglich ist.

### 7.1.2 UV-induzierte kationische Härtung mit Photosäuregeneratoren zu Polyethernetzwerken

In den letzten Jahrzehnten wurden alternativen Härtungsmethoden von Epoxiden intensiv untersucht. In diesem Abschnitt der Arbeit wurde die kationische Polymerisation bearbeitet, da diese Härtungsart von Epoxiden viele Vorteile aufweist, wie z.B. eine lange Lagerstabilität in der Endmischung und keine flüchtigen Substanzen in der Formulierung. Selten werden innere Spannungen beobachtet und niedrige Prozesstemperaturen sowie schnelle Prozesszeiten sind weitere Vorteile dieser Härtung.<sup>[144]</sup>

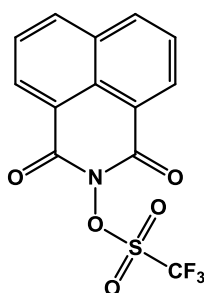


Abbildung IV.31: Chemische Struktur des *N*-Hydroxynaphthalimidtriflats (NHNT)

Zur Untersuchung der photoinduzierten Vernetzung zu Polyethernetzwerken (siehe Abbildung IV.32) wurden dünne Filme von Harzmischungen mit 10 Mol% EpoxyNBE und 90 Mol% GME mit 4 bis 8 Gew.-% des nicht ionischen Photosäuregenerators (engl. Photoacid generator, kurz: PAG) *N*-Hydroxynaphthalimidtriflat (NHNT, siehe Abbildung IV.31) hergestellt. In folgenden Abschnitten werden diese Polymere polyether-NBE\_10-X (mit X Gew.-% PAG) bezeichnet.

Die Belichtung der dünnen Schichten wurde mit der Hg-Niederdruckdampfampe vorgenommen. Die nicht optimale spektrale Übereinstimmung der Absorptionsmaxima des NHNT mit der Emissionswellenlänge der Lichtquelle (siehe Abbildung IV.33) führt zu längere Belichtungszeiten.

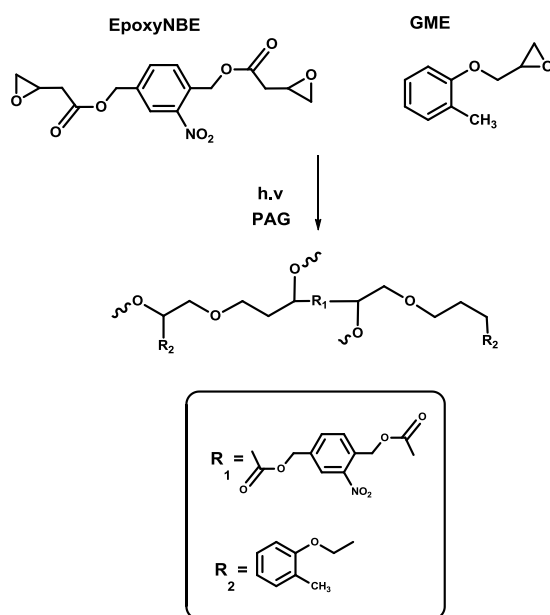


Abbildung IV.32: Bildung von Polyethernetzwerken durch kationische Härtung von EpoxyNBE bzw. GME mittels PAG unter UV-Belichtung

Trotzdem wurden diese Einstellungen für die Belichtung gewählt, um die mögliche Spaltungsreaktion der *o*-NBE Gruppen in der Schicht zu verhindern. Die Belichtung ergibt die Umsetzung des PAG und die erfolgreiche Ausbildung der Polyethernetzwerke.

Nach erfolgter UV-Belichtung ( $\lambda=254$  nm) und während der Dunkelreaktion bei 70°C wurde die zeitabhängige Abnahme der Epoxidbande bei 917  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, auf Basis dessen die quantitative Auswertung für die Darstellung der Reaktionskinetik der unterschiedlichen Reaktionsmischungen (4 - 8 Gew.-% NHNT, siehe Abbildung IV.35) vorgenommen wurde.

Ebenso konnte die Bildung der Hydroxylgruppen während der Reaktion (charakteristische Schwingung bei 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Mit den gewählten Prozessparametern der UV-Belichtung konnte keine signifikante Abnahme der  $\text{NO}_2$ -Schwingung beobachtet werden, was eine Photoisomerisierung der *o*-NBE Gruppen ausschließt.

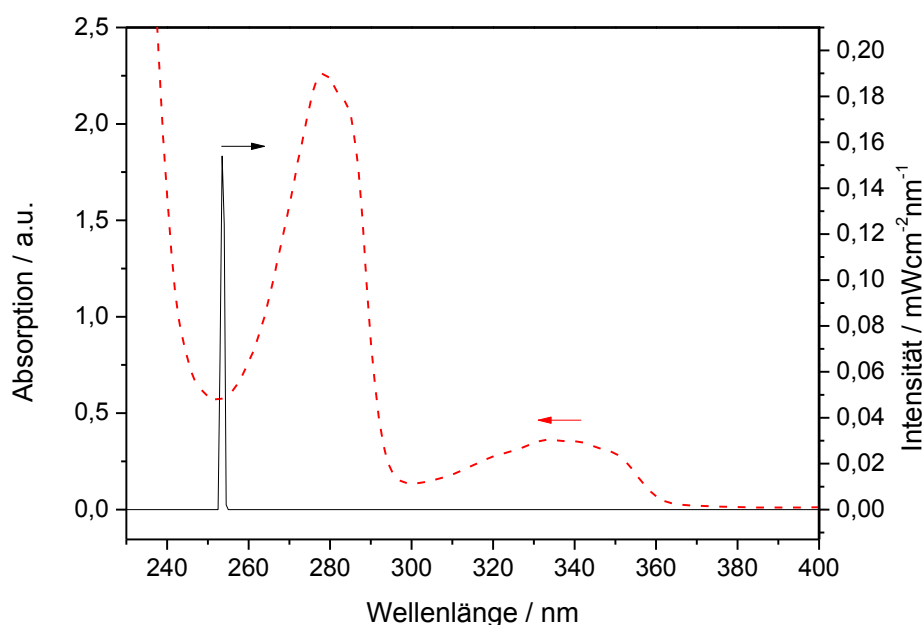


Abbildung IV.33: Absorptionsspektrum von NHNT in THF ( $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ; rote Strichlinie) und Emissionsspektrum der verwendeten monochromatischen Lichtquelle (schwarze Linie)

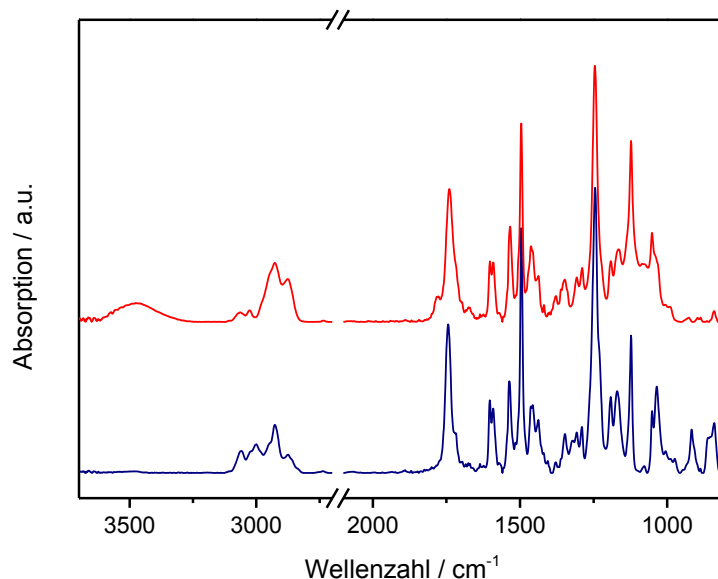


Abbildung IV.34: Charakteristische FT-IR Spektren von polyether-NBE\_10-4 (mit 4 Gew.-% PAG) vor Belichtung (blaue Linie) und nach Belichtung mit Dunkelreaktion bei 70°C (254 nm, 156 mJ.cm<sup>-2</sup>; rote Linie)

Für die Reaktionskinetik wurden dünne Schichten mit unterschiedlichen Mengen an NHNT (4 – 8 Gew.%) hergestellt, monochromatisch mit UV-Licht der Wellenlänge von 254 nm belichtet (156 mJ.cm<sup>-2</sup>) und anschließend für mehrere Stunden im Dunkeln bei 70°C ausgehärtet („dark reaction“). Stündlich wurde ein FT-IR Spektrum aufgenommen.

Die Auswertung der Reaktionskinetik über die Temperzeit bei 70°C zeigt deutlich, dass eine gesteigerte Zugabe des PAG zu höheren Umsätzen führt. Nach 6 h Temperzeit wurde bei einem Zusatz von 8 Gew.-% NHNT bereits 80 % der Epoxidgruppen umgesetzt, während hingegen bei 6 Gew.-% ein Umsatz von 68 % und bei 4 Gew.-% ein Umsatz von nur 60 % erreicht wurde (siehe Abbildung IV.35).

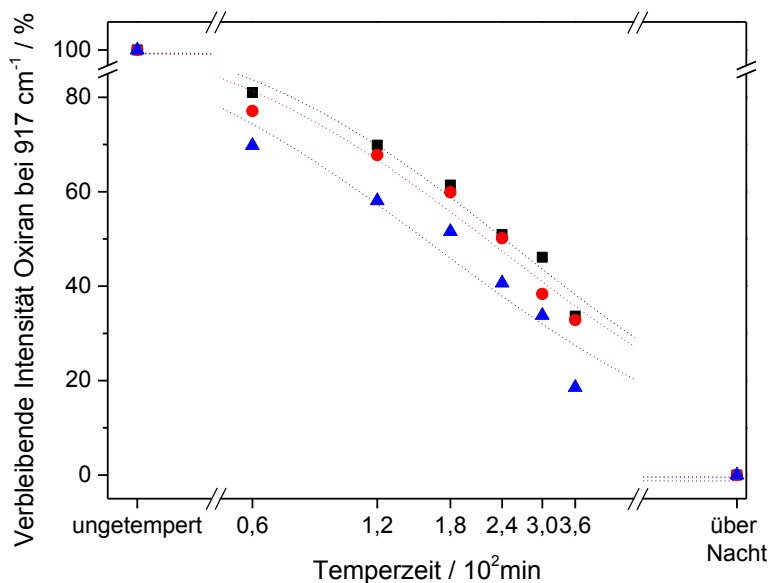


Abbildung IV.35: Härtingkinetik durch quantitative Auswertung der Abnahme der normierten Epoxidbande bei 917 cm<sup>-1</sup> nach einer Belichtung bei 254 nm über die Reaktionszeit bei 70°C von (■) polyether-NBE\_10-4, (●) polyether-NBE\_10-6 und (▲) polyether-NBE\_10-8

## 7.2 UV-SPALTUNGSREAKTION DER *o*-NITROBENZYLESTER GRUPPEN IM MIT SÄUREANHYRID HERGESTELLTEN POLYMER

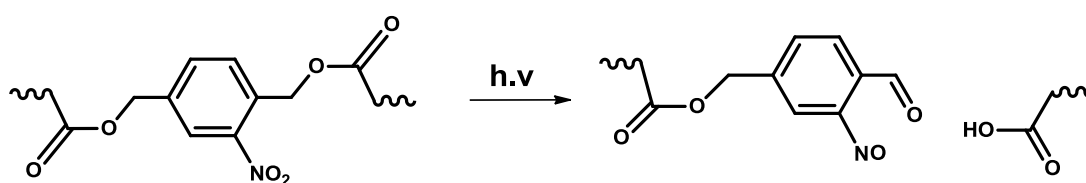


Abbildung IV.36: Beispiel der UV-Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters im Polymer

Die bevorzugte intramolekulare Umlagerung und schließlich Spaltung von Derivaten des *o*-Nitrobenzylalkohols durch UV-Licht ( $\lambda > 300$  nm) basiert auf einem radikalischen Mechanismus. Der *o*-Nitrobenzylester wird unter Bildung eines aci-Nitroz Zwischenprodukt in den zugehörigen Nitrosobenzaldehyd und die Carbonsäure gespalten (siehe im Beispiel in Abbildung IV.36). Charakteristisch für diese Photoreaktion ist die Gelbfärbung der Substanz durch Bildung von Azobenzol-derivaten.<sup>[63,145,79]</sup>

Die UV-induzierte Spaltung der vorliegenden Polyesternetzwerke mit unterschiedlichen Anteilen an *o*-Nitrobenzylestergruppen wurde mit einer polychromatischen Mitteldruckdampfampe vorgenommen. Die Photo-reaktion wurde bei Wellenlängen über 300 nm ausgelöst, in der die Lampe eine hohe Intensität im Emissionsspektrum aufweist (siehe Abbildung IV.37). Die Spaltungsreaktion durch UV-Licht kann über spektroskopische Methoden (UV-Vis und FT-IR Spektroskopie) verfolgt werden.

Die Auswirkungen der Belichtung auf die Eigenschaften der UV-sensitiven Polymere und Duromere werden am Beispiel des polyester-NBE\_5 gezeigt. Das UV-Vis Spektrum zeigt die erwarteten Absorptionsmaxima der  $\pi$ - $\pi^*$  Übergänge der Arylchromophore (Peakmaximum bei 270 nm). Vor Belichtung absorbieren die Carbonylgruppen des Esters (C=O) bei 190 nm ( $\pi$ - $\pi^*$  Übergang) und nahe 270 nm ( $n$ - $\pi^*$  Übergang). Eine Belichtung ( $70 \text{ J cm}^{-2}$ ) unter inerter Atmosphäre führt zu einer signifikanten bathochromen Verschiebung zu Wellenlängen über 300 nm aufgrund der Entstehung der Nitrosogruppen und nachfolgenden Bildung von Azobenzol in den Polymeren. Die Bildung von Azobenzol führte zu einer auffälligen Gelbfärbung der dünnen Schichten.<sup>[63]</sup>

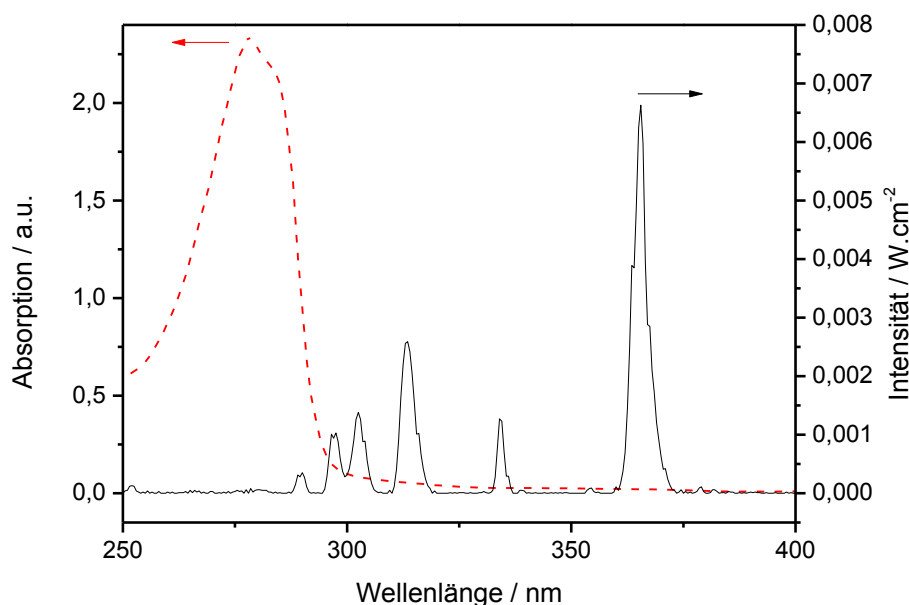


Abbildung IV.37: Absorptionsspektrum des EpoxyNBE (rote Strichlinie) und Emissionsspektrum der verwendeten polychromatischen Lichtquelle (schwarze Linie)

Qualitativ und quantitativ wurde der Umsatz der Spaltungsreaktion mittels FT-IR Spektroskopie beobachtet und ausgewertet. Nach einer Belichtung ( $70 \text{ J cm}^{-2}$ ) von polyester-NBE\_5 (siehe Abbildung IV.39) konnte eine deutliche Abnahme der charakteristischen Absorption der  $\text{NO}_2$ -Gruppe bei  $1537 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Zusätzlich trat eine Verbreiterung der Carbonylbande bei  $1736 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  Streckschwingung) auf, welche die Bildung der Carbonsäure durch die UV-Spaltung anzeigt.

Die quantitative Auswertung der zeit- bzw. dosisabhängigen Spaltungsreaktion der *o*-Nitrobenzylestergruppen der hergestellten Polyesternetzwerke wurde auf Basis der Abnahme des charakteristischen Absorptionspeaks der  $\text{NO}_2$ -Gruppe bei  $1537 \text{ cm}^{-1}$  vorgenommen. Die Umsatzkurven (siehe Abbildung IV.40) zeigen eine Abhängigkeit des Umsatzes vom Anteil an EpoxyNBE im Polymer.

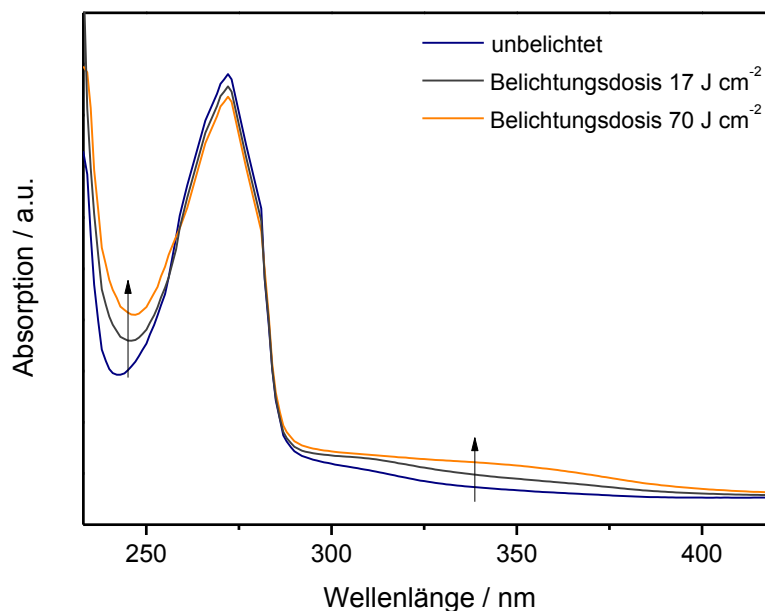


Abbildung IV.38: UV-Vis-Spektren von polyester-NBE\_5 vor und nach einer UV-Belichtung ( $17$  und  $70 \text{ J/cm}^2$ )

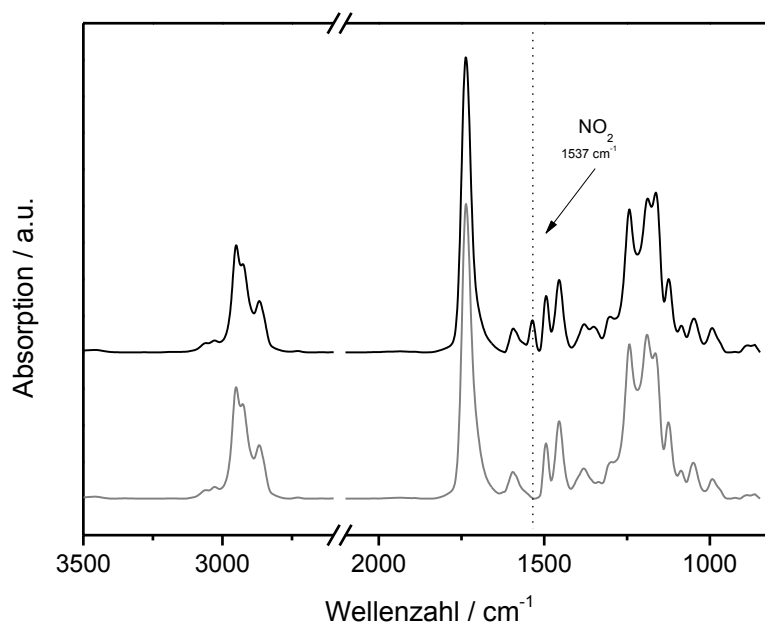


Abbildung IV.39: Charakteristisches FT-IR Spektrum von polyester-NBE\_5 vor (schwarze Linie) und nach (graue Linie) einer UV-Belichtung (70 J/cm<sup>2</sup>)

Zwei essentielle Vorgänge in den Polymeren beeinflussen direkt den Umsatz der Photospaltung. Zum einen wirkt die Bildung des Azofarbstoffs als innerer Filter und verlangsamt die Photoreaktion bei längerer Belichtung.<sup>[63]</sup> Zum anderen nimmt die Eigenabsorption der Chromophore über die Schichtdicke zu und schwächt die Intensität des einfallenden Lichts in tieferliegenden Schichten (Lambert-Beer Gesetz).<sup>[146]</sup>

Werden die Umsatzkurven in Abbildung IV.40 verglichen, zeigt sich, dass eine höhere Konzentration des UV-sensitiven Monomers zu höheren Belichtungs Dosen, welche für einen vollständigen Umsatz notwendig sind, führte. Eine Verdoppelung des Anteils von 5 Mol-% EpoxyNBE auf 10 Mol-% führte zu einer Erhöhung der Dosis um 30 %. Eine erneute Verdopplung auf 20 Mol-% EpoxyNBE rief eine doppelt so lange Belichtung verglichen mit 10 Mol-% EpoxyNBE hervor. Besonders drastisch wirkte sich der Effekt aus, wenn das Polyesternetzwerk (genannt polyester-NBE\_100) aus EpoxyNBE und HHMPA, mit Verzicht der verdünnenden Komponente GME, aufgebaut wird. Für einen vollständigen Umsatz war in diesem Fall eine Dosis von 1260 J cm<sup>-2</sup> notwendig.



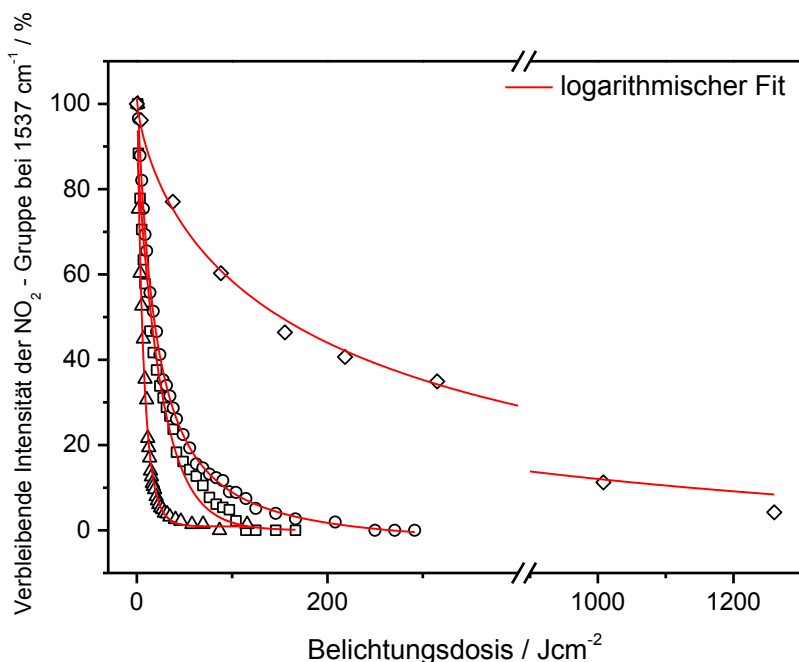


Abbildung IV.40: Vergleich der Umsatzkurven mit normierter Flächenänderung des NO<sub>2</sub>-Peaks bei 1537 cm<sup>-1</sup> während der Belichtung von (Δ) polyester-NBE\_5, (□) polyester-NBE\_10, (○) polyester-NBE\_20 und (◇) polyester-NBE\_100

### 7.2.1 Herstellung eines Positivresists

Funktionelle Moleküle, die unter UV-Belichtung eine kontrollierte Spaltungsreaktion durchführen, finden häufig Anwendung als Positivphotolacke in der Lithographie. Der bereits lang verfolgte Trend geht hin zu immer höheren Auflösungen, die durch aktive Moleküle, die im niedrigen Wellenlängenbereich absorbieren und die Spaltungsreaktion auslösen, erreicht werden können.

Zur Herstellung eines Resists ergeben sich einige Anforderungen an das Netzwerk. Es soll (i) bei Herstellung keine Entmischung der Komponenten auftreten, (ii) eine hohe Netzwerkdicke aufweisen, dass es im unbelichteten Zustand unlöslich bleibt und (iii) durch Belichtung lösbar werden. Unterschiedliche *o*-Nitrobenzylesterderivate fanden bereits Anwendung als Positivresist in vorangegangenen Forschungsarbeiten.<sup>[147,148,77]</sup>

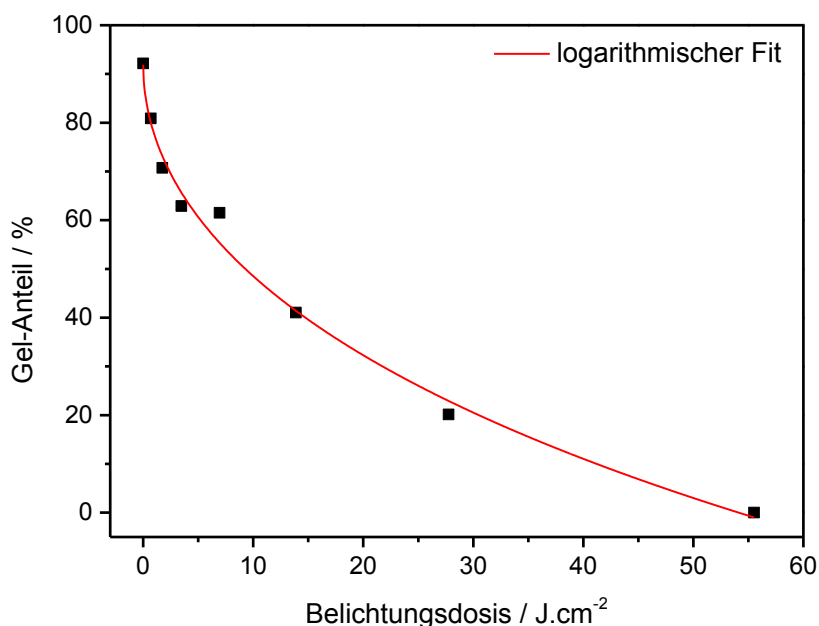


Abbildung IV.41: Gel-Anteile von Schichten von polyester-NBE\_100 nach Belichtung und Entwicklung in THF (15 min) in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis

Diese Anforderungen wurden im Wesentlichen ausschließlich durch das ohne Verdünnung durch die Epoxidkomponente GME hergestellte Netzwerk polyester-NBE\_100 erreicht. Durch eine vorangehende Sol-Gel Analyse wurden das Verhalten und die Sensitivität des Netzwerkes abgeschätzt. Dünne Schichten von polyester-NBE\_100 wurden hergestellt, belichtet und anschließend mit THF entwickelt. Durch integrale Flächenauswertung des Carbonylpeaks bei  $1736\text{ cm}^{-1}$  (C=O Streck-schwingung) in den FT-IR Spektren nach Belichtung und nach Entwicklung lässt sich quantitativ beurteilen welcher Anteil der Schicht in Lösung gegangen ist. Der logarithmische Fit der Datenpunkte in Abbildung IV.41 zeigt eine schnelle Änderung der Löslichkeit bis zu einer Dosis  $3.5\text{ J cm}^{-2}$ . Ab dieser Dosis änderte sich die Löslichkeit des Films aufgrund der zunehmenden optischen Dichte im Polymer durch die Bildung von Azobenzenen als Spaltungsprodukt nur mehr sehr langsam. Ab einer Belichtungs-dosis von  $55\text{ J cm}^{-2}$  wurde das gesamte Netzwerk löslich.

Der Kontrast ergibt sich aus der Steigung der linearen Annäherung im letzten Kurvenabschnitt (siehe Abbildung IV.42). Aus der vorliegenden Sol-Gel Untersuchung ergibt sich ein Kontrast von 4.8. Die Dosis zur Beginn der Auflösung des Netzwerkes erhält man durch Extrapolation der

linearen Annäherung auf einen Gel-Anteil von 100% und wird durch eine Dosis von  $1.9 \text{ J cm}^{-2}$  definiert. Der hohe Kontrast und das gute Auflösungsvermögen des vorliegenden Materials verspricht gute Eigenschaften für eine erfolgreiche Anwendung in der Resisttechnologie.<sup>[149]</sup>

Um die Anwendbarkeit des polyester-NBE\_100 als Resistmaterial zu zeigen wurden dünne Schichten des vernetzten Polymers durch eine Quarz-Chrom Maske des Mask Aligners (MJB4 SUSS, 500W, HgXe Lampe, 100 s) photostrukturiert. Durch die Belichtung kam es zur Spaltung der Vernetzungsstellen im Polyester und es entstanden lösliche Bereiche der polymeren Schicht. Ein nachfolgender Entwicklungsschritt mit  $\text{CHCl}_3$  löste die belichteten Bereiche.

Die unlöslichen Strukturen konnten mittels Lichtmikroskopie, Konfokalmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie abgebildet werden. In diesen Versuchen konnte eine Auflösung bis  $8 \mu\text{m}$  erreicht werden. Die mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung IV.43) zeigen eine dünne Schicht nach strukturierter Belichtung und erfolgter Entwicklung.

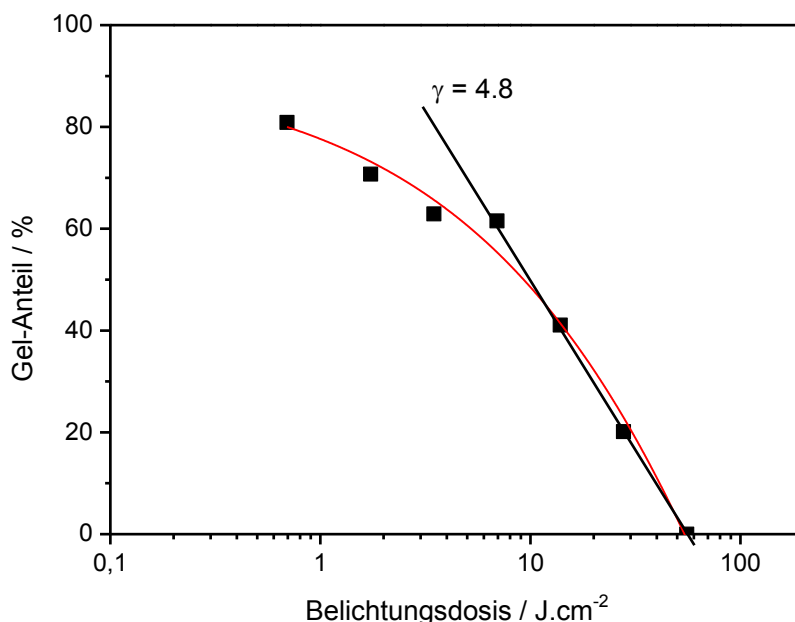


Abbildung IV.42: Darstellung des Kontrasts auf Basis der Ergebnisse aus der Sol-Gel Analyse von polyester-NBE\_100

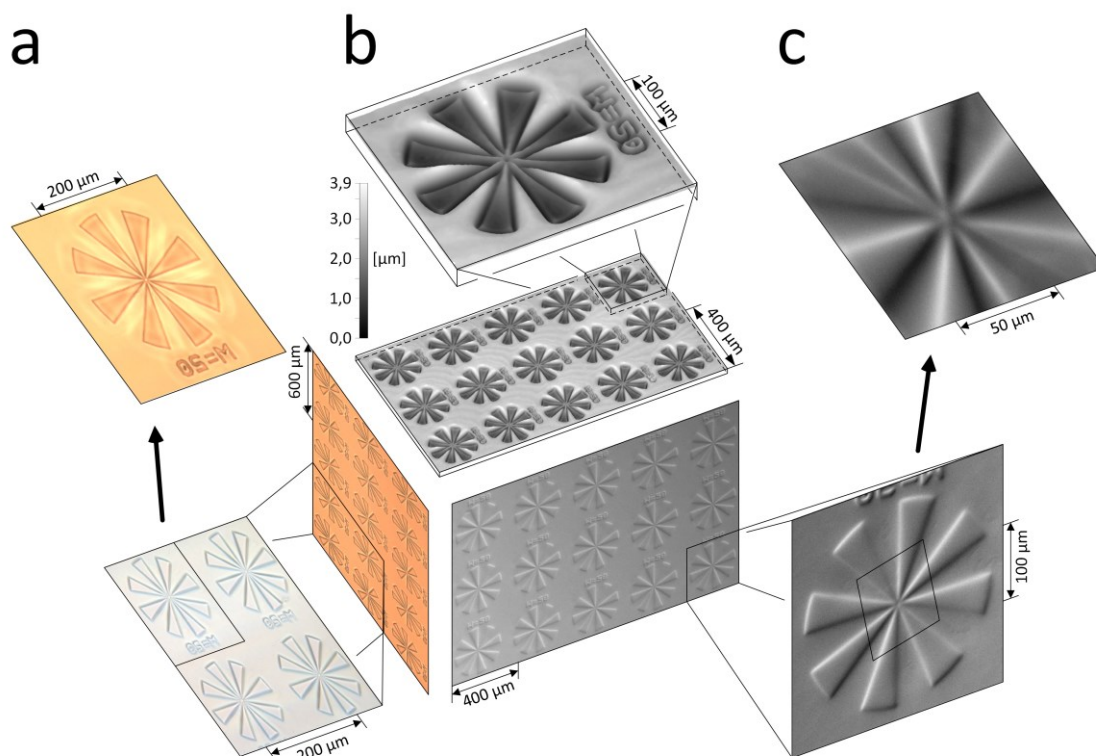


Abbildung IV.43: (a) Aufnahme des Lichtmikroskops, (b) Aufnahme durch die optische 3-D Oberflächenmesstechnik (FRT) und (c) Abbildung durch das Rasterelektronenmikroskop (SE-Detektor) des photostrukturierten und entwickelten Films von polyester-NBE\_100 mit Detailvergrößerungen

## 7.2.2 Vergleich der UV-Spaltungsreaktion in Polyethernetzwerken hergestellt mit PAG

Aktuelle Trends verfolgen die Härtungsmethode von Epoxiden durch kationische ringöffnende Reaktionen. Diese wurde auch hinsichtlich der Anwendbarkeit mit dem Monomer EpoxyNBE untersucht (siehe Abschnitt 7.1.2).

Vorangehende Arbeiten haben gezeigt, dass sich eine Veränderung der Substituenten im Design von spaltbaren Nitrobenzylderivaten signifikant auf die UV-Spaltungsreaktion auswirkt.<sup>[71,73]</sup> Ebenso nimmt die Zusammensetzung der Netzwerke, hinsichtlich Lichtstreuung, Schatteneffekt oder Abschirmungseffekte Einfluss auf die Photoisomerisierungsreaktion.<sup>[71]</sup> Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Abschnitt der Arbeit zusätzlich der Einfluss der chemischen Grundstruktur

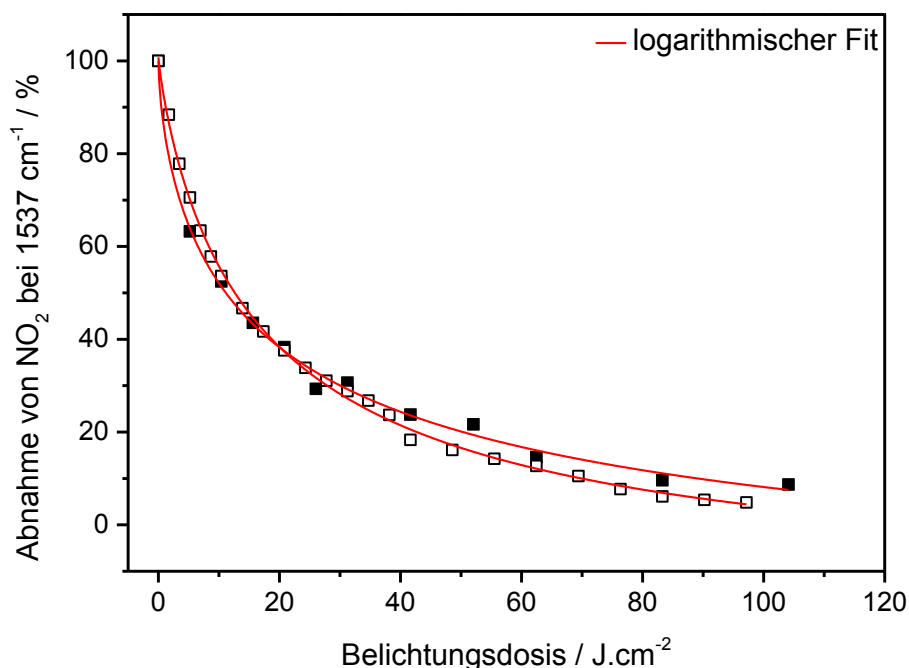


Abbildung IV.44: Vergleich der Umsatzkurven mit normierter Flächenänderung des NO<sub>2</sub>-Peaks bei 1537 cm<sup>-1</sup> während der Belichtung von (■) polyether-NBE\_10-PAG\_4 und (□) polyester-NBE\_10

des Netzwerkes auf die Photospaltung der labilen *o*-Nitrobenzyl-estergruppen untersucht.

Die FT-IR Untersuchung während der Belichtung des mit 4 Gew.-% NHNT hergestellten Netzwerkes polyether-NBE\_10-PAG\_4 (10 Gew.-% EpoxyNBE) wurde quantitativ bezogen auf den normierten NO<sub>2</sub>-Peak bei 1537 cm<sup>-1</sup> ausgewertet und als Umsatzkurve dargestellt. Eine Gegenüberstellung mit dem vergleichbaren Polyesternetzwerk polyester-NBE\_10 (10 Gew.-% EpoxyNBE) zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden resultierenden dosisabhängigen Umsatzkurven (siehe Abbildung IV.44) und keine direkte Beeinflussung der Grundstruktur des Netzwerkes auf die Belichtungsreaktion.

### 7.2.3 Änderung der mechanischen Eigenschaften von UV-sensitiven Epoxidmaterialien durch Spaltung der photolabilen Gruppen

Um die Auswirkung der UV-Spaltungsreaktion der Polymerketten und Netzwerke auf die mechanischen Eigenschaften darzustellen, wurden thermo-mechanische Untersuchungen mittels dynamisch mechanischer Analyse bei Raumtemperatur und in-line Belichtung durchgeführt, sowie der Glasübergang der Polymere vor und nach der Spaltungsreaktion mittels DSC ermittelt.

Tabelle IV.7 zeigt, dass mit steigender Konzentration an bifunktionellem EpoxyNBE auch die Glasübergangstemperatur steigt. Das Epoxidmonomer EpoxyNBE wird als vernetzende Einheit in das Polymer eingebaut. Je niedriger die Konzentration an EpoxyNBE war, desto höher wurde die Mobilität der Ketten. Eine Belichtung führte zur Spaltung der NBE-Gruppen im Polymer. Die Auswirkung der durch die Belichtung hervorgerufenen Spaltung der Polymere konnte auch beim Glasübergang beobachtet werden. Die Ketten zeigten eine erhöhte Mobilität nach der Photoreaktion. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  sank signifikant nach erfolgter Spaltung (vergleiche die Werte in Tabelle IV.7).

Tabelle IV.7: Änderung der Glasübergangstemperaturen durch Belichtung mit  $90 \text{ J cm}^{-2}$

	<b>EpoxyNBE*</b>	<b><math>T_g</math> vor Belichtung</b>	<b><math>T_g</math> nach Belichtung</b>
	Mol.-%	°C	°C
polyester_NBE_5**	5	53	49
polyester_NBE_10**	10	57	53
polyester_NBE_20**	20	62	60
polyester_NBE_100***	100	65	58

\* Comonomer ist GME

\*\* Lösliches Polymer

\*\*\* Unlösliches Polymer

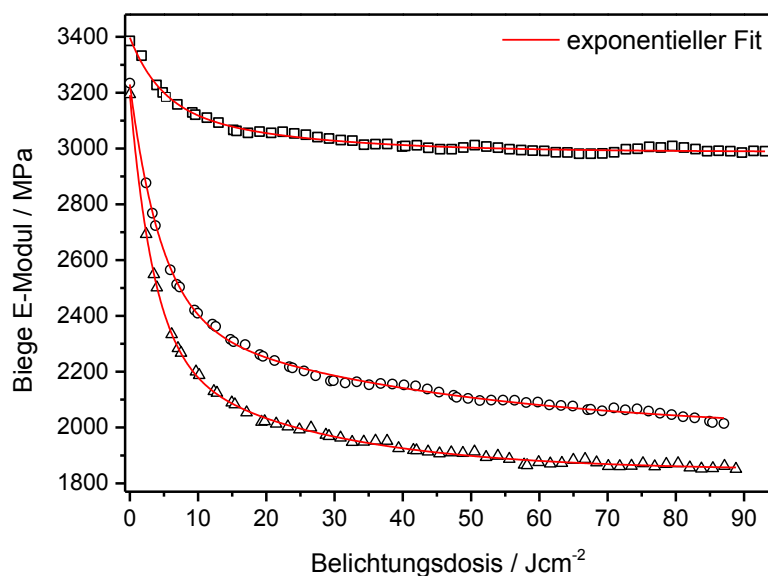


Abbildung IV.45: Änderung des Speichermoduls unter Belichtung bei Raumtemperatur von polyester-NBE\_5(Δ), polyester-NBE\_10 (○) und polyester-NBE\_20 (□)

Für die DMA Messungen wurden Proben mit 1 mm Dicke hergestellt und im 3-Punkt Biegemodus dynamisch belastet. Übersteigt die EpoxyNBE Konzentration einen Gehalt von 20 Mol-% konnten keine Proben dieser Geometrie hergestellt werden, da die Sprödigkeit dieser Materialien eine erfolgreiche Entformung der Proben nicht zuließ. Abbildung IV.45 zeigt die Änderung der Biegemoduln der unterschiedlichen Polyester und eine signifikante Abnahme über die Belichtungsdosis und korrelieren mit den Beobachtungen aus den FT-IR Messungen. In Tabelle IV.8 sind die Werte der gemessenen Moduln vor und nach der Belichtung (bei einer Dosis von 90 J cm<sup>-2</sup>) aufgelistet. Die Trends der Moduln machen deutlich, dass im Fall des polyester-NBE\_5 die größte Abnahme (42 %) des Moduln beobachtet werden konnte. Im Fall des polyester-NBE\_20 konnte nur eine Abnahme von 12% erreicht werden. Dieser Effekt kann durch die zu beobachtende Zunahme der optischen Dichte durch die Photoreaktion erklärt werden, die sich gerade auf Proben mit einer Dicke von 1 mm um einiges drastischer als bei dünnen Schichten auswirkt. Ein innerer Filtereffekt stellt sich in der Probe ein und behindert die Photoreaktion.

Tabelle IV.8: Übersicht der Speichermoduln vor und nach Belichtung

	EpoxyNBE	Speichermodul vor Belichtung	Speichermodul nach Belichtung
	Mol.-%	MPa	MPa
polyester_NBE_5	5	3190 ± 100	1850 ± 100
polyester_NBE_10	10	3230 ± 100	2014 ± 100
polyester_NBE_20	20	3390 ± 100	2990 ± 100

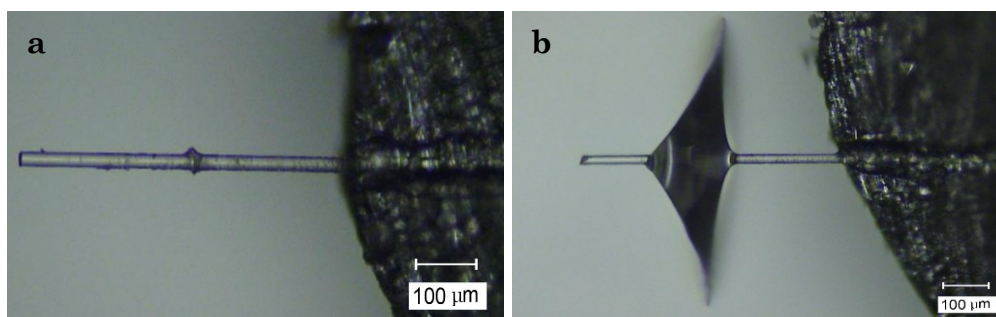
#### 7.2.4 Faserauszugsversuche von Glasfasern aus dem UV-sensitiven Polymeren (polyester-NBE\_10)

Die Auszugsversuche von Einzelfasern wurden in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin durchgeführt. Im Zuge dieser Messungen wurden Einzelfasern in einem Matrixtropfen eingebettet und anschließend weggesteuert ausgezogen.

Üblicherweise basieren Auswertungen von mikromechanischen Testmethoden auf einem Festigkeitskriterium. In diesem Fall kann angenommen werden, dass es zum Versagen im Interface kommt, wenn die Belastung, welche an eine eingebettete Faser angelegt wird, einen kritischen Wert übersteigt. Über die maximal erreichte Kraft und die Oberfläche der eingebetteten Faser kann ein Wert, ähnlich der Festigkeit, berechnet werden. Jedoch muss beachtet werden, dass das Spannungsfeld an der Faser und im Interface inhomogen ist und Normal-, Radial- und Scherkräfte maßgeblich vom Faserdurchmesser, der Einbettungslänge und dem Steifigkeitsverhältnis zwischen Faser und Matrix beeinflusst werden. Aufgrund der Modulunterschiede zwischen Faser und Matrix treten die höchsten Scherspannungen am Interface zwischen Faser und Matrix auf.<sup>[150,151]</sup>

Es wird darauf hingewiesen, dass die Faserausziehversuche zur Abschätzung und Beurteilung der verbesserten Recyclingfähigkeit der Epoxidmischungen bei Anwendung als Matrixwerkstoff in glasfaserverstärkten Systemen dienen und aufgrund stark beeinflussbarer, inhomogener Spannungsfelder keine Materialkennwerte darstellen.





**Abbildung IV.46: Mikroskopbilder der Faserauszüge bei (a) einem Risswachstum entlang des Interfaces und eines (b) im Bulk erfolgten Risswachstums**

Ein Faserauszug der Polymere führte häufig zum Bruch in der Matrix. Diese Ergebnisse wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt. Ausschließlich ein Bruch zwischen Matrix und Faser (Bruch im Interface) kann eine Aussage hinsichtlich Rückgewinnung der Faser aus der Matrix geben. Eine geeignete Mischung zur Auswertung ergab das Polymer polyester-NBE\_10.

In Abbildung IV.46 sind Beispiele eines adhäsiven (Bruch im Interface) und kohäsiven (Matrixbruch) Versagens während des Faserauszugs dargestellt. Der Riss beginnt entlang der Faser zu wachsen, bis schließlich im Fall von (a) die Faser sich vollständig von der Matrix löst und ausgezogen wird, oder (b) der Riss geringeren Widerstand in der Matrix findet und es zum Versagen innerhalb der Matrix kommt.

Abbildung IV.47 zeigt die Kraftverläufe der Faserauszüge aus einer unbelichteten (schwarze Linie) und einer belichteten Matrix (blaue Linie) von polyester-NBE\_10.

Die Verläufe der Kraft-Verformungsdiagramme bei einem Faserauszug können in Bereiche eingeteilt werden. Zwischen *A* und *B* nimmt die Kraft durch Belastung des freien Faserendes zu. Das Interface ist hier noch immer intakt. In diesem Bereich treten nur elastische Verformungen auf. Mit steigender Verformung steigen auch die Scherkräfte im Interface zu einem kritischen Wert an. Abhängig vom Verhältnis der Steifigkeiten zwischen Matrix und Faser wird ein Riss am eingebetteten Faserende oder am Fasereingang initiiert. Zwischen *B* und *C* wird ein Risswachstum an der Faseroberfläche beobachtet.

Mit dem Risswachstum sind auch die Scherkräfte in der Nähe der Risspitze annähernd konstant und unabhängig von der Risslänge. Üblicherweise tritt die Maximalkraft in Punkt *C* auf. Jedoch ist in diesem Punkt die Faser noch nicht ganz von der Matrix getrennt. Zwischen *C* und *D* ist der Rissfortschritt stark beschleunigt bis schließlich das Interface vollständig versagt hat und die Faser von der Matrix getrennt ist (Punkt *D*). Die Kraft, welche hinter Punkt *D* auftritt, ist die Restreibungskraft, welche beim Auszug der abgetrennten Faser aus dem Matrixkanal auftritt.<sup>[150]</sup>

Die Verläufe in Abbildung IV.47 zeigen den Beginn des Faserauszugs und den Anstieg der Kraft bis in Punkt *B* schließlich der Riss im Interface auftritt. Es scheint, dass der Riss in der belichteten Matrix bei sehr viel kleineren Kräften initiiert wurde. Die maximale Abzugskraft der Faser war bei der unbelichteten Matrix höher als bei der belichteten Matrix. Durch eine UV-Belichtung ( $E=174 \text{ J cm}^{-2}$ ) kam es zur Spaltungsreaktion in der Epoxidharzmatrix.

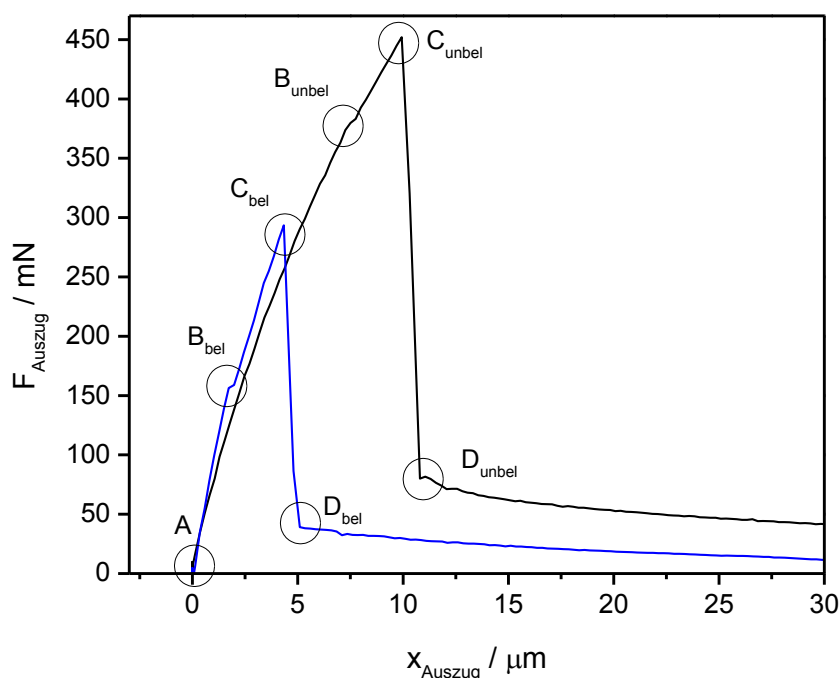


Abbildung IV.47: Kraft-Weg Diagramm vor (schwarze Linie) und nach einer Belichtung mit  $174 \text{ J cm}^{-2}$  (blaue Linie) für das Matrixpolymer polyester-NBE\_10

Tabelle IV.9: Übersicht der experimentellen Ergebnisse der Faserauszugsversuche

	$E_{cr}$	$x_{gemessen, \max \text{ Auszug}}$
	N m <sup>-2</sup>	μm
polyester-NBE_10 (unbelichtet)	42 ± 4	10
polyester-NBE_10 (nach UV-Spaltung mit 174 J cm <sup>-2</sup> )	28 ± 5	4

Die maximale Auszugskraft bei der belichteten Probe ist signifikant geringer. Nach dem Maximum fällt der Kraftverlauf schlagartig ab bis es schließlich zum endgültigen Bruch zwischen dem Interface von Glasfaser und Matrix kommt (Punkt D).

Für die Auswertung der Faserausziehversuche und Abschätzung der Fasertrennungsarbeit (Berechnung der Rissenergie  $E_{cr}$ , siehe Gleichung (X)) wurde die Fläche zwischen Punkt B, C und D aus dem Kraft-Weg Diagramm ermittelt. Die Einbettlänge  $l$  wurde durch ein Lichtmikroskop vermessen.

$$E_{cr} = \frac{A_{BCD}}{d_{Glasfaser} \cdot \pi \cdot l} \quad (X)$$

Die Rissenergie, sowie die maximal auftretende Kraft in der belichteten Matrix sind deutlich geringer. Es konnte ebenso beobachtet werden, dass der Auszugsweg bei Erreichen der maximalen Auszugskraft bei der unbelichteten Matrix größer als bei der belichteten ist. Die Belichtung führte zum Abbau der Polymermatrix und somit in weiterer Folge zur Versprödung mit geringerem Auszugsweg und –kraft. Die berechnete Rissenergie und der gemessene Auszugsweg beider Matrices sind in Tabelle IV.9 gelistet.

Eine verbessertes Recycling und erleichterte Rückgewinnung von Glasfasern konnte auf Basis der thermo-mechanischen und mikromechanischen Untersuchungen bestätigt werden.

### 7.3 UNTERSUCHUNG DER SPALTUNGSPROZESSE VON EPOXYNBE ALS REAKTIVSCHLICHTE

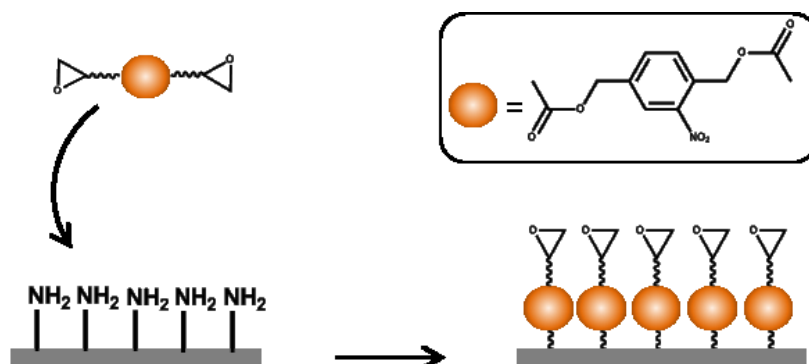


Abbildung IV.48: Schematische Darstellung der Epoxidierung (mit EpoxyNBE) der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan vorbereiteten Glasfaser

In diesem Abschnitt der Arbeit soll die Anwendbarkeit der UV-spaltbaren Gruppe als Reaktivschicht auf Glasfasern zur erleichterten Rückgewinnung der Glasfaser aus einer gängigen Harzmatrix (DGEBA mit Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid HHMPA) nachgewiesen werden.

Bevor die Messungen an Glasfasern durchgeführt wurden, wurde die Immobilisierung der reaktiven Schichten an Glasobjektträgern durchgeführt. Die erfolgreiche Kopplung der Gruppen wurde mittels Kontaktwinkel- und XPS-Messung gezeigt.

Die UV-spaltbaren Gruppen wurden über eine geeignete Ankergruppe kovalent an die Glasoberfläche gebunden. Dafür wurden kommerziell erhältliche Glasobjektträger (als Modellglasplättchen) und

Tabelle IV.10: Kontaktwinkel der unterschiedlichen Glasoberflächen

Behandlung	$\Theta$ (H <sub>2</sub> O) °	$\gamma_p$ mN m <sup>-1</sup>	$\gamma_d$ mN m <sup>-1</sup>	$\gamma_t$ mN m <sup>-1</sup>
gereinigt*	43,5 ± 2,9	24,9 ± 0,4	33,8 ± 0,5	58,7 ± 0,9
silanisiert**	58,0 ± 3,4	13,6 ± 0,3	39,3 ± 0,5	53,02 ± 0,8
epoxidiert***	96,7 ± 1,8	1,7 ± 0,1	23,7 ± 0,7	25,4 ± 0,8

\* mit Caroscher Säure

\*\* mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan

\*\*\* mit EpoxyNBE

später Glasfasern mit Caroscher Säure und nachfolgendem RCA-Reinigungsschritt von den organischen Bestandteilen auf der Oberfläche befreit. Gleichzeitig wurde mit den Reinigungsschritten eine Aktivierung der OH-Gruppen auf der Glasoberfläche erreicht, welche eine erfolgreiche Kopplung des 3-Aminopropyltrimethoxysilans sicherstellt. Die Aminogruppen des Silans dienten in weiterer Folge als Kopplungsgruppe zur Immobilisierung des bifunktionellen EpoxyNBE.

Die gereinigten Glasoberflächen zeigten bei einer Messung des Kontaktwinkels mit deionisiertem Wasser den kleinsten Winkel. Durch den Silanisierungsschritt wurde der Kontaktwinkel signifikant vergrößert und weist auf eine erfolgreiche Kopplung des Silans mit endständigen Aminogruppen hin. Durch die Immobilisierung der Epoxidgruppen auf der Oberfläche zeigten diese ein deutlich hydrophoberes Verhalten und der Kontaktwinkel stieg von ursprünglich  $44^\circ$  (des gereinigten Glases) auf  $97^\circ$  (des epoxidierten Glases).

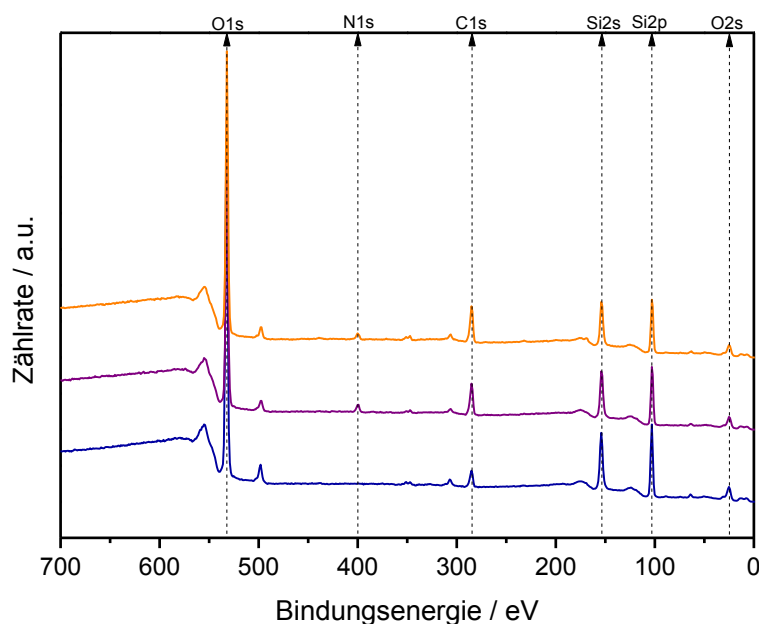


Abbildung IV.49: XPS Survey Messung der Glasoberflächen: gereinigt (blaue Linie), silanisiert mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (violette Linie) und epoxidiert mit EpoxyNBE (orange Linie)

Die Oberflächenspannung verringerte sich ebenso aufgrund des hydrophoberen Verhaltens auf  $25 \text{ mN m}^{-1}$  mit einem sehr kleinen polaren Anteil von  $1,7 \text{ mN m}^{-1}$  (vergleiche die Werte in Tabelle IV.10).

Mittels XPS Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine Anbindung des Silans an der Glasoberfläche mit einer einfachen Ankopplungsreaktion erreicht wurde (siehe Abbildung IV.49).

Nach dem Silanisierungsschritt mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan konnte auf der Glasoberfläche mittels des Survey-Scans der Stickstoff des gebundenen Silans bei  $400,15 \text{ eV}$  detektiert werden. Eine quantitative Auswertung des Signals zeigt einen Stickstoffgehalt von  $2,8 \text{ Atom-\%}$  auf dieser Oberfläche. Ein Detailscan mit Hochauflösung des spezifischen Elements Stickstoff bestätigt diese Beobachtung. Die signifikante Zunahme des Kohlenstoffs durch die organische Schicht wurde bei  $285,2 \text{ eV}$  im Survey-Scan gezeigt. Die quantitative Analyse der Proben bestätigt die stetige Zunahme des Kohlenstoffanteils mit zunehmender organischer Schicht (siehe Tabelle IV.11).

Das Signal des Siliziums (2p) bei  $103,1 \text{ eV}$  nimmt sowohl qualitativ (siehe Abbildung IV.49) als auch quantitativ (siehe Tabelle IV.11) durch die Abschirmung der organischen Schicht auf der Glasoberfläche ab.

**Tabelle IV.11: Quantitative Auswertung des Survey-Scans der XPS Messungen in unterschiedlichen Behandlungsstufen**

Behandlung	Elementspezifische Aufschlüsselung <sup>1</sup> / At.-%			
	O1s	Si2p	C1s	N1s
gereinigt*	56,51	32,02	9,35	-
silanisiert**	49,09	28,95	17,9	2,83
epoxidiert***	47,97	27,22	19,95	2,51

<sup>1</sup> Zusätzlich detektiertes Element Na1s bei  $1072 \text{ eV}$  in geringen Anteilen von  $1-2 \text{ At.-%}$

\* mit Caroscher Säure

\*\* mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan

\*\*\* mit EpoxyNBE

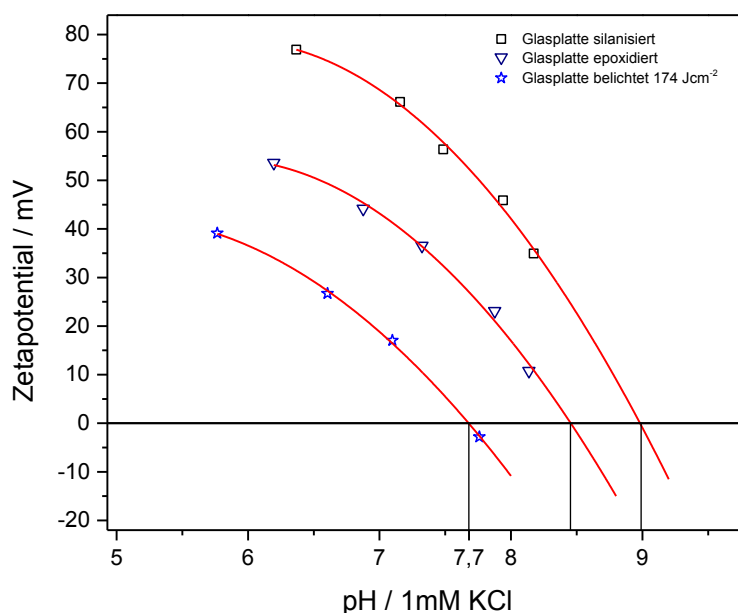


Abbildung IV.50: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Modellglasplättchen nach den unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen

Die Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen an den Modellglasplättchen korrelieren mit den Beobachtungen im XPS und bestätigten die erfolgreiche Immobilisierung der unterschiedlichen organischen Schichten. Durch die freien Aminogruppen des Silans liegt der pH-Wert des isoelektrischen Punkts (IEP) im basischen Bereich. Die Epoxidierung führte zu einem Verschieben des isoelektrischen Punkts zu geringeren Werten (pH-Wert von 8,4 nach Epoxidierung, siehe Abbildung IV.50).

Eine UV-Belichtung ( $E = 174 \text{ J cm}^{-2}$ ) der Glasoberflächen führte zu einer Spaltung der *o*-Nitrobenzylestergruppen und zur Bildung von endständigen Aldehyd- oder Carbonsäuregruppen, abhängig davon welche Seite des bifunktionellen Epoxids kovalent an die Aminogruppe gebunden hat. Der isoelektrische Punkt wurde durch die Belichtung weiter in den sauren Bereich zu einem pH-Wert von 7,7 verschoben.

Der Umsatz der Spaltungsreaktion wurde mit unterschiedlichen Belichtungsdosen mit UV-Licht durchgeführt. Mit zunehmender Belichtungsdosis wurde der IEP durch die Bildung von Aldehyden und Carbonsäure an der Glasoberfläche stetig weiter in den sauren Bereich verschoben. Durch einen Vergleich der pH-Werte der isoelektrischen Punkte bei unterschiedlichen Belichtungsdosen in Abbildung IV.51 konnte festgestellt werden, dass eine Dosis von  $116 \text{ J cm}^{-2}$  zu einer nahezu vollständigen Spaltung der UV-sensitiven Gruppen führte und es zu keiner signifikanten Veränderung des pH-Wertes kommt. Die Abweichungen der Werte der IEP von Abbildung IV.50 (IEP bei  $174 \text{ J cm}^{-2}$  von 7,7) und Abbildung IV.51 (IEP bei  $174 \text{ J cm}^{-2}$  von 4,6) weisen auf eine inhomogene Epoxidierung hin.

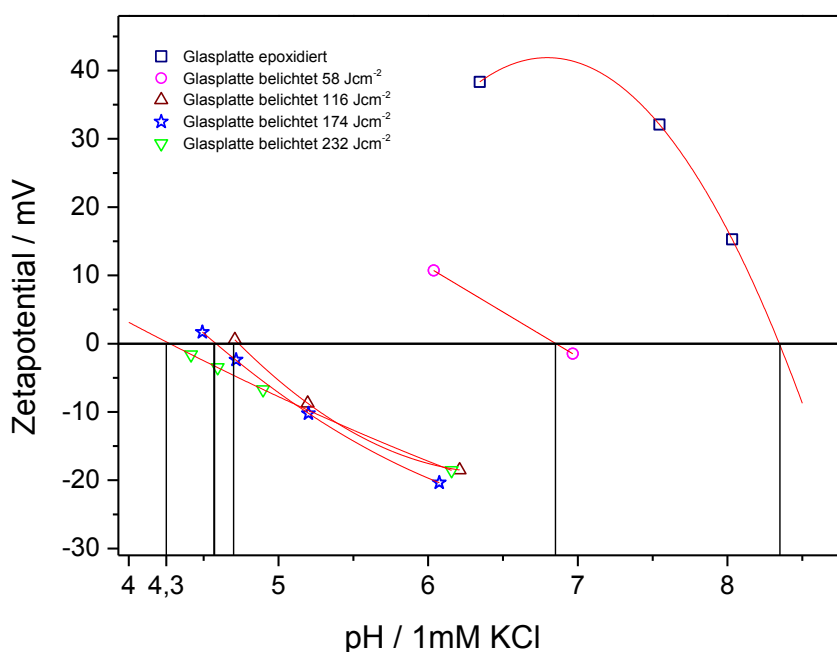


Abbildung IV.51: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Modellglasplättchen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Belichtungsdosen



Diese Messmethode dient daher ausschließlich zum qualitativen Vergleich und die Ergebnisse. Die Messung des  $\zeta$ -Potentials wurde in weiterer Folge auch zum qualitativen Nachweis der erfolgreichen Kopplung des EpoxyNBE an Glasfasern, sowie die nachfolgende ablaufende UV-Spaltungsreaktion genutzt.

Die kommerziell erhältlichen Glasfasern weisen einen isoelektrischen Punkt von 3.5 auf (siehe Abbildung IV.52). Nach der Reinigung mit der Caroschen Säure wird der IEP in den sauren Bereich verschoben und der pH-Wert beträgt 1.5, was auf die hohe Konzentration an Si-OH Gruppen zurückgeführt werden kann. Die Silanisierung führt zu freistehenden Aminogruppen an der Glasfaseroberfläche und der IEP verschiebt sich in den basischen Bereich und beträgt 9.1.

Nach einer Epoxidierung wird der IEP in den sauren Bereich verschoben (IEP bei einem von pH-Wert 8.2).

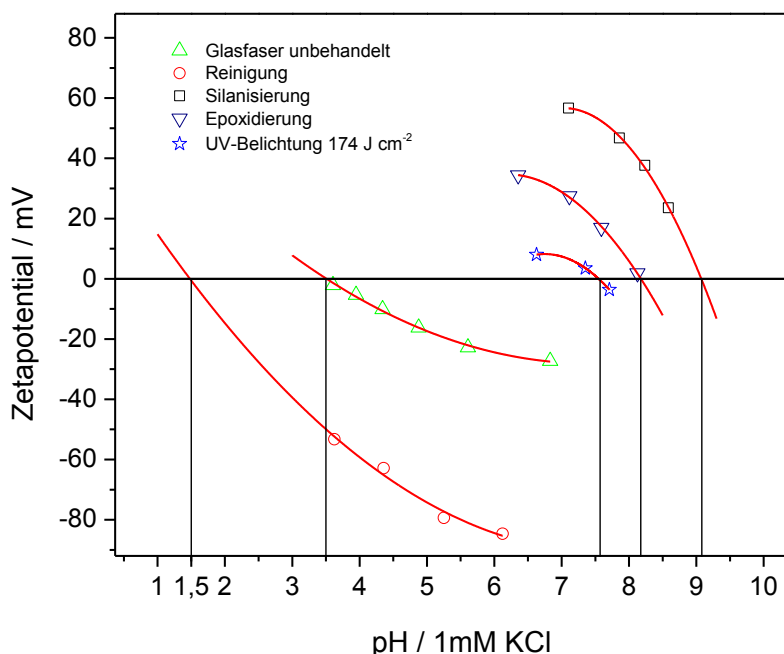


Abbildung IV.52: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Glasfasern nach den unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen

Durch die nachfolgende UV-Belichtung werden die Estergruppen gespalten und es entstehen Carbonsäuregruppen oder Aldehydgruppen an der Glasoberfläche. Nach einer Belichtungs-dosis von  $174 \text{ J cm}^{-2}$  beträgt der IEP 7.6 und bestätigt somit die erfolgte UV-Spaltungsreaktion der labilen Gruppen.

Für die Faserauszugsversuche wurden mit EpoxyNBE modifizierte Einzelfasern in einer Epoxidstandardmischung aus 50 Gew.-% Bisphenol A diglycidylether (DGEBA) und 50 Gew.-% Hexahydro-4-methylphthal-säureanhydrid eingebettet. Während der Härtung stehen die an der Glasoberfläche immobilisierten Epoxidgruppen für eine kovalente Bindung mit der Matrix zur Verfügung.

Eine UV-Belichtung führt zur Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters auf der Glasoberfläche. Somit soll die kovalente Verbindung zwischen Matrix und Glasfaser gelöst werden und ein Faserauszug erleichtert werden. Abbildung IV.53 zeigt die Kraft-Wegdiagramme des Faserauszugs vor und nach einer Belichtung mit einer Dosis von  $174 \text{ J cm}^{-2}$ .

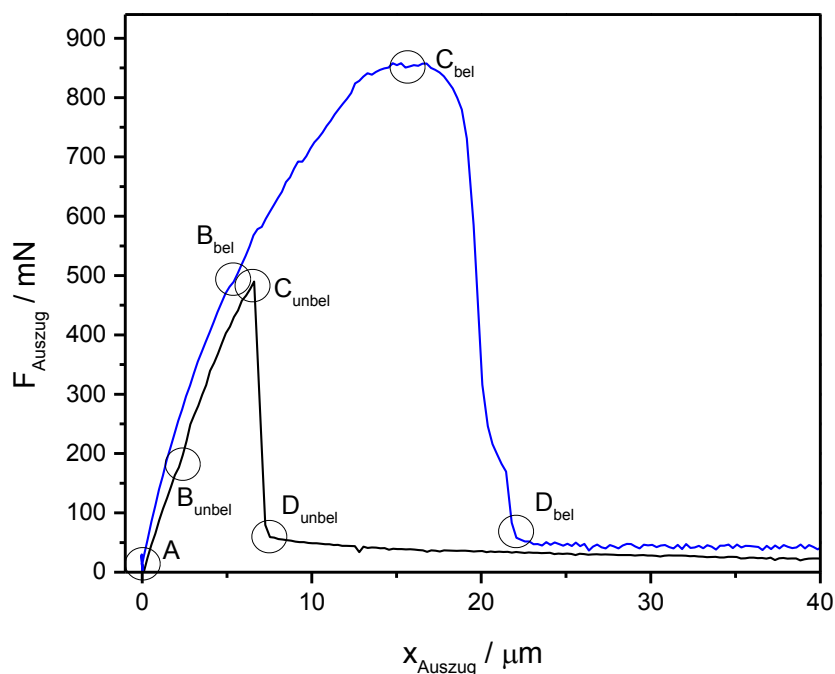


Abbildung IV.53: Kraft-Weg Diagramm für mit EpoxyNBE mod. Glasfasern in einer Epoxid-Standardmatrix vor (schwarze Linie) und nach einer Belichtung mit  $174 \text{ J cm}^{-2}$  (blaue Linie)

Tabelle IV.12 Übersicht der experimentellen Ergebnisse der Faserauszugsversuche mit modifizierten Glasfasern

	$E_{cr}$	$x_{gemessen, \max \text{ Auszug}}$
	N m <sup>2</sup>	μm
mod. Glasfaser* (unbelichtet)	72 ± 5	7.5
mod. Glasfaser* (UV-Spaltung 174 J cm <sup>-2</sup> )	519 ± 4	22

\* mit EpoxyNBE modifiziert

Die Verläufe zeigen den Beginn des Faserauszugs in A und den Anstieg der Kraft bis in Punkt B schließlich der Riss im Interface auftritt. Der Riss wurde im Fall der unbelichteten Faser wider Erwarten sehr viel früher initiiert. Die maximale Abzugskraft der Faser ist bei belichteter Faser höher als bei der unbelichteten Faser. Der Kraftabfall beginnt erst nach dem dreifachen Auszugsweg, gegenüber der unbelichteten Probe. Durch die Spaltung der UV-sensitiven Gruppen an der Glasfaser kommt es zur Bildung von endständigen Carbonsäuren und Aldehyden, welche möglicherweise eine Weiterreaktion mit der Matrix initiieren und so zu stärkeren Bindungen auf chemischer und physikalischer Ebene im Interface führen.

Nach dem Maximum fällt der Kraftverlauf schlagartig ab bis es schließlich zum endgültigen Bruch zwischen dem Interface von Glasfaser und Matrix kommt (Punkt D).

Für die Auswertung der Faserauszugsversuche und Abschätzung der Fasertrennungsarbeit (Berechnung der Rissenergie  $E_{cr}$ , siehe Gleichung (X)) wurde die Fläche zwischen Punkt B, C und D aus dem Kraft-Weg Diagramm ermittelt. Die Einbettlänge  $l$  wurde durch ein Lichtmikroskop vermessen.

Tabelle IV.12 zeigt sehr hohe Trennungsarbeiten von Faser und Matrix, welche sich durch hohe Kräfte während des Auszugs und durch lange Auszugswege zusammensetzt. Dadurch konnte keine Abschwächung sondern eine signifikante Verstärkung des Interfaces durch Immobilisierung von *o*-Nitrobenzylestergruppen gezeigt werden.

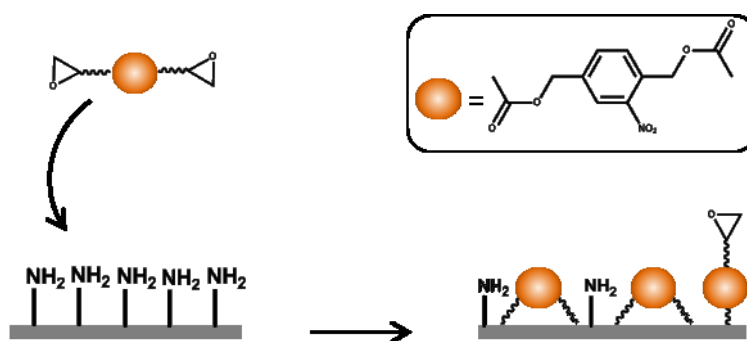


Abbildung IV.54: Schematische Darstellung einer möglichen nicht selektiven Epoxidierung (mit EpoxyNBE) der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan behandelten Glasfaser

Dieser Effekt war völlig unerwartet und kann gegenwärtig noch nicht befriedigend erklärt werden. Offensichtlich kommt es durch die UV-Belichtung zu einer stärkeren Kopplung der Glasoberfläche zur umhüllenden Epoxidmatrix. Wie in Abbildung IV.54 gezeigt wird, kann es durch den Epoxidierungsschritt mit EpoxyNBE zur Kopplung beider Epoxidgruppen des UV-sensitiven Moleküls an die amino-terminierte Glasoberfläche kommen. Die UV-Belichtung hervorgerufene Spaltung des *o*-NBE kann Folgereaktionen, beispielsweise Kopplungsreaktionen über radikalische Zwischenstufen, auslösen, die schließlich zu einer deutlich stärkeren Adhäsion zwischen Faser und Matrix führen. Weiterführende Arbeiten sollen die zugrundeliegenden Mechanismen aufklären.

## V ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit zeigt Möglichkeiten und Strategien aktiver Polymere für Selbstheilungs- und Recyclinganwendungen. Mittels kontrolliert ablaufenden Vernetzungs-, sowie Spaltungsreaktionen können sowohl Negativ- als auch Positivresists mit hohem Kontrast und Auflösungsvermögen hergestellt werden.

Mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) von Norbornenmonomeren mit Anthracenen in der Seitenkette konnten hochdefinierte Polymere mit exzellenten Filmbildungs- und optischen Eigenschaften hergestellt werden, die je nach Behandlung die Löslichkeitseigenschaften ändern. Neben einem Homopolymer poly-nor-1 wurde ebenso ein statistisches Copolymer poly-nor-(1-co-2) mit einem Oligoethylenglykolderivat hergestellt. Dadurch wurde ein Glasübergang bei 23°C erreicht. Die kondensierten Aromaten der Anthracene gehen unter Belichtung mit UV Licht über 300 nm eine [4+4] Cycloaddition ein, welche zu einer Vernetzung der polymeren Ketten führt. Dadurch konnte die Löslichkeit der belichteten Bereiche signifikant herabgesetzt werden.

Über eine thermische Reaktion konnten Anthracendimere wieder gespalten werden. Die Dimerisierungs- und Spaltungsvorgänge wurden in mehreren Zyklen beobachtet. Diese Vorgänge konnten mittels UV-Vis nach Belichtung und thermischer Behandlung der polymeren Schichten quantitativ bestimmt werden. Durch die erhöhte Flexibilität der Ketten bei Raumtemperatur des poly-nor-(1-co-2) wurde eine höhere Dimerisierungs- und Spaltungsrate der Anthracene beobachtet. Die Änderung der Löslichkeit nach der Belichtung wurde über die Herstellung eines Negativresists gezeigt.

Epoxidbasierende Formulierungen mit einem anthracen-funktionalisierten Monomer dienen durch die reversible Vernetzungsreaktion der Anthracene als Polymere mit der Möglichkeit zur Selbstheilung. Durch die stufenweise Polymerisation können über die UV-induzierte [4+4] Cycloaddition mit Wellenlängen > 300 nm Polymere mit duromeren Charakter hergestellt werden.

Im ersten Schritt wurde durch thermisch induzierte Reaktion unterschiedlicher Epoxidmischungen mit Hexahydro-4-methylphthal säureanhydrid (HHMPA) ein Polymer mit einem  $T_g$  von  $58^\circ\text{C}$  hergestellt. Durch Zugabe eines monofunktionellen Epoxidmonomers, welches als Verdünnungskomponente wirkt, konnte der  $T_g$  reduziert werden und so eine gesteigerte Mobilität der Anthracengruppen im Polymer erreicht werden. FT-IR Messungen dienten zur Untersuchung des Reaktionsfortschritts. Nach einer Reaktionszeit von 13 h bei  $70^\circ\text{C}$  wurde ein vollständiger Umsatz beobachtet. Eine darauffolgende UV-Belichtung des Polymers führte über die [4+4] Cycloaddition zur Vernetzung der polymeren Ketten und wurde mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgt. Es konnte beobachtet werden, dass Polymer mit niedrigerem  $T_g$  und somit erhöhter Kettenbeweglichkeit mehr Vernetzungsstellen im Polymer aufwies. Zusätzlich wirkte sich eine Erhöhung der Temperatur ( $T > T_g$ ) während der Belichtung positiv auf die Bildung der Dimere auf.

Die Spaltungsreaktion dieser Anthracene wurde thermisch bei einer Temperatur von  $130^\circ\text{C}$  erreicht. Die Reversibilität der Vernetzungs- und Spaltungsreaktion wurde über mehreren Zyklen mittels UV-Vis Spektroskopie beobachtet. Um nachzuweisen, dass die Polymere nach erfolgter termischer Spaltung wieder ihre thermo-mechanischen Werkstoffeigenschaften erreichen wurden die Zyklen der UV-Belichtung und thermischen Spaltung mittels DMA Analyse und 3-Punkt-Biegeprüfung beobachtet. Die mechanischen Methoden bestätigen die Heilbarkeit der Polymere mit Heilungseffizienzen zwischen 30 und 70 % abhängig von dem Gehalt an Anthracenen im Polymer. Das durch die 3-Punkt-Biegeprüfung hervorgerufene Versagen des Polymers konnte nachweislich nach UV-Belichtung bei erhöhten Temperaturen ( $T > T_g$ ) geheilt werden.

Epoxidbasierende Formulierungen mit photolabilen Vernetzungsstellen auf Basis von *o*-Nitrobenzylestergruppen zeigten verbesserte Recyclingeigenschaften und erleichterte ressourcenschonende Rückgewinnung von Glasfasern. Die Spaltungsreaktion der labilen Gruppen konnte durch UV-Licht mit Wellenlängen zwischen 300 und 350 nm hervorgerufen und mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt werden. In dünnen Filmen hat sich gezeigt, dass eine Verdünnung der Formulierungen durch ein monofunktionelles Epoxidmonomer zu flexibleren Ketten und niedrigeren  $T_g$  führte und somit eine UV-Spaltung effizienter auftrat. FT-IR Messungen zeigten auch, dass eine Erhöhung des Molekulargewichts des Polymers und der Vernetzungsdichte die Umsetzung der UV-Spaltung

behindert. Ein hochvernetztes Netzwerk zeigte mittels Sol-Gel Analyse einen hohen Kontrast und hohes Auflösungsvermögen, das gute Eigenschaften für eine erfolgreiche Anwendung in der Resisttechnologie verspricht. Die Herstellung eines Positiv Resists und Änderung der Löslichkeit während der Belichtung wurde durch Photostrukturierung eines dünnen Films und anschließender Entwicklung erreicht.

Neben der Änderung der Löslichkeit wurde auch die Änderung der mechanischen Eigenschaften im Polymer untersucht. DMA Messungen mit in-line Belichtung zeigen den kontinuierlichen Verlust im Speichermodul durch die UV-Spaltungsreaktion. Auf Basis der thermo-mechanischen Analyse wurden zur Abschätzung der Rezyklierbarkeit der Polymere mikromechanische Untersuchungen mittels Faserauszugsversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass nach erfolgter Belichtung der UV-labilen Matrix der Faserauszug erleichtert ist. Neben der Einbindung der UV-spaltbaren Gruppe im Polymer wurde auch die Immobilisierung dieser Gruppe auf der Glasfaser untersucht.  $\zeta$ -Potentialmessungen dienten dem Nachweis der erfolgreichen Kopplung der *o*-Nitrobenzylestergruppen auf der Glasoberfläche und der erfolgten Spaltungsreaktion durch UV-Licht. Faserauszugsversuche sollen auch in diesem Fall die verbesserte Rückgewinnbarkeit von Glasfasern aus einer kommerziellen Epoxidmatrix nachweisen. Die Versuche zeigten jedoch einen erschwerten Faserauszug nach einer Belichtung, welcher ein Hinweis auf ablaufende Nebenreaktionen sein kann, die nicht zur Trennung von der Matrix führen, sondern zu einer stärkeren Bindung zur Matrix. Dieser Effekt war unerwartet und konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Dennoch ergibt sich daraus eine Methode, die Faser-Matrix-Haftung durch einen externen Stimulus (UV-Licht) kontrolliert zu beeinflussen, und dadurch die Eigenschaften eines Epoxy-Glasfaser-Verbundwerkstoffs zu verändern. Die zugrundeliegenden chemischen Nebenreaktionen, die zur Erhöhung der Adhäsionskraft zwischen Faser und Matrix führen, werden in nachfolgenden Arbeiten im Detail untersucht.

## VI REFERENCES

- [1] Ghosh S, Yesilyurt V, Savariar EN, Irvin K, Thayumanavan S; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2009; 47 (4): 1052–60.
- [2] Dai S, Ravi P, Tam KC; *Soft Matter* 2008; 4 (3): 435.
- [3] Gupta P, Vermani K, Garg S; *Drug Discovery Today* 2002; 7 (10): 569–79.
- [4] Schmaljohann D; *Advanced Drug Delivery Reviews* 2006; 58 (15): 1655–70.
- [5] Bromberg LE, Ron ES; *Peptide Release from Polymer Matrices* 1998; 31 (3): 197–221.
- [6] Okano T, *Molecular design of temperature-responsive polymers as intelligent materials*: Springer Berlin Heidelberg, 1993, p. 179-197.
- [7] Dai S, Ravi P, Tam KC; *Soft Matter* 2009.
- [8] Jiang HY, Kelch S, Lendlein A; *Adv. Mater.* 2006; 18 (11): 1471–5.
- [9] Irie M, *Photoresponsive polymers*: Springer Berlin Heidelberg, 1990, p. 27-67.
- [10] Lendlein A, Jiang H, Jünger O, Langer R; *Nature* 2005; 434 (7035): 879–82.
- [11] Long KN, Scott TF, Jerry Qi H, Bowman CN, Dunn ML; *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2009; 57 (7): 1103–21.
- [12] Filipcsei G, Fehér J, Zrínyi M; *Journal of Molecular Structure* 2000; 554 (1): 109–17.
- [13] Richter D, Shiga T, Winter HH, *Neutron spin echo spectroscopy: Deformation and Viscoelastic Behavior of Polymer Gels in Electric Fields*. Berlin, Springer Verlag, 1997.
- [14] Filipcsei G, Csetneki I, Szilágyi A, Zrínyi M, *Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites*, p. 137–189.
- [15] Zrínyi M; *Colloid & Polymer Science* 2000; 278 (2): 98–103.
- [16] Kost J, Leong K, Langer R, *Ultrasonic Modulated Drug Delivery Systems*, p. 387–396.
- [17] Lentacker I, Geest BG de, Vandenbroucke RE, Peeters L, Demeester J, Smedt SC de et al; *Langmuir* 2006; 22 (17): 7273–8.
- [18] Li Y, Tong R, Xia H, Zhang H, Xuan J; *Chem. Commun.* 2010; 46 (41): 7739.
- [19] Chen W, Du J; *Sci. Rep.* 2013; 3.



- [20] Roy D, Cambre JN, Sumerlin BS; *Special Issue on Stimuli-Responsive Materials* 2010; 35 (1–2): 278–301.
- [21] Urban MW; *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 2006; 46 (4): 329–39.
- [22] Jeong B, Gutowska A; *Trends in Biotechnology* 2002; 20 (7): 305–11.
- [23] Griesser T, Höfler T, Jakopic G, Belzik M, Kern W, Trimmel G; *J. Mater. Chem.* 2009; 19 (26): 4557.
- [24] Griesser T, Rath T, Stecher H, Saf R, Kern W, Trimmel G; *Monatsh. Chem.* 2007; 138 (4): 269–76.
- [25] Hauser L, Knall A, Roth M, Trimmel G, Edler M, Griesser T et al; *Monatsh Chem* 2012; 143 (11): 1551–8.
- [26] Wolfberger A, Rupp B, Kern W, Griesser T, Slugovc C; *Macromol. Rapid Commun.* 2011: n/a.
- [27] Tazuke S, Hayashi N; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1978; 16 (11): 2729–39.
- [28] Hargreaves JS, Webber SE; *Macromolecules* 1984; 17 (2): 235–40.
- [29] Chung C, Roh Y, Cho S, Kim J; *Chem. Mater.* 2004; 16 (21): 3982–4.
- [30] Wardle B, *Principles and applications of photochemistry*, Wiley, 2009.
- [31] Schnabel W, *Polymers and light: Fundamentals and technical applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2007.
- [32] Montalti M, Credi A, Prodi L, Gandolfi MT, *Handbook of photochemistry*. 3rd ed., CRC Press, 2006.
- [33] Kagan J, *Organic Photochemistry: Principles and Applications*. London, Academic Press, 1993.
- [34] Nasipuri D, *Stereochemistry of organic compounds: Principles, and applications*. 2nd ed. New Delhi, Wiley Eastern, 1994.
- [35] Hoffmann R, Woodward RB; *J. Am. Chem. Soc.* 1965; 87 (9): 2046–8.
- [36] Woodward RB, Hoffmann R; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1969; 8 (11): 781–853.
- [37] Gilchrist TL, Storr RC, *Organic reactions and orbital symmetry*. 2nd ed. Cambridge [England], New York, Cambridge University Press, 1979.
- [38] Barner-Kowollik C, Schmidt FG, Cardenas-Daw C, Kroeger A, Schaertl W, Froimowicz P et al; *Macromol. Chem. Phys.* 2012; 213 (2): 144–56.
- [39] Syrett JA, Becer CR, Haddleton DM; *Polym. Chem.* 2010; 1 (7): 978.
- [40] Stobbe H; *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* 1925; 58 (12): 2859–63.
- [41] Minsk LM, Smith JG, van Deusen WP, Wright JF; *J. Appl. Polym. Sci.* 1959; 2 (6): 302–7.
- [42] Applequist DE, Searle R; *J. Am. Chem. Soc.* 1964; 86 (7): 1389–91.
- [43] Kraft K, Koltzenburg G; *Tetrahedron Letters* 1967; 8 (44): 4357–62.

- [44] Paquette LA, Slomp G; *J. Am. Chem. Soc.* 1963; 85 (6): 765–9.
- [45] Greene FD, Misrock SL, Wolfe JR; *J. Am. Chem. Soc.* 1955; 77 (14): 3852–5.
- [46] Bouas-Laurent H, Castellan A, Desvergne J; *Pure Appl. Chem.* 1980; 52 (12): 2633–48.
- [47] Becker HD; *Chem. Rev.* 1993; 93 (1): 145–72.
- [48] Kaden H (ed.), *Studien zu Carl Julius Fritzsche (1808-1871) und Il'ja Il'ič Mečnikov (1845-1916): Quellenarbeit in der Wissenschaftsgeschichte.* Aachen, Shaker, 2008.
- [49] Bratschkov C; *European Polymer Journal* 2001; 37 (6): 1145–9.
- [50] Bratschkov C, Karpuzova P, Müllen K, Klapper M, Schopov I; *Polymer Bulletin* 2001; 46 (5): 345–9.
- [51] Deng G, Sakaki T, Shinkai S; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1993; 31 (7): 1915–9.
- [52] Kudo H, Yamamoto M, Nishikubo T, Moriya O; *Macromolecules* 2006; 39 (5): 1759–65.
- [53] Chae K, Kim Y, Kim T; *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2002; 23 (9): 1351–4.
- [54] Paul S, Halle O, Einsiedel H, Menges B, Müllen K, Knoll W et al; *Thin Solid Films* 1996; 288 (1–2): 150–4.
- [55] Fudickar W, Linker T; *Langmuir* 2010; 26 (6): 4421–8.
- [56] Fudickar W, Linker T; *Chemistry - A European Journal* 2006; 12 (36): 9276–83.
- [57] Gacal B, Durmaz H, Tasdelen MA, Hizal G, Tunca U, Yagci Y et al; *Macromolecules* 2006; 39 (16): 5330–6.
- [58] Okada M, Harada A; *Macromolecules* 2003; 36 (26): 9701–3.
- [59] Matsui J, Ochi Y, Tamaki K; *Chem. Lett.* 2006; 35 (1): 80–1.
- [60] McSkimming G, Tucker, James H. R., Bouas-Laurent H, Desvergne J; *Angewandte Chemie* 2000; 112 (12): 2251–3.
- [61] Zhao P, Fang CF, Xia CJ, Wang YM, Liu DS, Xie SJ; *Appl. Phys. Lett.* 2008; 93 (1): 013113.
- [62] Stepanova M, Dew S, *Nanofabrication: Techniques and principles.* Vienna, Springer Wien New York, 2012.
- [63] Barzynski H, Sängler D; *Angew. Makromol. Chemie* 1981; 93 (1): 131–41.
- [64] Wang P; *Asian Journal of Organic Chemistry* 2013; 2 (6): 452–64.
- [65] Klán P, Šolomek T, Bochet CG, Blanc A, Givens R, Rubina M et al; *Chem. Rev.* 2013; 113 (1): 119–91.
- [66] Pelliccioli AP, Wirz J; *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002; 1 (7): 441–58.
- [67] Heindel ND, Pfau MA; *J. Chem. Educ.* 1965; 42 (7): 383.

- [68] Ciamician G, Silber P; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1901; 34 (2): 2040–6.
- [69] Bochet CG; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 2002 (2): 125–42.
- [70] Il'ichev YV, Schwörer MA, Wirz J; *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126 (14): 4581–95.
- [71] Holmes CP; *J. Org. Chem.* 1997; 62 (8): 2370–80.
- [72] Šolomek T, Mercier S, Bally T, Bochet CG; *Photochem. Photobiol. Sci.* 2012; 11 (3): 548.
- [73] Guillier F, Orain D, Bradley M; *Chem. Rev.* 2000; 100 (6): 2091–158.
- [74] Zhao H, Sterner ES, Coughlin EB, Theato P; *Macromolecules* 2012; 45 (4): 1723–36.
- [75] Houlihan FM, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E; *Macromolecules* 1988; 21 (7): 2001–6.
- [76] Houlihan FM, Neenan TX, Reichmanis E, Kometani JM, Chin T; *Chem. Mater.* 1991; 3 (3): 462–71.
- [77] Reichmanis E, Houlihan FM, Nalamasu O, Neenan TX; *Chem. Mater.* 1991; 3 (3): 394–407.
- [78] Reichmanis E; *J. Vac. Sci. Technol.* 1981; 19 (4): 1338.
- [79] Reichmanis E, Smith BC, Gooden R; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1985; 23 (1): 1–8.
- [80] Reichmanis E, Wilkins CW, Chandross EA; *Journal of Vacuum Science & Technology* 1981; 19 (4): 1338–42.
- [81] Zhu QQ, Schnabel W, Schupp H; *Journal of Photochemistry* 1987; 39 (2): 317–32.
- [82] Mack CA, *Fundamental principles of optical lithography: The science of microfabrication*, Wiley, 2007.
- [83] Roßhaupter E, Hundt D; *Chem. Unserer Zeit* 1971; 5 (5): 147–53.
- [84] Shaw JM, Gelorme JD, LaBianca NC, Conley WE, Holmes SJ; *IBM J. Res. & Dev.* 1997; 41 (1.2): 81–94.
- [85] Ito T, Okazaki S; *Nature* 2000; 406: 1027–31.
- [86] Ito H; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2003; 41 (24): 3863–70.
- [87] Pickering SJ; *The 2nd International Conference: Advanced Polymer Composites for Structural Applications in Construction* 2006; 37 (8): 1206–15.
- [88] Yang Y, Boom R, Irion B, van Heerden D, Kuiper P, Wit H de; *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification - Delft Skyline Debate* 2012; 51: 53–68.
- [89] Tesoro GC, Sastri V; *J. Appl. Polym. Sci.* 1990; 39 (7): 1425–37.
- [90] Palmer J, Ghita OR, Savage L, Evans KE; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2009; 40 (4): 490–8.

- [91] Buchwalter SL, Kosbar LL; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1996; 34 (2): 249–60.
- [92] Burattini S, Greenland BW, Chappell D, Colquhoun HM, Hayes W; *Chem. Soc. Rev.* 2010; 39 (6): 1973.
- [93] Canadell J, Goossens H, Klumperman B; *Macromolecules* 2011; 44 (8): 2536–41.
- [94] Chikaoka S, Takata T, Endo T; *Macromolecules* 1992; 25 (2): 625–8.
- [95] Zhang Y, Broekhuis AA, Picchioni F; *Macromolecules* 2009; 42 (6): 1906–12.
- [96] Wilson GO, Andersson HM, White SR, Sottos NR, Moore JS, Braun PV, *Self-Healing Polymers*.
- [97] Blaiszik B, Kramer S, Olugebefola S, Moore J, Sottos N, White S; *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010; 40 (1): 179–211.
- [98] Brown EN, Sottos NR, White SR; *Experimental Mechanics* 2002; 42 (4): 372-379.
- [99] Brown EN, White SR, Sottos NR; *Compos. Sci. Technol.* 2005; 65 (15–16): 2474–80.
- [100] Brown EN, White SR, Sottos NR; *Compos. Sci. Technol.* 2005; 65 (15–16): 2466–73.
- [101] White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR et al; *Nature* 2001; 409 (6822): 794–7.
- [102] Barner-Kowollik C, Schmidt FG, Guimard NK, Oehlenschlaeger KK, Zhou J, Hilf S; *Macromol. Chem. Phys.* 2012; 213 (2): 131–43.
- [103] Dry CM, Sottos NR, Varadan VK, *SPIE Proceedings*, p. 438–444.
- [104] Dry C; *Composite Structures* 1996; 35 (3): 263–9.
- [105] Bejan A, Lorente S, Wang K; *Journal of Applied Physics* 2006; 100 (3): -.
- [106] Therriault D, White SR, Lewis JA; *Nat Mater* 2003; 2 (4): 265–71.
- [107] Williams HR, Trask RS, Bond IP; *Smart Mater. Struct.* 2007; 16 (4): 1198–207.
- [108] Bergman SD, Wudl F; *J. Mater. Chem.* 2007; 18 (1): 41.
- [109] Diels O, Alder K; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1928; 460 (1): 98–122.
- [110] Kennedy JP, Castner KF; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979; 17 (7): 2039–54.
- [111] Salamone JC, Chung Y, Clough SB, Watterson AC; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1988; 26 (11): 2923–39.
- [112] Gandini A; *Polímeros* 2005; 15 (2): 95–101.

- [113] Gandini A, Belgacem MN, *Furan Chemistry at the Service of Functional Macromolecular Materials: The Reversible Diels-Alder Reaction*, p. 280–295.
- [114] Zhang Y, Broekhuis AA, Picchioni F; *Macromolecules* 2009; 42 (6): 1906–12.
- [115] Jones JR, Liotta CL, Collard DM, Schiraldi DA; *Macromolecules* 1999; 32 (18): 5786–92.
- [116] Murphy EB, Wudl F; *Special Issue on Stimuli-Responsive Materials* 2010; 35 (1–2): 223–51.
- [117] Zhang M, Rong M; *Sci. China Chem.* 2012; 55 (5): 648–76.
- [118] Stobbe H, Reuss F; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1911; 44 (3): 2735–9.
- [119] Coursan M, Desvergne JP, Deffieux A; *Macromol. Chem. Phys.* 1996; 197 (5): 1599–608.
- [120] Wool RP; *J. Appl. Phys.* 1981; 52 (10): 5953.
- [121] Wu DY, Meure S, Solomon D; *Progress in Polymer Science* 2008; 33 (5): 479–522.
- [122] Bauer T, Slugovc C; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2010; 48 (10): 2098–108.
- [123] Cowan DO, Drisko RL, *Elements of Organic Photochemistry*. Boston, MA, Springer US, 1976.
- [124] Dürr H, Bouas-Laurent H (eds.), *Photochromism*. Amsterdam, Elsevier Science, 2003.
- [125] Breton GW, Vang X; *J. Chem. Educ.* 1998; 75 (1): 81.
- [126] Ebner C, Müller CA, Markert C, Pfaltz A; *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133 (13): 4710–3.
- [127] Liu F, Urban MW; *Progress in Polymer Science* 2010; 35 (1–2): 3–23.
- [128] Li, D., *Electrokinetics in Microfluidics*, Academic Press, 2004.
- [129] Delgado AV, González-Caballero F, Hunter RJ, Koopal LK, Lyklema J; *Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France* 2007; 309 (2): 194–224.
- [130] Cowell GW, Pitts JN; *J. Am. Chem. Soc.* 1968; 90 (5): 1106–10.
- [131] Donkers RL, Workentin MS; *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126 (6): 1688–98.
- [132] Charlesby A, Pinner SH; *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 1959; 249 (1258): 367–86.
- [133] Brunsveld L, Folmer BJB, Meijer EW, Sijbesma RP; *Chem. Rev.* 2001; 101 (12): 4071–98.
- [134] Ciferri A; *Macromol. Rapid Commun.* 2002; 23 (9): 511–29.

- [135] Burattini S, Greenland BW, Merino DH, Weng W, Seppala J, Colquhoun HM et al; *J. Am. Chem. Soc.* 2010; 132 (34): 12051–8.
- [136] Montarnal D, Tournilhac F, Hidalgo M, Couturier J, Leibler L; *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131 (23): 7966–7.
- [137] Froimowicz P, Frey H, Landfester K; *Macromolecular rapid communications* 2011; 32 (5): 468–73.
- [138] Radl SV, Roth M, Gassner M, Wolfberger A, Lang A, Hirschmann B et al; *European Polymer Journal* 2014; 52 (0): 98–104.
- [139] Ehrenstein G, *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, Hanser, 2011.
- [140] Song Y, Lee K, Hong W, Cho S, Yu H, Chung C; *J. Mater. Chem.* 2012; 22 (4): 1380–6.
- [141] Patchornik A, Amit B, Woodward RB; *J. Am. Chem. Soc.* 1970; 92 (21): 6333–5.
- [142] Barltrop JA, Plant PJ, Schofield P; *Chem. Commun. (London)* 1966 (22): 822.
- [143] Houlihan FM, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E; *Macromolecules* 1988; 21 (7): 2001–6.
- [144] Bongiovanni R, Sangermano M, *UV-Curing Science and Technology*, p. 1–20.
- [145] Rajasekharan Pillai VN; *Synthesis* 1980; 1980 (01): 1–26.
- [146] Fouassier J, Rabek JF, *Radiation curing in polymer science and technology*. London, New York, Elsevier Applied Science, 1993.
- [147] Schwalm R; *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136 (11): 3471.
- [148] Wilkins CW; *J. Electrochem. Soc.* 1982; 129 (11): 2552.
- [149] Helbert JN, *Handbook of VLSI Microlithography*. 2nd ed., Elsevier professional, 2001.
- [150] Hampe A, Kalinka G, Meretz S, Schulz E; *Composites* 1995; 26 (1): 40–6.
- [151] Marotzke CH; *Composite Interfaces* 1993; 1 (2): 153–66.

## VII APPENDIX

### 8 LEBENSLAUF

#### **Persönliche Daten**

---

Name	Dipl.-Ing. Simone Viola Radl
Geburtsdatum	11.03.1987
Geburtsort	Salzburg

#### **Ausbildung**

---

11/2010 - 04/2015	<i>Doktoratsstudium</i> Montanistische Wissenschaften, Montanuniversität Leoben Dissertation (PCCL) mit dem Titel: „Smart polymers with switchable properties“
06/2009 – 10/2010	<i>Masterstudium</i> Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben Diplomarbeit mit dem Titel: „Patterned modulation of the conductivity of polyaniline derivatives by means of photolithography“
09/2005 – 06/2009	<i>Bakkalaureatsstudium</i> Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben Bachelorarbeit mit dem Thema: „Physikalisch - chemische Charakterisierung von PVC - basierenden Materialien für die Herstellung von Kunststoffplanen“
09/1997 – 06/2005	<i>Schulbildung</i> Abteigymnasium Seckau

#### **Berufserfahrung**

---

ab 11/2010	Polymer Competence Center Leoben GmbH
07-08/2008	Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH, Basel, CH; Abteilung Materialprüfung
04/2008	Chemson Polymer-Additive AG, Arnoldstein, AT; Anwendungstechnisches Labor
07-09/2007	Airbus Deutschland GmbH, Bremen, DE; Bereich „ESWCG – Composite Technology Germany“
07/2006	Schulungszentrum Fohnsdorf, Fohnsdorf, AT; Praktikum

## Publikationsliste

### Papers

---

- 2015 Radl S., Kreimer M., Griesser T., Kern W., Kalinka G., Teichert C., Schlögl S.: Photocleavable epoxy-based materials; in preparation
- 2015 Radl S., Kreimer M., Griesser T., Oesterreicher A., Kern W., Schlögl S.: New strategies towards photo-healable epoxy-based networks; Submitted in RSC Advances
- 2014 Radl S. V., Roth M., Gassner M., Wolfberger A., Lang A., Hirschmann B., Trimmel G., Kern W., Griesser T.: Photo-induced crosslinking and thermal de-crosslinking in polynorbornenes bearing pendant anthracene groups; In: European Polymer Journal 03/2014; 52:98–104.
- 2013 Edler M., Mayrbrugger S., Fian A., Trimmel G., Radl S., Kern W., Griesser T.: Wavelength selective refractive index modulation in a ROMP derived polymer bearing phenyl- and ortho-nitrobenzyl ester groups; In: J. Mater. Chem. C. 06/2013; 1(25):3931-3938.
- 2012 Griesser T, Radl S., Koeplmayr T. Wolfberger A., Edler M., Pavitschitz A., Kratzer M., Teichert C., Rath T., Trimmel G., Schwabegger G., Simbrunner C., Sitter H., Kern W.: UV-induced modulation of the conductivity of polyaniline: towards a photo-patternable charge injection layer for structured organic light emitting diodes; In: Journal of Materials Chemistry 01/2012; 22(7):2922-2928.

### Patents

---

- 2014 Schlögl S., Griesser T., Radl S.: Verfahren zur Herstellung eines epoxidbasierten Duromers und damit hergestelltes Duromer; eingereicht am Österreichischen Patentamt: A 50295/2014
- 2010 Griesser, T., Radl, S. V., Kern, W.: Photoreaktives leitfähiges Polymer (Photoreactive conductive polymer); AT000000509500A1



### Oral Presentations

---

- 2014 Radl S. V., Griesser T., Kreimer M., Oesterreicher A., Kern W., Schlögl S: Smart Composite Materials Bearing Photoswitchable Crosslinks; In: European Symposium of Photopolymer Science 2014; Vienna, Austria
- 2014 Radl S. V., Griesser T., Kreimer M., Oesterreicher A., Kern W., Schlögl S: New Epoxy-Based Resins and Functional Inorganic Fillers with Tunable Mechanical Properties for the Preparation of Composite Materials with Enhanced Recyclability; In: 22nd Annual International Conference on COMPOSITES/NANOENGINEERING (ICCE-22), Malta
- 2012 Radl, S. V., Griesser, T., Edler, M., Köpplmayer, T., Kern, W., Rath, T., Trimmel, G., Pavitschitz, A., Teichert, C., Simbrunner, C., Schwabegger, G., Sitter, H.: Selective and Patterened Modulation of the Conductivity of a Polyaniline Derivative via UV Techniques; In: XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, Portugal
- 2011 Radl, S. V., Griesser, T., Edler, M., Köpplmayer, T., Kern, W., Rath, T., Trimmel, G., Pavitschitz, A., Teichert, C., Simbrunner, C., Schwabegger, G., Sitter, H. : Tuning Of the Conductivity Of Polymeric Materials Via UV Techniques; In: 14. Österreichische Chemietage, Linz, Austria

### Poster Presentations

---

- 2013 Radl S.V., Hirschmann B., Griesser T., Kern W.: Reversible Crosslinking Of Anthracene Functionalized Polynorbornenes; In: Austrian Slovenian Polymer Meeting ASPM 2013, Beld, Slowenien
- 2013 Radl S.V., Roth, M., Hirschmann B., Griesser T., Kern W.: New Funktionalized Polynorbornenes Bearing Anthracene Groups for Reversible Crosslinked Materials; In: RADTECH 2013, Jackson, Wyoming

- 2011 Radl, S. V., Griesser, T., Edler, M., Köpplmayer, T., Kern, W., Rath, T., Trimmel, G., Pavitschitz, A., Teichert, C., Simbrunner, C., Schwabegger, G., Sitter, H. : Patterned Modulation of the Conductivity of Polyaniline by Means of Photolithography; In: E-MRS Spring Meeting, Nice, Frankreich

## 9 TABELLEN

	<i>Seite</i>
Tabelle II.1: Auflistung der durch die Woodward-Hoffmann Regeln erlaubten Reaktionen <sup>[36]</sup>	11
Tabelle II.2: Korrelation der Strahlungswellenlänge mit der kritischen Dimension <sup>[31]</sup>	21
Tabelle III.1: Übersicht der verwendeten Substanzen	32
Tabelle III.2: Auflistung der Geräte und Kurzbeschreibung	35
Tabelle III.3: Komponenten zur Herstellung der Polymere mit epoxyPAK	54
Tabelle III.4: Mengenangaben zu den hergestellten	55
Tabelle III.5: Komponenten zur Herstellung der Duromere mit epoxyNBE	62
Tabelle III.6: Mengenangaben zu den hergestellten Epoxidharz-Formulierungen	63
Tabelle III.7: Komponenten zur UV-induzierten Herstellung der Duromere	64
Tabelle III.8: Mengenangaben zu den	64
Tabelle IV.1: Physikalisch-chemische Daten der Polymere	77
Tabelle IV.2: Physikalisch-chemische Daten der funktionellen Polymere	94
Tabelle IV.4: Übersicht der Speichermoduln der Polymere unter Einfluss der unterschiedlichen Stimuli	104
Tabelle IV.5: Übersicht der erreichten Maximalkräfte unbeschädigt und nach zweimal erfolgter Heilung	110
Tabelle IV.6: Physikalisch-chemische Eigenschaften der UV-spaltbaren Polymere	116

Tabelle IV.7: Änderung der Glasübergangstemperaturen durch Belichtung mit $90 \text{ J cm}^{-2}$	129
Tabelle IV.8: Übersicht der Speichermoduln vor und nach Belichtung	131
Tabelle IV.9: Übersicht der experimentellen Ergebnisse der Faserauszugsversuche	134
Tabelle IV.10: Kontaktwinkel der unterschiedlichen Glasoberflächen	135
Tabelle IV.11: Quantitative Auswertung des Survey-Scans der XPS Messungen in unterschiedlichen Behandlungsstufen	137
Tabelle IV.12 Übersicht der experimentellen Ergebnisse der Faserauszugsversuche mit modifizierten Glasfasern	142

**10 ABBILDUNGEN**

	<i>Seite</i>
Abbildung II.1: Darstellung des HOMO-LUMO Übergangs vom Grundzustand S0 in den angeregten ersten Singletzustands S1	5
Abbildung II.2: Schematische Darstellung des Jablonski Diagramms; adaptiert aus Referenz <sup>[30]</sup>	6
Abbildung II.3: Vernetzung durch UV-sensitive Additive: (I) Abbau von Nitren und Folgereaktionen, (II) Anregung von Benzophenon bzw. (III) Anregung von Anthraquinon	8
Abbildung II.4: Schematische Abbildung einer Cycloaddition	9
Abbildung II.5: Lichtinduzierte [2+2] Cycloaddition und trans-cis-Isomerisierung von Poly(vinyl cinnamat)	12
Abbildung II.6: Portrait des bekannten deutschen Chemikers und Pharmazeuten C. J. Fritzsche; Bild entnommen aus Referenz <sup>[48]</sup>	13
Abbildung II.7: Darstellung der photoinduzierten [4+4] Cycloaddition von Anthracenen in inerter Atmosphäre und unter Einfluss von Sauerstoff	13
Abbildung II.8: Portrait des bekannten Chemikers G. L. Ciamician und sein Assistent P. Silber; Bild entnommen aus Referenz <sup>[67]</sup>	15
Abbildung II.9: Darstellung der Photospaltungsreaktion der <i>o</i> -NB Einheit in <i>o</i> -Nitrosobenzaldehyd und Carbonsäuregruppen	16
Abbildung II.10: Schematische Darstellung des photolithografischen Prozesses	18
Abbildung II.11: Charakteristische Verläufe des Kontrasts des Positiv- und Negativresists, adaptiert nach Referenz <sup>[31]</sup>	22
Abbildung II.12 Methoden zur Selbstheilung; in allen Methoden sind Komponenten im Bulkmaterial integriert, durch welche Selbstheilung des Materials möglich ist; adaptiert nach Referenz <sup>[97]</sup>	26

Abbildung II.13: Zyklus eines Materials mit Mikrokapseln zur Selbstheilung: (1) Herstellung der Mikrokapseln, (2) Integration in das Bulkmaterial, (3) Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, (4) Auslösung der Heilung durch Schädigung des Materials und (5) Evaluierung der Heilungseffizienz; adaptiert nach Referenz <sup>[97]</sup>	27
Abbildung II.14: Zyklus eines intrinsisch heilenden Materials: (1) Matrixmaterialentwicklung, (2) mechanische Charakterisierung, (3) Auslösung der Heilung durch Schädigung des Materials und (5) Evaluierung der Heilungseffizienz; adaptiert nach Referenz <sup>[97]</sup>	28
Abbildung II.15: Allgemeiner Mechanismus der DA Cycloaddition; A und B müssen nicht, C und D können über eine andere Gruppe miteinander verbunden werden	29
Abbildung III.1: Synthese von Endo, exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarbonsäure, bis(anthracen-9-ylmethyl) ester (nor-mono-1)	43
Abbildung III.2: Synthese von Endo,exo-bicyclo[2.2.1]hept-5-en- 2,3-dicarbonsäure, bis[2-[2-(2-ethoxyethoxy) ethoxy]ethyl] ester (nor-mono-2)	44
Abbildung III.3: Ringöffnende Polymerisation zu poly-nor-1	46
Abbildung III.4: Ringöffnende Polymerisation zu poly-nor-(1-co-2)	47
Abbildung III.5: Reversible $[4\pi s+4\pi s]$ Photocycloaddition von Anthracenen	49
Abbildung III.6: Schematische Funktion eines Negativresists	51
Abbildung III.7: Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)oxiran (EpoxyPAK)	52
Abbildung III.8: Schematische Darstellung der thermischen Härtung von EpoxyPAK, GME und HHMPA zu polyester-PAK	53
Abbildung III.9: Synthese von (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat) (epoxyNBE)	59
Abbildung III.10: Nomenklatur von (2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat	60

Abbildung III.11: Schematische Darstellung der Reaktion von EpoxyNBE, GME und HHMPA zu polyester-NBE	61
Abbildung III.12: Schematische Funktion eines Positiv-Resists	68
Abbildung III.13: Messaufbau und –modus der DMA Messungen mit in-line Belichtung	69
Abbildung III.14: Ansicht der Apparatur zur Einbettung über den beheizbaren Einschrittmotor	70
Abbildung III.15: Experimenteller Aufbau eines Faserausziehversuchs bei der BAM Berlin	71
Abbildung III.16: Schematische Darstellung der Oberflächenfunktionalisierung der Glasfasern	72
Abbildung IV.1: Charakteristisches FT-IR Spektrum von poly-nor-1 (schwarze Linie) und poly-nor-(1-co-2) (graue Linie)	78
Abbildung IV.2: Reversible Cycloaddition von Anthracen in der Seitengruppe von Polymeren	79
Abbildung IV.3: Zeitabhängige Änderungen der UV-Vis Spektren von poly-nor-1 während der Belichtung (0-77 mJ cm <sup>-2</sup> , $\lambda > 300$ nm) bei einer Leistungsdichte von 64 $\mu$ W cm <sup>-2</sup>	80
Abbildung IV.4: Vergleich der Umsätze der Anthracengruppen während der Belichtung ( $\lambda > 300$ nm) von poly-nor-1 (gefüllte Quadrate) und poly-nor-(1-co-2) (offene Rauten)	81
Abbildung IV.5: UV-Vernetzung (1200 sec, 77 mJ cm <sup>-2</sup> ; orangene Linie), UV-Regeneration mit $\lambda < 300$ nm (120 sec, 21 mJ cm <sup>-2</sup> ; violette, unterbrochene Linie) und thermische Regeneration (90 min bei 150°C; rote, unterbrochene Linie) des Homopolymers poly-nor-1	82
Abbildung IV.6: UV-Vernetzung (1200 sec, 77 mJ cm <sup>-2</sup> ; orangene Linie), UV-Regeneration mit $\lambda < 300$ nm (120 sec, 21 mJ cm <sup>-2</sup> ; violette, unterbrochene Linie) und thermische Regeneration (90 min bei 150°C; rote, unterbrochene Linie) des Copolymers poly-nor-(1-co-2)	83
Abbildung IV.7: Zyklen von UV-induzierter Vernetzung (1200 sec,	84

77 mJ cm<sup>-2</sup>) und thermischer Dimer-Spaltung (90 min, 150°C) der Anthracengruppen in poly-nor-1 (blaue gefüllte Dreiecke) und poly-nor-(1-co-2) (schwarze offene Dreiecke)

Abbildung IV.8: Gel-Anteile von Schichten von poly-nor-1 nach Belichtung und Entwicklung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 min) (schwarze gefüllte Quadrate) und nach Dimer-Spaltung bei 190°C für 90 min und wiederholter Entwicklung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 min) (offene Punkte) in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis 85

Abbildung IV.9: Gel-Anteile von Schichten von poly-nor-(1-co-2) nach Belichtung und Entwicklung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 min) (schwarze gefüllte Quadrate) und nach Dimer-Spaltung bei 190°C für 90 min und wiederholter Entwicklung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 min) (offene Punkte) in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis 86

Abbildung IV.10: Darstellung der Charlesby-Pinner Beziehung 87

Abbildung IV.11: Darstellung der Charlesby-Pinner Beziehung für poly-nor-(1-co-2) 88

Abbildung IV.12: Mikroskopaufnahme eines photostrukturierten Films von poly-nor-(1-co-2) nach der Entwicklung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 89

Abbildung IV.13: Charakteristische FT-IR Spektren von polyester-PAK\_5 vor (blaue Linie) und nach (rote Linie) einer Härtung bei 70°C für 13 h 92

Abbildung IV.14: Härtungskinetik durch Auswertung der FT-IR Spektren der normierten C=O Bande bei 1740 cm<sup>-1</sup> über die Reaktionszeit von (▲) polyester-PAK\_2, (●)polyester-PAK\_5 und (■)polyester-PAK\_10 bei 70°C 93

Abbildung IV.15: Einfluss der EpoxyPAK-Konzentration auf die Absorption der für Anthracen charakteristischen Peaks der UV-Vis Spektren (rot: polyester-PAK\_2; grün: polyester-PAK\_5; blau: polyester-PAK\_10) 95

Abbildung IV.16: Absorptionsspektrum des polyester-PAK\_5 (rote Strichlinie) und Emissionsspektrum der verwendeten polychromatischen Lichtquelle mit Filter (Ausschluss der Wellenlängen  $\lambda < 300$  nm) 96



Abbildung IV.17: Zeitabhängige Änderungen der UV-Vis Spektren von polyester-PAK_5 während der Belichtung ( $\lambda > 300$ nm) bei einer Leistungsdichte von $64 \mu\text{W cm}^{-2}$	97
Abbildung IV.18: Vergleich der Umsatzkurven (aus integraler Flächenauswertung der Anthracenabsorption zwischen 324 und 411 nm) während der Belichtung ( $\lambda > 300$ nm) von (▲) polyester-PAK_2, (●) polyester-PAK_5 und (■) polyester-PAK_10	98
Abbildung IV.19: Vergleich der Umsatzkurven (aus normierter Flächenänderung der Anthracenabsorption zwischen 324 und 411 nm) während der Belichtung ( $\lambda > 300$ nm) von (▲) polyester-PAK_2, (●) polyester-PAK_5 und (■) polyester-PAK_10	99
Abbildung IV.20: Vergleich der Umsatzkurven während der Belichtung ( $\lambda > 300$ nm) von (●) polyester-PAK_5 bei RT, (○) polyester-PAK_5 bei $60^\circ\text{C}$ , (■) polyester-PAK_10 bei RT und (□) polyester-PAK_10 bei $60^\circ\text{C}$	100
Abbildung IV.21: Zyklen der Dimerisierung ( $\lambda > 300$ nm, $460 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) und Dimer-Spaltung (90 min, $130^\circ\text{C}$ ) von (a) polyester-PAK_5 (● Dimerisierung bei RT, ○ Dimerisierung bei $60^\circ\text{C}$ ) und (b) polyester-PAK_10 (■ Dimerisierung bei RT, □ Dimerisierung bei $60^\circ\text{C}$ )	101
Abbildung IV.22: Normalisierte Speichermoduln der Proben in unterschiedlichen Behandlungsstufen von (▲) polyester-PAK_2, (●) polyester-PAK_5 und (■) polyester-PAK_10	105
Abbildung IV.23: Kraft-Verformungskurven aus den 3-Punkt-Biegeprüfungen ausgewählter Polyesterpolymere mit 5 Gew.-% EpoxyAnthracen von Proben in unterschiedlichen Behandlungsstufen (Polymer, UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ), thermische Spaltung (90 min, $130^\circ\text{C}$ ), erneute UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ))	107
Abbildung IV.24: Kraft-Verformungskurven aus den 3-Punkt-Biegeprüfungen ausgewählter Polyesterpolymere mit 10 Gew.-% EpoxyAnthracen von Proben in unterschiedlichen	108

Behandlungsstufen (Polymer, UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ), thermische Spaltung (90 min,  $130^\circ\text{C}$ ), erneute UV-Vernetzung ( $104 \text{ Jcm}^{-2}$ ))

Abbildung IV.25: Schematische Darstellung der durch einen Riss hervorgerufenen Änderung der Fluoreszenz 109

Abbildung IV.26: Mikroskopbilder von initiierten Rissen in dünnen Filmen von polyester-PAK\_10 nach UV-Belichtung (links: Auflicht; rechts: Fluoreszenzlampe bei 366 nm) 109

Abbildung IV.27: Darstellung der Messzyklen zur Untersuchung der Heilung von Polymere mit 10 Gew.-% EpoxyAnthracen 110

Abbildung IV.28: Darstellung der hergestellten UV-sensitiven Polymere und Duomere über thermische Härtung 113

Abbildung IV.29: Charakteristische FT-IR Spektren von polyester-NBE\_5 vor (blaue Linie) und nach (rote Linie) einer thermischen Härtung ( $70^\circ\text{C}$  für 13 h) 114

Abbildung IV.30: Abnahme der normierten Epoxidbande in Abhängigkeit der Härtungszeit 115

Abbildung IV.31: Chemische Struktur des *N*-Hydroxynaphthalimidtriflats (NHNT) 117

Abbildung IV.32: Bildung von Polyethernetzwerken durch kationische Härtung von EpoxyNBE bzw. GME mittels PAG unter UV-Belichtung 117

Abbildung IV.33: Absorptionsspektrum von NHNT in THF ( $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ; rote Strichlinie) und Emissionsspektrum der verwendeten monochromatischen Lichtquelle 118

Abbildung IV.34: Charakteristische FT-IR Spektren von polyether-NBE\_10-4 (mit 4 Gew.-% PAG) vor Belichtung (blaue Linie) und nach Belichtung mit Dunkelreaktion bei  $70^\circ\text{C}$  ( $254 \text{ nm}$ ,  $156 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ; rote Linie) 119

Abbildung IV.35: Härtungskinetik durch quantitative Auswertung der Abnahme der normierten Epoxidbande bei  $917 \text{ cm}^{-1}$  nach einer 120

Belichtung bei 254 nm über die Reaktionszeit bei 70°C von (■) polyether-NBE\_10-4, (●) polyether-NBE\_10-6 und (▲) polyether-NBE\_10-8

Abbildung IV.36: Beispiel der UV-Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters im Polymer 120

Abbildung IV.37: Absorptionsspektrum des EpoxyNBE (rote Strichlinie) und Emissionsspektrum der verwendeten polychromatischen Lichtquelle 121

Abbildung IV.38: UV-Vis-Spektren von polyester-NBE\_5 vor und nach einer UV-Belichtung (17 und 70 J/cm<sup>2</sup>) 122

Abbildung IV.39: Charakteristisches FT-IR Spektrum von polyester-NBE\_5 vor (schwarze Linie) und nach (graue Linie) einer UV-Belichtung (70 J/cm<sup>2</sup>) 123

Abbildung IV.40: Vergleich der Umsatzkurven mit normierter Flächenänderung des NO<sub>2</sub>-Peaks bei 1537 cm<sup>-1</sup> während der Belichtung von (Δ) polyester-NBE\_5, (□) polyester-NBE\_10, (○) polyester-NBE\_20 und (◇) polyester-NBE\_100 124

Abbildung IV.41: Gel-Anteile von Schichten von polyester-NBE\_100 nach Belichtung und Entwicklung in THF (15 min) in Abhängigkeit der Belichtungsdosis 125

Abbildung IV.42: Darstellung des Kontrasts auf Basis der Ergebnisse aus der Sol-Gel Analyse 126

Abbildung IV.43: (a) Aufnahme des Lichtmikroskops, (b) Aufnahme durch die optische 3-D Oberflächenmesstechnik (FRT) und (c) Abbildung durch das Rasterelektronenmikroskop (SE-Detektor) des photostrukturierten und entwickelten Films von polyester-NBE\_100 127

Abbildung IV.44: Vergleich der Umsatzkurven mit normierter Flächenänderung des NO<sub>2</sub>-Peaks bei 1537 cm<sup>-1</sup> während der Belichtung von (■) polyether-NBE\_10-PAG\_4 und (□) polyester-NBE\_10 128

Abbildung IV.45: Änderung des Speichermoduls unter Belichtung bei Raumtemperatur von polyester-NBE\_5(Δ), polyester-NBE\_10 (○) 130

und polyester-NBE\_20 (□)

Abbildung IV.46: Mikroskopbilder der Faserauszüge bei (a) einem Risswachstum entlang des Interfaces und eines (b) im Bulk erfolgten Risswachstums 132

Abbildung IV.47: Kraft-Weg Diagramm vor (schwarze Linie) und nach einer Belichtung mit  $174 \text{ J cm}^{-2}$  (blaue Linie) 133

Abbildung IV.48: Schematische Darstellung der Epoxidierung (mit EpoxyNBE) der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan vorbereiteten Gasfaser 135

Abbildung IV.49: XPS Survey Messung der Glasoberflächen: gereinigt (blaue Linie), silanisiert mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (violette Linie) und epoxidiert mit EpoxyNBE (orange Linie) 136  
 Abbildung IV.50: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Modellglasplättchen nach den unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen

Abbildung IV.50: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Modellglasplättchen nach den unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen 138

Abbildung IV.51: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Modellglasplättchen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Belichtungs Dosen 139

Abbildung IV.52: Ergebnisse der  $\zeta$ -Potentialmessungen der Glasfasern nach den unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen 140

Abbildung IV.53: Kraft-Weg Diagramm für mit EpoxyNBE mod. Glasfasern in einer Epoxid-Standardmatrix vor (schwarze Linie) und nach einer Belichtung mit  $174 \text{ J cm}^{-2}$  (blaue Linie) 141

Abbildung IV.54: Schematische Darstellung einer möglichen nicht selektiven Epoxidierung (mit EpoxyNBE) der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan behandelten Glasfaser 143

## 11 ABKÜRZUNGEN

AFM	Atomic force microscopy (engl.)
CD	Kritische Dimension
cr	kritisch
DA	Diels Alder
DCM	Dichlormethan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EpoxyNBE	(2-Nitro-1,4-phenylen)bis(methylen) bis(2-(oxiran-2-yl)acetat
EpoxyPAK	2-(Anthracen-9-yl)oxiran
FT-IR	Fourier-transform Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	Highest occupied molecular orbital (engl.)
ISC	Intersystem crossing (engl.)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (engl.)
NA	Numerische Apertur
NHNT	N-Hydroxynaphthalimidtriflat
NMR	Nuclear magnetic resonance (engl.)
NBE	Nitrobenzylester
PAG	Photoacid generator (engl.)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RET	Resolution enhancement technologie (engl.)
ROMP	Ringöffnende Methathesepolymerisation

S	Sensitivität
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
UV-Vis	Ultra-violet – visible (engl.)