

**Epoxidharze und anorganische Füllstoffe
mit photochemisch steuerbaren Eigenschaften – Neue Strategien für die Herstellung
von Verbundwerkstoffen mit verbesserter
Rezyklierbarkeit**

Masterarbeit

von

BSc Manuel Kreimer

durchgeführt an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH

unter Betreuung des

**Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.techn. Sandra Schlögl
 Univ.-Prof. Mag.rer. nat. Dr.techn. Wolfgang Kern

Leoben, November 2014

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.

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.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des COMET-Projektes „*Surfaces and interfaces with tunable properties*“ (Projekt-Nr.:IV-4.S1), des COMET-Projektes „*Solid state NMR techniques for characterization of network structures*“ (Projekt-Nr.:V-1.S2) sowie des K-Projektes „PolyComp“ an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Diese Masterarbeit wurde in Zusammenarbeit mit Frau DI Simone Viola Radl im Rahmen Ihrer Dissertation erstellt, wofür ich Ihr besonders danken möchte.

Für die Begutachtung und das Ermöglichen dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Univ. Prof. Mag. rer. nat. Dr. techn. Wolfgang Kern bedanken.

Für die Betreuung der praktischen Arbeiten, die freundliche Unterstützung und für die gute Zusammenarbeit danke ich besonders Frau Dr. techn. Sandra Schlögl.

Außerdem danke ich allen Lehrstuhlmitarbeitern für die Hilfestellungen und das nette Arbeitsklima während der gesamten Arbeiten.

Des Weiteren möchte ich Herrn DI Andreas Oesterreicher für die Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)oxiran und Herrn Ass. Prof. Thomas Grieser für die Auswertung der NMR-Spektren danken.

Für die Durchführung der Zeta-Potentialmessungen möchte ich Frau Dr. Inge Mühlbacher (TU Graz) danken.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des PCCL für die gute Zusammenarbeit.

Die Faserausziehversuche habe ich bei zwei einwöchigen Aufenthalten an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin durchgeführt. Für die gute Betreuung während dieser Zeit möchte ich der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Gerhard Kalinka danken.

Meiner Freundin Verena möchte ich besonders für die gute Unterstützung während der letzten Jahre danken.

Einen herzlichen Dank möchte ich an dieser Stelle auch an meine Eltern und Großeltern richten, die mich jederzeit unterstützt haben.

Kurzfassung

In der vorliegenden Masterarbeit werden neue Ansätze für eine erleichterte Rezyklierbarkeit von duromeren Verbundmaterialien auf Basis von Epoxidharzen entwickelt und untersucht.

Im Rahmen der Arbeit werden neue Epoxidmonomere mit funktionellen Gruppen synthetisiert, welche im ersten Schritt durch eine thermische Härtingsreaktion mit einem Anhydrid als Vernetzer ein duromeres Netzwerk ausbilden. Im zweiten Schritt werden die gebildeten Netzwerkstellen durch Anregung mit externen Stimuli, insbesondere durch UV-Licht, gezielt gespalten.

Durch Einbau eines Anthracen-funktionalisierten Monomers wird die Entwicklung von reversibel vernetzbaren Epoxidharzen verfolgt. Unter Bestrahlung mit UV-Licht erfolgt eine Dimerisierungsreaktion der Anthracengruppen und ein Netzwerk wird ausgebildet. Die gebildeten Netzwerkstellen können durch einen anschließenden thermischen Schritt wieder gespalten werden. Die Reversibilität der Photodimerisierung wird mittels UV/Vis Spektroskopie untersucht und die Steuerbarkeit der thermo-mechanischen Eigenschaften wird über mehrere Zyklen (UV-induzierte Vernetzung und thermisch induzierte Bindungsspaltung) verfolgt.

In einem weiteren Ansatz werden durch die Einbindung von kovalent gebundenen bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivaten in Epoxidharzsystemen neue UV-sensitive duromere Materialien entwickelt, die sich durch eine verbesserte Rezyklierbarkeit auszeichnen. Durch UV-Belichtung wird eine Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterbindungen im Duromer initiiert und das Netzwerk wird kontrolliert abgebaut. Die Spaltung der Netzwerkstellen wird mittels FTIR-Spektroskopie und dynamisch mechanischer Analyse der Harzproben in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis nachgewiesen. Des Weiteren wurden die bifunktionellen

o-Nitrobenzylesterderivate auf der Oberfläche von Glasfasern immobilisiert. Die Spaltreaktion an der Glasfaseroberfläche wird mittels Zetapotentialmessungen überprüft und die Anwendbarkeit der neuen Faser-Matrix Systeme mit Hilfe von Faserausziehversuchen bewertet.

Abstract

The present master thesis aims at new approaches towards the improved recyclability of epoxy based composite materials.

Two new epoxy monomers are synthesized that bear functional groups, which form a network or can be cleaved by external stimuli, in particular UV-irradiation. The thermal curing of the developed resin formulations is carried out with an anhydride based hardener. The mechanical properties (e.g. storage modulus) of the various resin systems can be adjusted by the functional groups of the new epoxy monomers.

The employment of epoxy monomers with pendant anthracene groups enables the preparation of reversibly crosslinkable duromer materials. Upon UV-illumination a photocycloaddition reaction of the anthracene moieties takes place which leads to a crosslinking of the resin. Cleavage of the covalent crosslinks is obtained by a subsequent heating step. The reversibility of the photodimerization is studied by means of UV-Vis spectroscopy and the thermo-mechanical properties are characterized over several bond formation and bond cleavage cycles.

In a second approach, bifunctional *o*-nitrobenzyl ester derivatives are added to epoxy based resins giving new UV-sensitive thermosetting materials that provide enhanced recycling properties. Controlled cleavage of the epoxy network is accomplished due to UV-induced rearrangement of the *o*-nitrobenzyl ester groups. The effect of the exposure dose on the cleavage reaction of the crosslinks is monitored by FTIR spectroscopy and dynamic mechanical analysis.

Additionally, the bifunctional *o*-nitrobenzyl ester derivatives are immobilized on the surface of glass fibers. The UV-induced cleavage reaction on the glass surface is determined by zeta-potential measurements and the feasibility of the new fiber-matrix systems in selected applications is evaluated by single fiber pull-out tests.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Epoxidharze	4
2.1.1	Ringöffnung von Epoxiden	4
2.1.2	Thermische Härtung von Epoxiden	6
2.2	Funktionelle Polymere mit Anthracengruppen	8
2.2.1	Einleitung	8
2.2.2	Allgemeine Sachverhalte über polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	9
2.2.3	Physikalische und chemische Eigenschaften von Anthracen	9
2.2.4	Reaktivität und Stabilität der Anthracene	10
2.2.5	Reversibilität der Dimerisierung von Anthracen	11
2.2.6	Polymere mit Anthracengruppen	12
2.2.7	„Heilbare“ Polymerwerkstoffe	13
2.3	Funktionelle Polymere mit <i>o</i> -Nitrobenzylestergruppen	13
2.3.1	Einleitung	13
2.3.2	Reaktionsmechanismus der Photolyse von <i>o</i> -Nitrobenzylalkoholderivaten	14
2.3.3	Polymere mit <i>o</i> -Nitrobenzylestergruppen	15
3	Experimenteller Teil	17
3.1	Geräte und Chemikalien	17
3.1.1	Chemikalien	17
3.1.2	Geräte	18
3.2	Funktionelles Epoxidharz mit Anthracengruppen	19
3.2.1	Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)oxiran	19
3.2.2	Herstellung des Prepolymers	20
3.2.3	Reversible Vernetzung des Prepolymers	21
3.2.4	Charakterisierung der Härtungskinetik zur Bildung des Prepolymers	22

3.2.5	Charakterisierung der reversiblen Dimerisierung.....	22
3.3	Funktionelles Epoxidharz mit <i>o</i> -Nitrobenzylestergruppen.....	23
3.3.1	Synthese des <i>o</i> -Nitrobenzylesterderivates	23
3.3.2	Herstellung des <i>o</i> -NB funktionalisierten Polymers	24
3.3.3	Photoinduzierte Spaltung des Polymers	25
3.3.4	Charakterisierung der Vernetzung und Spaltung des Polymers	25
3.4	DMA Messungen.....	26
3.4.1	Prüfkörperherstellung für DMA Messungen.....	26
3.4.2	Aufbau und Ablauf der DMA Messungen.....	27
3.5	Probenherstellung für DSC Messungen	28
3.6	Glasfaser- und Glasplattenmodifizierung.....	29
3.7	Faserausziehversuche.....	31
3.8	Zeta-Potentialmessungen	34
4	Ergebnisse und Diskussion	36
4.1	Reversibel vernetzbare Epoxidharze mit Anthracengruppen.....	36
4.1.1	Charakterisierung des Prepolymers	37
4.1.2	Charakterisierung der Photodimerisierung der Anthracengruppen.....	41
4.1.3	Charakterisierung der Reversibilität der Anthracenvernetzung.....	44
4.1.4	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von reversibel vernetzten Epoxidharzen mit Anthracengruppen	46
4.2	Epoxidharz mit kontrolliert spaltbaren kovalenten Bindungen	48
4.2.1	Charakterisierung des funktionellen Duromers	50
4.2.2	Spektroskopische Charakterisierung der UV-Spaltung der <i>o</i> -Nitrobenzylesterbindungen im Duromer.....	51
4.2.3	Mechanische Charakterisierung der funktionelle Duromere – Einfluss der kontrollierten Bindungsspaltung.....	52
4.3	Immobilisierung von <i>o</i> -Nitrobenzylester-gruppen an Glasoberflächen	54
4.3.1	Kontaktwinkelmessungen der modifizierten Glasoberflächen	55
4.3.2	Zeta-Potentialmessungen der modifizierten Glasoberflächen	56

4.3.3	ζ-Potential Messungen an modifizierten Glasfaseroberflächen	58
4.4	Faserausziehversuche	60
4.4.1	UV-sensitive Epoxidharzmatrix	60
4.4.2	Glasfaser mit UV-reaktiver Oberfläche	63
5	Zusammenfassung	66
6	Ausblick	69
7	Abbildungsverzeichnis	i
8	Formelverzeichnis	iv
9	Tabellenverzeichnis	vi
10	Abkürzungsverzeichnis	vii
11	References	ix

1 Einleitung

In der vorliegenden Masterarbeit wurden neue Lösungsansätze entwickelt, die eine verbesserte Rezyklierbarkeit von hoch vernetzten duromeren Materialien und Verbundmaterialien ermöglichen. Durch die Entwicklung von neuen funktionellen Harzmaterialien und modifizierten anorganischen Füllstoffen werden neue Konzepte verfolgt, die einen kontrollierten Abbau von duromeren Netzwerken und Faser-Matrix Grenzflächen ermöglichen. Duromere Verbundmaterialien werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt und zeichnen sich durch eine sehr hohe Vernetzungsdichte aus. Durch die irreversiblen Vernetzungspunkte können Duromere nicht aufgeschmolzen werden und eine Wiederverwertung in Form von stofflicher Rezyklierung ist nur eingeschränkt möglich, mit sehr hohen Kosten verbunden und entsprechende Verfahren sind großtechnisch nicht etabliert. Als letzter Verwertungsschritt im Kreislauf von duromeren Materialien verbleibt daher die thermische Pyrolyse oder die mechanische Aufarbeitung zur Wiederverwertung z.B. als granularer Füllstoff.

In dieser Arbeit werden irreversibel und reversibel vernetzbare Duromere auf Basis von Epoxidharzen entwickelt, die durch externe Stimuli wie UV-Licht und Wärme die Netzwerkeigenschaften und damit verbunden die mechanischen Eigenschaften ändern. Durch einen kontrollierten Bruch von Netzwerkstellen in duromeren Systemen kann die Rezyklierbarkeit dieser Materialien beeinflusst werden während reversibel vernetzbare Materialien ein vielversprechendes Konzept für die Herstellung von „heilbaren“ Duromeren darstellt.

Im ersten Teil der Masterarbeit wird 2-(Anthracen-9-yl)oxiran als neues Epoxidmonomer mit photoreaktiven Anthracengruppen hergestellt. Durch Zusatz eines monofunktionellen Epoxidmonomers und eines Anhydrids als Härter werden reaktive Harzmischungen erhalten, die bei 70°C für 12h vorgehärtet werden. Die Aushärtung ausgewählter Epoxidharzrezepturen wurde durch FTIR-Spektroskopie untersucht. Durch Belichtung mit UV-Licht ($\lambda > 300$ nm) kommt es zur [4+4] Dimerisierung der Anthracene. Diese Dimerisierungsreaktion ist reversibel und die gebildeten Vernetzungsstellen können bei erhöhter Temperatur (130°C) wieder gespalten werden. Die Reversibilität der unterschiedlichen Harzsysteme wurde in dünnen Schichten mittels spektroskopischen Analysen

(FTIR- und UV/Vis-Spektroskopie) untersucht. Der Zyklus von UV-Vernetzung und thermischer Spaltung der Anthracendimere wurde bis zu 4-mal wiederholt und die Änderungen der mechanischen Eigenschaften mit Hilfe von DMA Messungen verfolgt.

Neben der reversiblen Vernetzung wurden in weiterer Folge UV-sensitive Vernetzer basierend auf *o*-Nitrobenzylesterderivaten synthetisiert, die unter UV-Belichtung eine kontrollierte Bindungsspaltung zeigen. Durch den Einsatz dieser neuen Vernetzer in Epoxidharze können duromere Materialien hergestellt werden, die eine verbesserte Rezyklierbarkeit aufweisen. Die thermische Härtung sowie die photochemische Spaltung der Bindungen wurden in dünnen Schichten durch FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurden die mechanischen Eigenschaften der UV-sensitiven Duomere in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis mit Hilfe von DMA Messungen untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von neuen Verfahren, die einen kontrollierten Bruch von Matrix-Fasergrenzflächen ermöglichen. Hierbei wurden UV-sensitive Gruppen (*o*-Nitrobenzylesterderivate) an der Oberfläche von Glasfasern immobilisiert. Kommerziell erhältliche Glasfasern sind mit einer Schichte beschichtet, welche vor allem zum Schutz der Fasern und zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften dient. Das Aufbringen einer funktionellen, kovalent gebundenen Schichte kann einerseits das Eigenschaftsprofil von Verbundmaterialien erweitern und andererseits kann durch den Einbau von kontrolliert spaltbaren Gruppen eine verbesserte Rezyklierbarkeit von Faser-Verbundmaterialien erzielt werden. Die Glasfaseroberflächen wurden im ersten Schritt mit einem Organosilan modifiziert, um freie Aminogruppen an der Glasoberfläche zu generieren, die anschließend die Immobilisierung des photospaltbaren bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivates ermöglichen. Endständige Epoxidgruppen des bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivates dienen als Ankergruppe zur kovalenten Anbindung der modifizierten Faser an die Epoxidharzmatrix. Durch UV-Belichtung wird eine Spaltung der Faser-Matrix Grenzfläche initiiert, wodurch eine verbesserte Trennung der Faser von der Matrix erreicht werden soll. Die Charakterisierung der UV-induzierten Spaltreaktion erfolgte durch Kontaktwinkel- und ζ -Potentialmessungen.

Im dritten Teil der Arbeit wird die Verknüpfung von Grundlagenforschung und Anwendungstechnik anhand von Einzelfaserausziehversuchen veranschau-

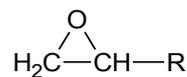
licht. Die Messungen wurden an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin durchgeführt, wo ein spezielles Verfahren für Einzelfaserausziehversuche entwickelt wurde. Für die Durchführung der Messungen wurde eine einzelne Glasfaser in ausgewählte Harzmaterialien eingebettet und anschließend ausgezogen. Sowohl die Eigenschaften von UV-sensitiven Harzmaterialien als auch von UV-sensitiven Glasfaseroberflächen wurden im Zuge dieser Messungen vor und nach der UV-Belichtung untersucht und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften beurteilt.

2 Grundlagen

2.1 Epoxidharze

Epoxidharze werden in einem breiten Anwendungsbereich insbesondere Automotive, Schiffbau, Luft- und Raumfahrt verwendet. Hierbei werden diese duromere Materialien als Beschichtungen, als Klebstoffe, in Laminaten, als Gießharze für Verkapselungen und für den Formenbau eingesetzt. [1,2]

Die funktionelle Gruppe dieser Harze ist die Epoxidgruppe. Sie besteht aus einer planaren Verbindung von einem Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen, sodass es zur Bildung eines dreigliedrigen Ringes kommt. Die in Schema 2.1 gezeigte Verbindung wird noch Oxiran-, Ethoxylin- oder Glycidylgruppe genannt. [3]



Schema 2.1: Funktionelle Epoxidgruppe.

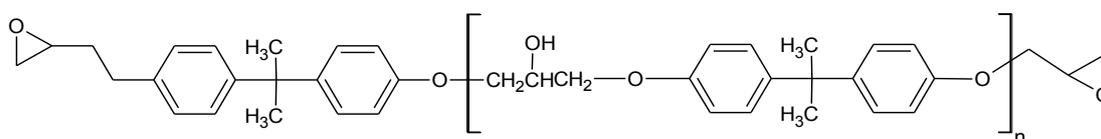
Der Hauptvorteil von Epoxidharzen gegenüber anderen Polymeren ist die hohe chemische Beständigkeit, die exzellenten Adhäsionseigenschaften und die flexible Gestaltungsmöglichkeiten in der Vernetzung. Die Oxirangruppe bzw. der Epoxidring kann homopolymerisiert oder mit aktiven wasserstoffhaltigen Verbindungen wie Aminen, Phenolen oder Säuren umgesetzt werden. [4]

2.1.1 Ringöffnung von Epoxiden

Die anionische Polymerisation von Ethylenoxid ohne Nebenreaktionen wurde erstmals 1940 von Flory gezeigt.[5] Alkalimetallderivate wie Hydride, Alkyle, Aryle, Amide und hauptsächlich Alkoxide von Natrium, Kalium und Cäsium, sind die am häufigsten eingesetzten Katalysatoren für die anionische ringöffnende Polymerisation von Epoxiden. Bei konventioneller anionischer Polymerisation wird die Initiierung durch Alkalimetallderivate eingeleitet. [6]

Die treibende Kraft der ringöffnenden Reaktion ist die Verringerung der Dehnungsenergie des Epoxidrings. Sind die Reaktionstemperaturen zu niedrig (-20 °C), kann der Start nicht initiiert werden. Umso länger die Alkyl-Epoxidgruppen sind, desto höher muss die Reaktionstemperatur sein damit es zur Polymerisation kommt. [7]

Ein großer Teil der verwendeten Epoxidharze basiert auf Bisphenol A Diglycidylether, dessen chemische Struktur in Schema 2.2 zu sehen ist. Für flüssige Harze ist die Wiederholungseinheit n meist unter 3, für feste Harze kann n zwischen 3 - 30 variieren. Flüssige Bisphenol A Diglycidylether Harze werden größtenteils in Raumtemperatur vernetzenden Anwendungen eingesetzt, während höhermolekulare Harze überwiegend bei erhöhter Temperatur gehärtet werden. Aliphatische Glycidylether werden oft als reaktive Verdünnungsmittel eingesetzt. [8]

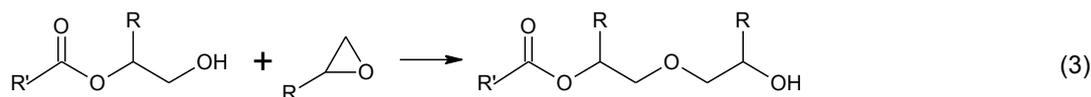
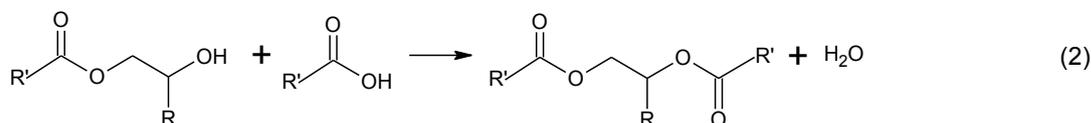
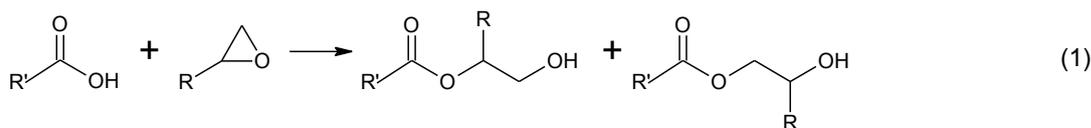


Schema 2.2: Chemische Struktur des Epoxidharzes Bisphenol A Diglycidylether, $n = 0 - 30$.

Bei der nicht katalysierten Reaktion der Epoxidgruppen mit Carboxylgruppen entstehen die Produkte wie in Schema 2.3 angegeben.[9] Durch die ringöffnende Reaktion der Epoxidgruppen mit den Carboxylgruppen werden zwei unterschiedliche Produkte gebildet. Die Produkte sind der Ester der primären Carboxylgruppe und der Ester der sekundären Hydroxylgruppe (Glg. 1).

Bei Epoxiden mit Glycidylether und hohen Reaktionstemperaturen kann es zu einer vollständigen Veresterung kommen (Glg. 2). Eine weitere Reaktion kann zwischen den gebildeten Hydroxylgruppen von (Glg. 1) und Epoxidgruppen erfolgen, die Ethergruppen ausbilden (Glg. 3). Die Ethergruppen entstehen nur in Gegenwart von überschüssigen Epoxidgruppen. Das gebildete Wasser von (Glg. 2) kann in weiterer Folge zur Hydrolyse der Epoxidgruppen führen (Glg. 4).

Bei Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit von (Glg. 1) wird der Umsatz von (Glg. 2) unter basisch katalysierten Bedingungen verringert. Die Entstehung von Etherverbindungen tritt in Gegenwart von sauren Katalysatoren auf.



Schema 2.3: Nicht katalisierter Reaktionsverlauf von Carboxyl- und Epoxidgruppen.

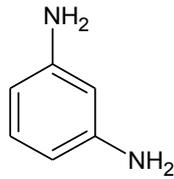
2.1.2 Thermische Härtung von Epoxiden

Harz und Härter müssen im richtigen Mischungsverhältnis zueinander eingesetzt werden damit es zur Härtungsreaktion kommt. Die Angaben werden über das Epoxidäquivalent und den Epoxidwert gemacht. Das Epoxidäquivalent gibt das Harzgewicht in Gramm an, in dem 1 mol Epoxidgruppen enthalten ist. Der Epoxidwert ist die Anzahl der Äquivalente (mol) an Epoxidgruppen in 100 g Harz. [10] Nachfolgend werden zwei gängige Härtungsmechanismen für Epoxidharze erklärt.

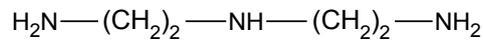
2.1.2.1 Aminhärtung

Amine als Härter werden für die anionische Polymerisation von Di- und Polyepoxiden hauptsächlich für Bisphenol A Diglycidylether und dessen Derivate verwendet. Die Reaktion mit Aminen führt zu langsamen Polymerisationsraten, langer Induktionszeit und zur Bildung von kurzen Ketten durch die Übertragungsreaktion. [11]

Die Kalthärtung wird meist mit mehrwertigen aliphatischen Aminen, wie Diethylentriamin (Schema 2.4), und die Warmhärtung mit mehrwertigen aromatischen Aminen, wie meta-Phenylendiamin, durchgeführt. [12]



meta-Phenyldiamin

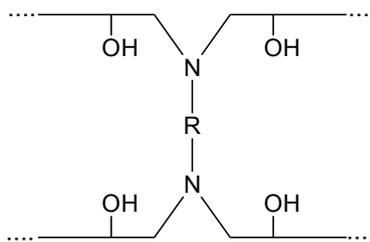


Diethylentriamin

Schema 2.4: Härter für Epoxidharze auf Aminbasis.

Bei der Härtingsreaktion in Gegenwart von Aminen werden vernetzte Polyhydroxylamine gebildet (Schema 2.5). Der Reaktionsstart der Aminhärtung wird durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms der Amingruppe auf den Sauerstoff der Epoxidgruppe initiiert. Nachfolgend kommt es zur Alkylierung desamins unter Bildung einer Hydroxylgruppe, welche am weiteren Härtingsverlauf nicht teilnimmt. [13]

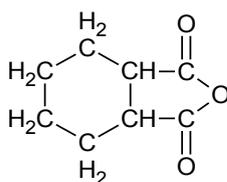
1 Epoxidgruppe / 1 Aminwasserstoff



Schema 2.5: Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen durch Aminhärtung.

2.1.2.2 Anhydridhärtung

Eine weitere Möglichkeit der Härtung bei erhöhter Temperatur besteht mit zyklischen Anhydriden. Die Reaktion findet erst nach Öffnung des Anhydridringes statt, welche z. B. durch sekundäre Hydroxylgruppen im Epoxidharz ausgelöst werden können. Durch die geringe Viskosität und die hohe Topfzeit bei der Verwendung von Anhydridhärttern, können diese Harze mit Füllstoffen versehen werden. [14] In Schema 2.6 ist ein Beispiel eines Härters auf Anhydridbasis abgebildet.

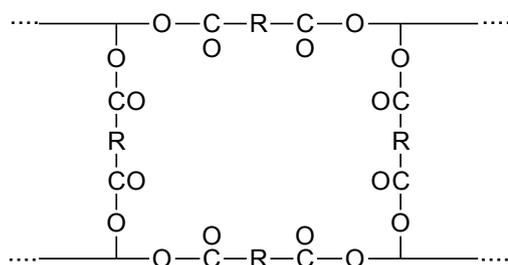


Hexahydrophthalsäureanhydrid

Schema 2.6: Härter für Epoxidharze auf Anhydridbasis.

Bei der Härtingsreaktion in Gegenwart von Anhydriden werden vernetzte Polyester gebildet (Schema 2.7). Die Reaktion der Anhydridhärtung findet über zwei Stufen statt. Im ersten Schritt kommt es zur Ringöffnung des Anhydrids durch die Bildung eines Halbesters aus Anhydrid und Hydroxylgruppe. Anschließend kommt es zur Addition des Wasserstoffs der freien Carboxylgruppe an den Sauerstoff der Epoxidgruppe. Im Zuge dessen wird der Härterest an den Kohlenstoff der Epoxidgruppe gebunden. [13]

2 Epoxidgruppen / 1 Dicarbonsäureanhydrid



Schema 2.7: Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen durch Anhydridhärtung.

Neben diesen beiden Härterklassen werden auch Phenole[15] und Thiole[16] für die thermische Vernetzung von Epoxidharzen verwendet.

2.2 Funktionelle Polymere mit Anthracengruppen

2.2.1 Einleitung

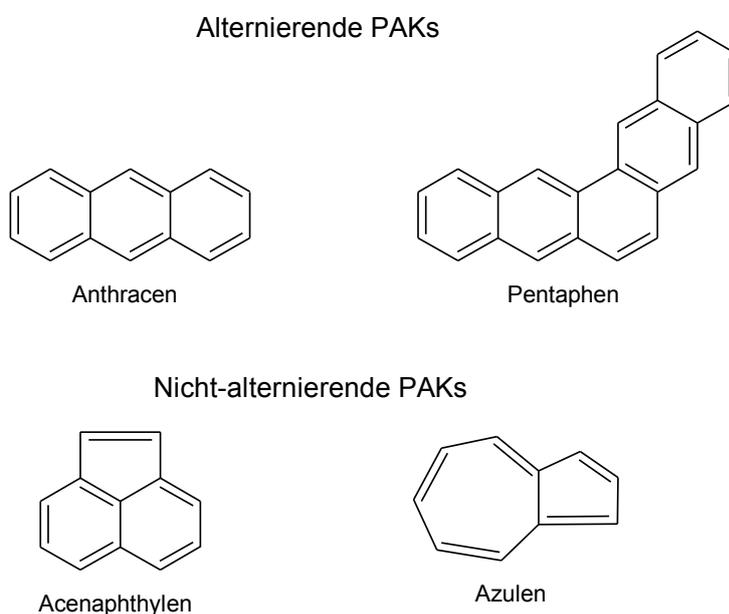
Die Anwendung von Kunststoffen über einen langen Zeitraum kann zum Abbau und schlussendlich zum Bauteilversagen führen. Dies ist durch raue Umgebungsbedingungen begünstigt und eine schnellere Alterung tritt auf. [17]

Aufgrund dessen bestand ein großes Interesse in der Entwicklung von photosensitiven reversiblen Materialien. Der Einbau von photodimerisierbaren Grup-

pen in Polymeren ermöglicht die Herstellung von verschiedenen Werkstoffstrukturen mit dem Vorteil der Reversibilität. Der Reaktionsverlauf einer Photodimerisierung kann durch äußere Stimulierung mit UV-Licht oder erhöhter Temperatur umgekehrt werden. [18]

2.2.2 Allgemeine Sachverhalte über polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), auch bekannt als polynukleare aromatische Kohlenwasserstoffe sind eine große Gruppe von organischen Verbindungen. Die Klassifizierung von PAK kann in alternierende, welche ausschließlich sechsgliedrige Ringe haben, und nicht-alternierende, welche sechs- und ungeradzahlige Ringe haben, erfolgen. Linear aneinander gereihete Benzolringe werden als Acene (z. B. Anthracene, Naphthacene, Tetracene, usw.), winkelartige Verbindungen der Benzolringe werden als Phene (z. B. Pentaphene) bezeichnet. Beispiele für beide Kategorien sind in Schema 2.8 zu sehen. [19]

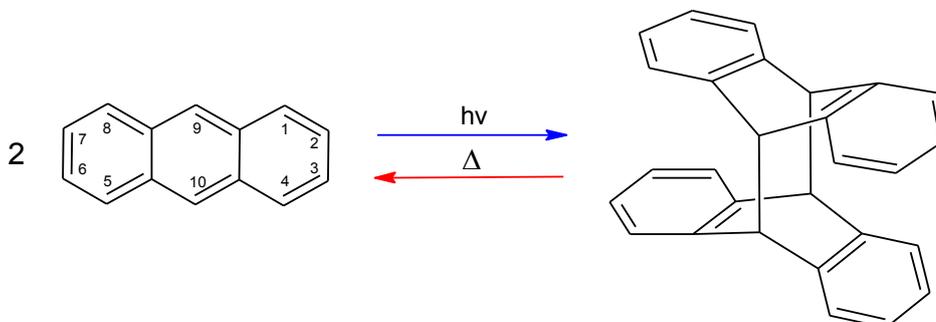


Schema 2.8: Beispiele für verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.

2.2.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Anthracen

Die erstmalige Entdeckung von Anthracen gelang J. Fritzsche 1866. Während seiner Forschung an Kohlenwasserstoffen entdeckte er, dass eine gesättigte Anthracenlösung durch Sonnenlicht zu einer farblosen kristallinen Ausfällung

führt, die nach Aufschmelzen wieder gespalten werden kann. Die Bildung von Dimeren (Schema 2.9) konnte erstmalig im Jahr 1891 über das Molekulargewicht charakterisiert werden und die exakte Struktur wurde vor der Jahrhundertwende postuliert. [20]



Schema 2.9: UV-Vernetzung und thermische Spaltung der Anthracendimere.

Anthracen ($C_{14}H_{10}$, $M = 178,24$ g/mol, $Smp. = 218$ °C, $Kp = 340$ °C (bei 101,3 kPa) $d_4^{25} = 1,252$) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff mit blau-violetter Fluoreszenz, welcher einfach sublimiert und eine kontinuierliche Serie von gemischten Kristallen mit Phenanthren und Carbazol in binären und ternären Systemen formt. Anthracen ist geringfügig löslich in Benzol, Chloroform und Kohlenstoffdisulfid, schlecht löslich in Diethylether und Ethylalkohol und nahezu unlöslich in Wasser. [21]

Unter Ausschluss von Sauerstoff kann Anthracen durch UV-Belichtung zu Dianthracen umgewandelt werden. In Gegenwart von Sauerstoff kommt es zu Bildung von Peroxiden durch Addition von Sauerstoff an der 9,10-Position des Anthracens. Eine Pyrokondensation ergibt 2,9-Bianthryl und 9,10-Dihydroanthracen. [22]

Oxidation von Anthracen in flüssiger oder gasförmiger Phase führt zu Anthraquinonen. Halogenieren und Nitrieren findet hauptsächlich in der 9- und 10-Position, Sulfonieren in der 1- oder 2-Position statt. Die Diels - Alder Addition von Maleinsäureanhydrid und anderen Dienophilen erfolgt ebenfalls an der 9- und 10-Position des Anthracens. [21]

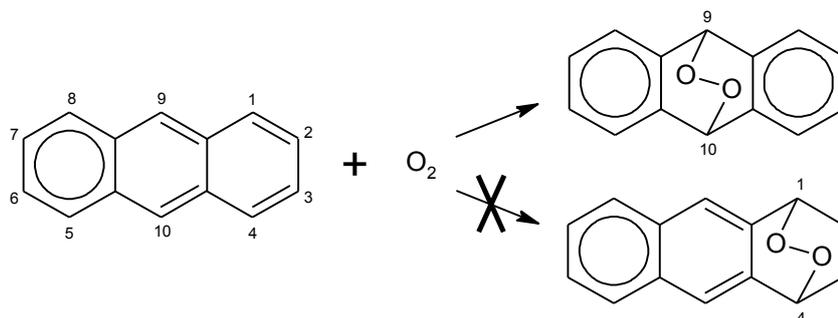
2.2.4 Reaktivität und Stabilität der Anthracene

Clar's Postulierung [23] kann für das Verständnis der chemischen Reaktivität und anderer Eigenschaften von PAK verwendet werden. Jenen π -Elektronen, welche an der Bildung von aromatischen Sextetten beteiligt sind (Kohlenstoff 2 p_z

Elektronen), werden spezielle Ringe, für eine maximale Anzahl von π -Elektronen Sextetten zugeteilt (Benzole). Umso mehr Sextette gebildet werden, desto stabiler ist die Struktur.

Mit dem Model kann unter anderem die Reaktivität von Anthracenen bei [4 + 2] Diels - Alder Reaktionen bestimmt werden. Die Addition von molekularem Sauerstoff zu Anthracen findet am mittleren aromatischen Ring statt, wodurch 9,10-Anthracen Endoperoxid gebildet wird und zwei aromatische Sextette (äußere Ringe) entstehen. Es kommt zur Bildung eines zusätzlichen aromatischen Sextetts gegenüber dem reinen Anthracen (Schema 2.10). Eine Reaktion an der 1,4-Position würde zu keiner Erhöhung des aromatischen Sextettcharakters führen und wird experimentell nicht beobachtet.

Das Clar-Model liefert eine Vorhersage für die Reaktivität der Anthracene in der 9,10-Position. Reaktionen mit keiner Netzbildung oder Verringerung des aromatischen Sextetts sind sehr unwahrscheinlich.



Schema 2.10: Diels-Alder Addition von Sauerstoff an Anthracen in 9,10-Position.

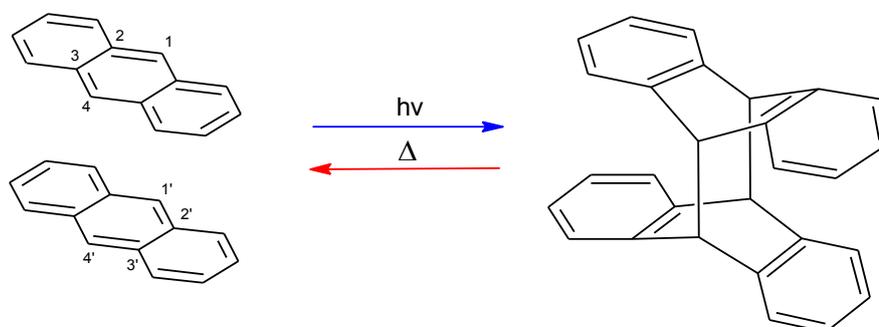
Durch die Einwirkung von sichtbarem Licht unter Umgebungsluft kommt es zur Ausbildung von Endoperoxiden an Anthracenen. Die Spaltung der Endoperoxide zu den ursprünglichen Anthracenen kann durch Wärme oder Licht ausgelöst werden und verläuft in hoher Umsetzung. [24–26]

2.2.5 Reversibilität der Dimerisierung von Anthracen

Anthracen oder seine Derivate können durch photochemische Dimerisierung [4 + 4] Cycloaddukte über die 9,10-Position von Anthracen bilden und die Reaktion kann durch kurzweilige UV-Belichtung oder Wärme umgekehrt werden. [27] Schema 2.11 zeigt welche π -Elektronen an der Dimerisierung beteiligt sind. [28]

Wird die Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, kommt es zur Ausbildung von Endoperoxiden an der 9,10-Position von Anthracen (Schema

2.10).[29] Diese photochemische Reaktion der Anthracengruppen im Polymer führt zu beachtlichen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, zum Beispiel der Brechungsindex, die Absorption oder die Löslichkeit.[30]



Schema 2.11: Beteiligte π -Elektronen an der Dimerisierung von Anthracen.

2.2.6 Polymere mit Anthracengruppen

Die Synthese von Polymeren mit Anthracengruppen wurde vielfach durchgeführt. Der Grund für die Verwendung von Anthracenen in Polymeren liegt an den Fähigkeiten als Radikalfänger und Inhibitor für die radikalische Polymerisation. Die Herstellung von hochmolekularen Polymeren ist schwierig durchzuführen, aufgrund der Reaktivität der Anthracengruppen gegenüber freien Radikalen. [31]

Tazuke S. und Hayashi N. führten 1978 Untersuchungen an Polymeren mit Anthracengruppen durch. Ihre Erkenntnisse zeigten, dass die Kettenbeweglichkeit wichtiger ist als die Konzentration der Anthracengruppen im Polymer. Eine weiche Polymer-Hauptkette zeigte vorteilhafte Wirkung bei der biomolekularen Reaktivität in fester und flüssiger Phase. Die Beweglichkeit wurde beispielsweise durch Ethyl-, Octyl- und Benzylgruppe, welche als Distanz zwischen den Anthracengruppen im Polymer eingefügt wurden, untersucht. Die Glasübergangstemperatur war für das Polymer mit Octylgruppen (28 °C) am geringsten, gefolgt von Ethylgruppen (80 °C) und Benzylgruppen (98 °C). In gleicher Weise war die Photodimerisierung der Anthracengruppen beim Polymer mit Octylgruppen bei Raumtemperatur am größten. Erst bei Temperaturen um den Glasübergangspunkt kam es bei den Polymeren mit Ethyl- und Benzylgruppen zu einer besseren Umsetzungsrate. [32,33]

2.2.7 „Heilbare“ Polymerwerkstoffe

Polymere werden für die unterschiedlichsten Anwendungen in einem breiten Anwendungsbereich wie zum Beispiel, Elektronik, Automotive, Beschichtungen und Sportgeräten eingesetzt. [34] Aus diesem Grund sind Polymere einer großen Anzahl von Umwelteinflüssen wie chemischer Angriff, Strahlungsbelastung, mechanischer Abrasion und thermischer Zersetzung ausgesetzt. Im Zuge dessen kommt es zum Abbau der physikalischen Eigenschaften des Materials und zu irreversiblen Schäden. [35] Der Prozess des Materialversagens startet auf mikroskopischer Ebene durch die Bildung von kleinen Hohlräumen (Voids), welche zu Mikrorissen führen und letztendlich in makroskopische Risse übergehen.[36]

Risse auf makroskopischer Ebene können durch konventionelle Reparaturmethoden wie Schweißen oder Kleben beseitigt werden. Nicht immer ist der Zugang zur geschädigten Struktur frei oder eine Geometrieänderung möglich. Bei vernetzten Polymeren kommt es zum Brechen von kovalenten Verbindungen, wodurch eine Neubildung des geschädigten Netzwerks notwendig ist. Dies kann durch zusätzliche chemische Vernetzungsstellen oder durch größere Kettenbeweglichkeit bei erhöhter Temperatur erreicht werden. [37]

Durch die häufige Verwendung von polymeren Verbundwerkstoffen haben viele Forschungen im Bereich der Heilbarkeit und Eigenreparatur von organischen Materialien stattgefunden. Der Ausgangszustand kann automatisch oder durch Stimulierung mit erhöhter Temperatur oder Licht hergestellt werden. [37–39]

Das Ziel der Regeneration in den Anfangszustand kann über verschiedene Wege, wie beispielsweise die Methode der Monomerverkapselung, die Bildung einer reversiblen kovalenten Verbindung, die Bildung einer irreversiblen kovalenten Bindung und über supramolekulare Wechselwirkungen erreicht werden.[34]

2.3 Funktionelle Polymere mit *o*-Nitrobenzylestergruppen

2.3.1 Einleitung

In der organischen Synthesechemie wurden photolabile Gruppen vielfach untersucht und in verschiedensten Anwendungen von Industrie und Forschung ver-

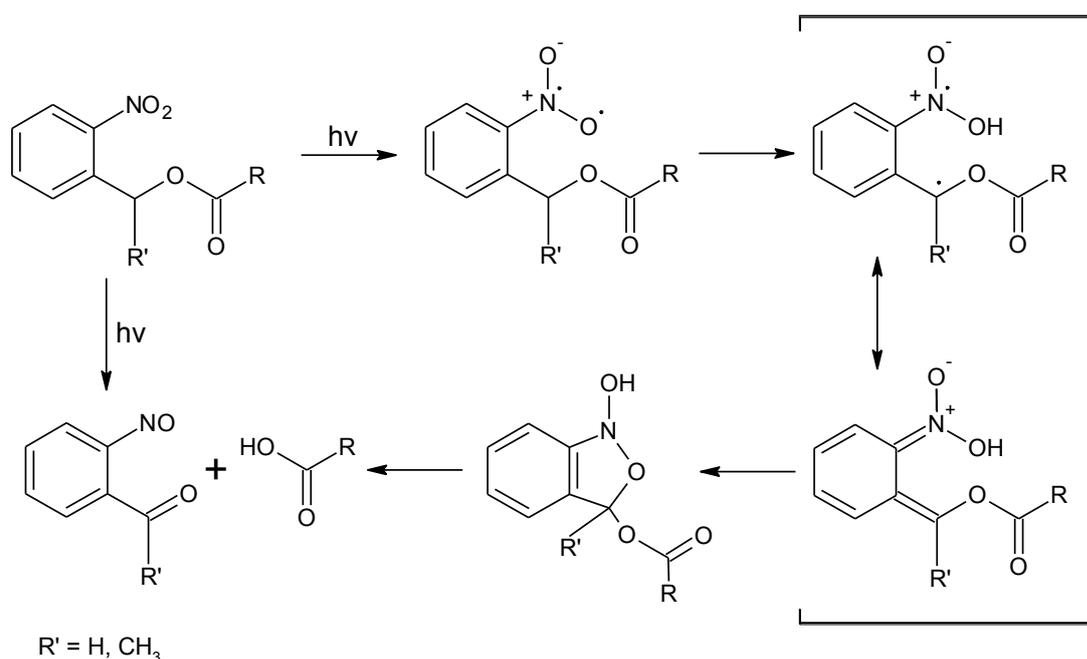
wendet. Die Entwicklung von Photosäurebildnern, welche als H^+ -Quellen durch Bestrahlung agieren, und säuresensitive Photoresists haben die Produktion von photosensitiven Materialien in der Mikroelektronik[40] und Beschichtungsindustrie[41] ermöglicht. Eine Zusammenfassung der Anwendung von photolabilen Gruppen in der synthetischen Chemie wurde von Bochet durchgeführt.[42]

Neben einer Vielzahl von Forschungen auf dem Gebiet von photolabilen Gruppen, wurden *o*-Nitrobenzyl (*o*-NB) Alkoholderivate in der synthetischen organischen Chemie intensiv untersucht. Die erstmalige Beschreibung wurde von Schofield und Mitarbeiter[43] gemacht, die genauere Definition der Reaktion wurde durch Woodward und Mitarbeiter[44] erläutert.

2.3.2 Reaktionsmechanismus der Photolyse von *o*-Nitrobenzylalkoholderivaten

Durch UV-Belichtung von *o*-Nitrobenzylalkoholderivaten kommt es zur Photoisomerisierung in *o*-Nitrosobenzaldehyd und die entsprechenden Carbonsäuregruppen (Schema 2.12).[45,46] *o*-NB basierende Vernetzer und Schutzgruppen können in der Regel durch UV-Licht gespalten werden. Bei einer geringen Strahlungs-dosis von $1,3 \text{ mW cm}^{-2}$ dauert die Spaltung mehrere Stunden, im Gegensatz dazu bei $20 - 40 \text{ mW cm}^{-2}$ weniger als 5 min. [41,47]

Die Effizienz der Photospaltung ist bei Wellenlängen im Bereich von 300 nm am größten, da der *o*-NB Vernetzer ein Absorptionsmaximum in diesem Bereich zeigt.[45] Substituenten am aromatischen Ring oder an der Benzylposition des Vernetzers können die Wellenlänge der Photospaltung verändern oder die Bildung von photodimerisierten Nebenprodukten verhindern.[48,49]



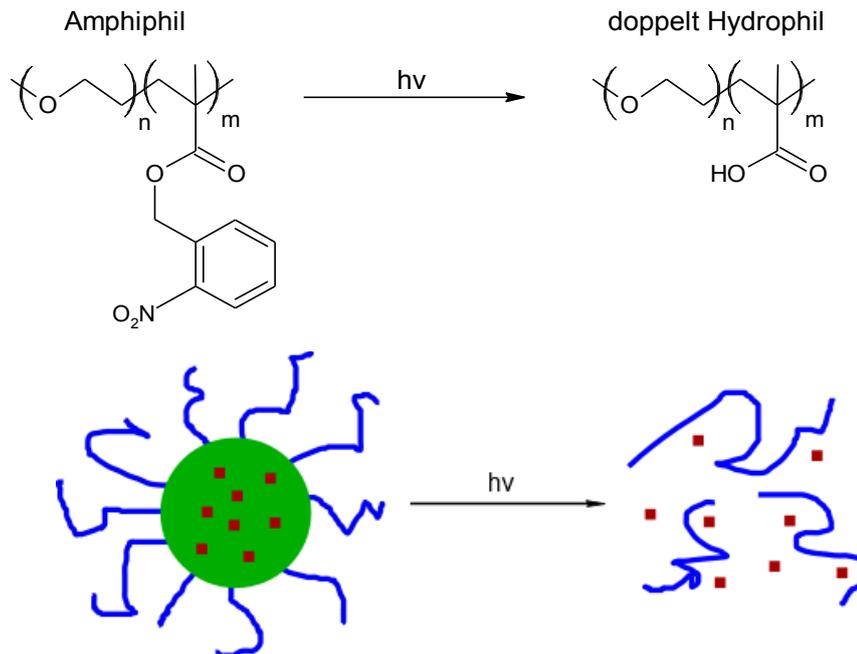
Schema 2.12: Mechanismus der Photoisomerisierung von *o*-Nitrobenzylalkoholderivate in *o*-Nitrosobenzaldehyd und entsprechenden Carbonsäuregruppen. [42,50,51]

2.3.3 Polymere mit *o*-Nitrobenzylestergruppen

Der Einsatz von *o*-NB-Gruppen in Polymeren ist sehr vielfältig und umfasst zum Beispiel (a) *o*-NB-basierte Vernetzer für photoabbaubare Hydrogele, (b) *o*-NB Seitenkettenfunktionalisierung in (Block) Copolymeren, (c) *o*-NB Seitenkettenfunktionalisierung für strukturierte Dünnschichten, (d) *o*-NB für selbstanordnende Monolagen, (e) photospaltbare Blockcopolymeren und photospaltbare Biokonjugate.[52]

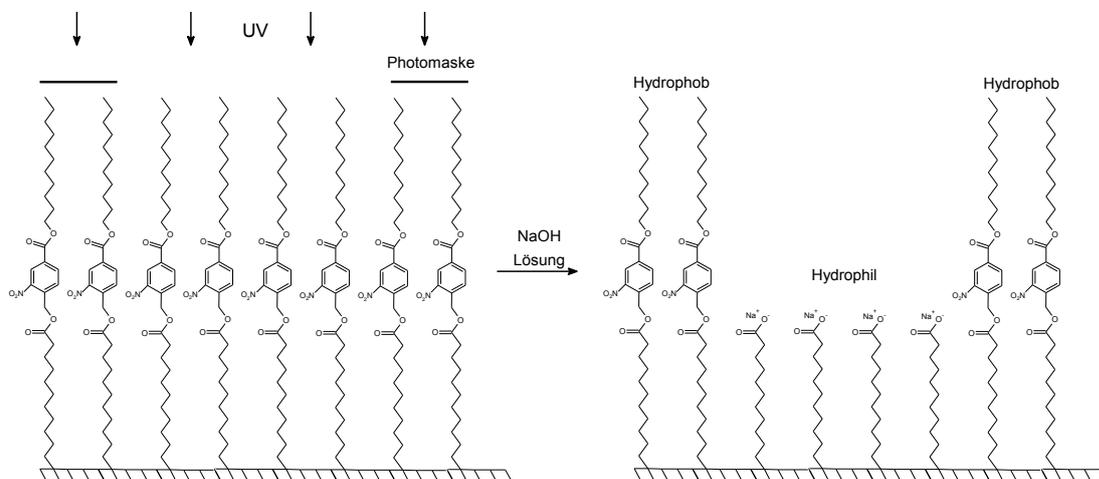
o-NB-basierte Vernetzer wurden zur Vernetzung in hydrophilen Polyethylenglycolketten eingesetzt, um Hydrogele als Zellträgermaterial für Geweberekonstruktionen und Arzneimittelabgabe herzustellen. Dieses unlösliche Netzwerk kann durch UV-Belichtung zu linearen Polymeren abgebaut werden. [53]

Durch die Funktionalisierung von Seitenketten mit *o*-NB können Polymere und Blockcopolymeren mit gezielter, photoinitiiertem Mizellenzerstörung hergestellt werden. Die lichtempfindlichen Blockcopolymermizellen können Medikamente enthalten, welche durch Stimulierung mit UV-Licht zu einem bestimmten Zeitpunkt freigesetzt werden. Der Einbau von *o*-NB Gruppen in die Seitenketten von amphiphilen Blockcopolymeren ermöglicht die Herstellung von lichtsensitiven Micellen (Schema 2.13). [54–56]



Schema 2.13: Chemische Struktur und Photolyse von einem amphiphilen Blockcopolymer mit *o*-NB für eine photoinitierte Medikamentenabgabe. [55]

Neben photostrukturierbaren Polymeren auf Basis von *o*-NB, wurden auch Studien über selbstorganisierende Monolagen (SAM) veröffentlicht. SAMs haben die Funktion zur Kontrolle der Oberflächenenergie, wodurch bestimmte Eigenschaften wie Adhäsion, Benetzung oder Säureresistenz beeinflusst werden können. Die Strukturierung der Monolagen erfolgt kontaktfrei durch Photolithographie. Wird eine UV-Belichtung mit einer Photomaske durchgeführt, entstehen hydrophile Bereiche, die unbelichtete Oberfläche verbleibt hydrophob. [57] In Schema 2.14 ist die chemische Struktur der Oberfläche vor und nach der Belichtung dargestellt.



Schema 2.14: Photostrukturierung durch UV-Licht zur Herstellung hydrophiler und hydrophober Oberflächenmuster. [57]

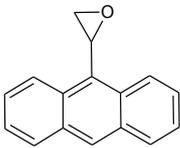
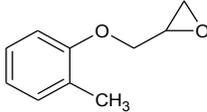
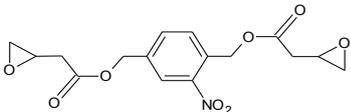
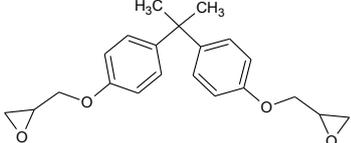
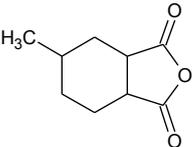
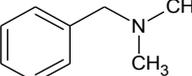
3 Experimenteller Teil

3.1 Geräte und Chemikalien

3.1.1 Chemikalien

In Tabelle 3.1 sind die eingesetzten Chemikalien zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Struktur
Wasserstoffperoxid 30 %	VWR Chemicals	H_2O_2
Schwefelsäure 96 %	Carl Roth	H_2SO_4
Ammoniaklösung 30 %	Carl Roth	NH_3
Geniosil GF 96 (3-Aminopropyltrimethoxysilan)	Wacker Silicones	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$
Toluol	Carl Roth	C_7H_8
Ethanol	VWR Chemicals	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Tetrahydrofuran	Carl Roth	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
2-(Anthracen-9-yl)oxiran (Epoxy-1)	Synthese	
Glycidyl 2-methylphenyl ether (Epoxy-2)	Sigma-Aldrich	
(2-Nitrobenzen-1,4-diyl)dimethandiyl bis(oxiran-2-ylacetat) (Epoxy-3)	Synthese	
Bisphenol A Diglycidylether MY 790 (DGEBA)	Huntsman	
Hexahydro-4-methylphthalsäureanhydrid	Sigma-Aldrich	
N,N-Dimethylbenzylamin	Sigma-Aldrich	

3.1.2 Geräte

3.1.2.1 Trocknungs-ofen

Im Trocknungs-ofen FDL 115 der Firma Binder GmbH werden die Proben für DMA, DSC und spektroskopischen Untersuchungen gehärtet. Die maximale Ofentemperatur ist 300 °C und die Heizrate beträgt 6 K/min.

3.1.2.2 Belichtungskammer

Die gehärteten DMA Proben werden in der Belichtungskammer unter Stickstoff-atmosphäre belichtet, damit eine Sauerstoffinhibierung unterbunden werden kann.

3.1.2.3 UV-Laborstrahler mit Förderband

Der UV-Laborstrahler (Mikrowellenangeregter elektrodenloser UV-Strahler Light Hammer[®], 6,15 cm Bogenlänge (200 W/cm) mit Laborförderband LC6E, Bandgeschwindigkeiten von 0,1 - 75 m/min (Fusion UV Systems, München)) wird zum Belichten der gehärteten DMA Proben verwendet.

3.1.2.4 Laserscanningmikroskop

Das 3D Laserscanningmikroskop VK-X100 von KEYENCE wird zur Untersuchung des Bruchverhaltens der Faserausziehversuche eingesetzt. Die Gesamtvergrößerung kann zwischen 200 - 16000 variiert werden. Als Lichtquelle wird ein roter Halbleiterlaser (658 nm) und eine 100 W Halogenlampe verwendet.

3.1.2.5 Kontaktwinkelmessgerät

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.

3.1.2.6 UV-Belichtungs-lampe

Die UV-Belichtungs-lampe Omnicure Series 1000 von Excelitas Technologies wird für die Belichtung von DMA-, DSC-, FTIR- und UV/VIS Proben verwendet. Die maximale Belichtungs-dosis ist 24,75 mW/cm² bei einem Wellenlängenbereich von 250 - 600 nm.

3.1.2.7 DMA Prüfgerät

Mit der DMA 8000 von Perkin Elmer werden die DMA Proben geprüft. Die Messungen können in einem Frequenzbereich von 0,001 - 300 Hz, einem Kraftbereich von $\pm 0,002$ - 10 N und einem Temperaturbereich von -190 - 400 °C durchgeführt werden.

3.1.2.8 DSC Messgerät

Die DSC 821e von Mettler-Toledo AG wird zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen verwendet. Die Messungen können in einem Temperaturbereich von -150 - 700 °C mit einer Heizrate von 0,02 - 300 K/min durchgeführt werden.

3.1.2.9 Infrarotspektrometer

Das FTIR Gerät Vertex 70 von Bruker wird zur Charakterisierung der Aushärtungs- und Belichtungskinetiken der Mischungen verwendet. Der Wellenlängenbereich beträgt 8000 - 350 cm^{-1} .

3.1.2.10 UV/Vis-Spektrometer

Das UV/Vis Gerät Cary 50 Conc von Varian Inc. wird zur Charakterisierung der Belichtungskinetik und der Reversibilität von den Mischungen verwendet.

3.1.2.11 NMR Spektrometer

Das NMR Spektrometer 400 MHz von Agilent Inc. wird zur Charakterisierung der synthetisierten Materialien durch ^1H - und ^{13}C Spektroskopie verwendet.

3.1.2.12 Zeta-Potentialmessgerät

Das Zeta-Potential der Glasplatten und -fasern wird mit dem Gerät SurPass von Anton Paar gemessen. Die Änderung des pH-Wertes erfolgt durch titrieren mit HCl und NaOH.

3.2 Funktionelles Epoxidharz mit Anthracengruppen

3.2.1 Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)oxiran

Die Synthese wurde von Herrn DI Andreas Oesterreicher durchgeführt. Eine Lösung von Anthracen-9-carbaldehyd (1,03 g; 5 mmol; 1,00 eq.) in Acetonitril trimethylsulfoniumiodid (1,22 g; 6 mmol; 1,20 eq.) und Kaliumhydroxid (0,56 g;

10 mmol; 2 eq.) wurde in einen Schlenkkolben gegeben und inertisiert (N_2). Anschließend wurde deionisiertes Wasser (0.05 g; 2.8 mmol; 0.56 eq.) in den mit N_2 gespülten Kolben zugegeben und diese Lösung wurde bei 60 °C für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Anlegen von Vakuum entzogen und das entstandene Produkt in Diethylether aufgenommen. Dieses Gemisch wurde danach mit deionisiertem Wasser und Natriumcarbonat (1:1) gewaschen. Zum Schluss wurde die Lösung über Celite gefiltert und bei 45 °C getrocknet. Das Endprodukt ist ein gelber Feststoff von 0,91 g (83 % theoretische Ausbeute) und wurde mit 1H -NMR: (δ , 400 MHz, 20 °C, $CDCl_3$): 8,49-8,45 (m, 2H, an^{1,10}); 8,03-8,01 (d, 2H, an^{4,5}); 7,57-7,47 (m, 4H, an^{2,3,6,7}); 4,72 (s, 1H, an-CH-O-); 3,59 u. 3,06 (s, 2H, -CH₂) und ^{13}C -NMR: (δ , 125 MHz, 20 °C, $CDCl_3$): 131,30 (1C, an⁹); 130,41 (1C, an^{9a}); 129,05 (2C, an^{5,4}); 128,46 (2C, an^{4a,10a}); 128,05 (1C, an¹⁰); 126,25 (2C, an^{6,3}); 125,15 (2C, an^{7,2}); 124,75 (2C, an^{8,1}); 50,31 (1C, an-CH-O); 49,28 (1C, O-CH₂) und FTIR-Spektroskopie: (3501 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1331 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} , 925 cm^{-1} , 731 cm^{-1} , 499 cm^{-1} , 888 cm^{-1}) analysiert. [58]

3.2.2 Herstellung des Prepolymers

Für die Herstellung des Epoxidharzes mit Anthracengruppen wurden vier verschiedene Komponenten, die in der Tabelle 3.2 angeführt sind, eingesetzt.

Tabelle 3.2: Komponenten für die Herstellung von reversibel vernetzbaren Epoxidharzen.

Komponente	Aufgabe	Dichte ρ / (g/cm^3)	Molmasse M / (g/mol)
2-(Anthracen-9yl) oxiran (Epoxy-1)	reversibles Netzwerk	1,246	220,3
Glycidyl 2-methylphenyl ether (Epoxy-2)	Netzwerk	1,079	164,2
Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid	Härter	1,162	168,2
N,N-Dimethylbenzylamin	Beschleuniger	0,90	15,2

Aus diesen Komponenten wurden vier verschiedene Mischungskonzentrationen hergestellt, um den Einfluss des Epoxy-1-Gehalts auf die Werkstoffeigenschaften beurteilen zu können. Die Angaben der Mischungskonzentrationen in Gewichtsprozent werden in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Mischungskonzentrationen von reversibel vernetzbaren Epoxidharzen.

Mischung	1 Gew.-% Epoxy-1	2 Gew.-% Epoxy-1	5 Gew.-% Epoxy-1	10 Gew.-% Epoxy-1
Epoxy-1/(Gew.-%)	1,0	2,0	5,0	10,0
Epoxy-2/(Gew.-%)	99,0	98,0	95,0	90,0
Härter/(Gew.-%)	50,0	50,0	50,0	50,0

Das photoreaktive 2-(Anthracen-9yl)oxiran (Epoxy-1) wurde im niedrigviskosen Glycidyl 2-methylphenyl ether (Epoxy-2) gelöst und das Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid (Härter) wurde im Verhältnis von 50 Gew.-% hinzugegeben. Anschließend wurde das N,N-Dimethylbenzylamin (Beschleuniger) mit 1 Gew.-%, auf die Gesamtmischung bezogen, hinzugefügt. Die Harzmischung wurde vor der weiteren Verarbeitung bei Raumtemperatur für 60 min gerührt. Danach wurde die Mischung bei 70 °C für 12 h gehärtet, um ein Epoxidharz-Prepolymer zu erhalten.

3.2.3 Reversible Vernetzung des Prepolymers

Die im Prepolymer vorhandenen Anthracengruppen können durch UV-Belichtung mit einer Mitteldruck Hg Lampe (Omnicure Series 1000) dimerisiert werden. UV-Licht unter 300 nm muss für die Dimerisierungsreaktion durch einen Filter ausgeschlossen werden.

Die Lichtintensität (Energiedichte P in μWcm^{-2}) wurde durch ein Spektrometer gemessen (Solatell, Sola Scope 2000TM, Spektrenweite von 230 - 470 nm). Das Ergebnis der Lichtintensitätsmessungen in einem Bereich von 300 - 450 nm betrug für diesen Aufbau $64 \mu\text{Wcm}^{-2}$. Die Strahlungsvernetzung wurde unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt, um die Bildung von Endoperoxiden zu verhindern. Bei 130 °C für 90 min kommt es zur Spaltung der zuvor gebildeten Anthracendimere. Der Zyklus von photoinduzierter Vernetzung und thermischer Spaltung, zur Darstellung der Effizienz der reversiblen Dimerisierung, wurde bis zu 4-mal durchgeführt.

3.2.4 Charakterisierung der Härtungskinetik zur Bildung des Prepolymers

Die thermisch induzierte, ringöffnende Reaktion zwischen den Epoxidmonomeren und dem Anhydridhärter wurde mit einem FTIR Spektrometer Vertex 70 von Bruker untersucht. 3 μL des unverdünnten Epoxidharzes wurden zwischen zwei CaF_2 -Plättchen aufgebracht – wie in Abbildung 3.1 dargestellt – und bei 70 °C vorgehärtet. Der Durchmesser eines CaF_2 -Plättchens ist 13 mm und die Dicke ist 2 mm. Die Aufnahme der Spektren erfolgte über einen Zeitraum von 12 h. Pro Messung wurden 16 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen und die Auswertung wurde mit der OPUS Software durchgeführt.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Epoxidharzschiicht zwischen zwei CaF_2 -Plättchen.

3.2.5 Charakterisierung der reversiblen Dimerisierung

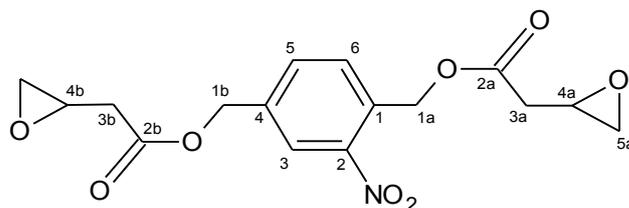
Die Photodimerisierung der Anthracengruppen in dünnen Polymerschichten wurde mit UV/Vis-Messungen im Absorptionsmodus am Spektrometer Varian Cary 50 UV/Vis untersucht. Über die UV/Vis-Spektren lässt sich quantitativ der Gehalt an Anthracengruppen in der polymeren Schicht bestimmen. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung der Schichten und die darauffolgenden quantitativen Analysen für jede Konzentration eine gleichbleibende Menge von 3 μL festgelegt. Es wurden dünne Schichten zwischen zwei CaF_2 – Plättchen hergestellt (siehe Abbildung 3.1) und für 12 h bei 70°C gehärtet. Die Vernetzung und Dimerisierung der Anthracene erfolgte wie unter Punkt 3.2.3 beschrieben. Die Absorptionsbanden der Anthracene sind in einem Bereich von 325 – 415 nm. Die Anthracene konnten durch Bestrahlung mit UV-Licht dimerisieren und durch thermische Spaltung bei 130 °C geöffnet werden. Die Aufnahme der Spektren wurde in einem Abstand von Sekunden für die photoinduzierte Vernetzung, bis hin zu Stunden für die thermische Reversibilität durchgeführt.

3.3 Funktionelles Epoxidharz mit *o*-Nitrobenzylestergruppen

3.3.1 Synthese des *o*-Nitrobenzylesterderivates

Die Synthese des *o*-Nitrobenzylesterderivates wurde als Auftrag durch Dr. Josef Spreitz bei der Fa. Aglycon durchgeführt. Hierfür wurde (2-Nitrobenzen-1,4-diyl)dimethanol (6,7 g; 36,6 mmol; 1,00 eq.) in 40 mL Dichlormethan in einem Reaktionskolben gelöst und 3-Buten-säure (8,1 mL; 95 mmol; 2,60 eq.) wurde zugegeben. Unter Kühlen auf 0 °C wurde 4-(Dimethylamino)-pyridin (0,8 g; 6,5 mmol; 0,18 eq.) hinzugefügt und eine Lösung von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (20 g; 96,9 mmol; 2,65 eq.) in 50 mL Dichlormethan wurde eingetropfet. Anschließend kam es zur Bildung eines Niederschlags und nach zwei Stunden Reaktionszeit bei RT wurde das Harnstoffderivat abfiltriert. Zur Aufreinigung des Reaktionsgemisches wurde der Niederschlag mit 50 mL Dimethylformamid versetzt. Der gelbliche Niederschlag wurde bei 60 °C unter Vakuum getrocknet.

Das gebildete Zwischenprodukt des Diolefins (10,8 g; 33,8 mmol, 1,00 eq.) wurde in 54 mL Dichlormethan gelöst und anschließend wurde bei RT eine 77-%ige 3-Chlorperbenzoesäure (36 g; 162 mmol; 4,79 eq.) zugesetzt und für 6 Tage gerührt. Jeden 2. Tag erfolgte die Zugabe von weiterer 77-%iger 3-Chlorperbenzoesäure (5 g; 22 mmol; 0,65 eq.) Nach Reaktionsende verblieb eine inhomogene, gelbliche Lösung mit weißgelblichem Niederschlag. Zur Reinigung des Produktgemisches wurde Dichlormethan zugegeben und die organische Phase mit einer gesättigten Bicarbonatlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit deionisiertem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Zum Schluss wurde das Lösungsmittel bei 30 °C am Rotavapor abgezogen. Das Endprodukt (Schema 3.1) ist eine gelbliche Flüssigkeit von 6 g (50 % theoretische Ausbeute) und wurde mit ¹H-NMR: (δ, 400 MHz, 20 °C, CDCl₃): 8,11 (s, 1H, ph³); 7,67-7,61 (m, 2H, ph^{5,6}); 5,56 (s, 2H, CH₂^{1b}); 5,23 (s, 2H, an-CH₂^{1a}); 3,34-3,27 (m, 2H, CH^{4a,4b}); 2,87-2,85 (m, 2H, CH^{5a,5b}); 2,74-2,57 (m, 6H, CH₂^{3a}, CH₂^{3b}, CH^{5a,5b}) und FTIR-Spektroskopie: (3003 cm⁻¹, 1735 cm⁻¹, 1532 cm⁻¹, 1348 cm⁻¹, 1324 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹, 1001 cm⁻¹, 905 cm⁻¹, 840 cm⁻¹, 754 cm⁻¹) analysiert.



Schema 3.1: Struktur von (2-Nitrobenzen-1,4-diyl)dimethanediyl bis(oxiran-2-ylacetat)

3.3.2 Herstellung des *o*-NB funktionalisierten Polymers

Für das Epoxidharz mit funktionellem *o*-NB kommen vier verschiedene Komponenten zum Einsatz, die in der Tabelle 3.4 angeführt sind.

Tabelle 3.4: Komponenten für das funktionelle Epoxidharz mit *o*-NB Gruppen.

Komponente	Aufgabe	Dichte ρ /(g/cm ³)	Molmasse M /(g/mol)
Glycidyl 2-methylphenyl ether (Epoxy-2)	Netzwerk	1,079	164,2
(2-Nitrobenzen-1,4-diyl)dimethanediyl bis(oxiran-2-ylacetat) (Epoxy-3)	UV-spaltbares Netzwerk	1,419	351,3
Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA)	Netzwerk	1,16	340,4
Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid	Härter	1,162	168,2
N,N-Dimethylbenzylamin	Beschleuniger	0,90	15,2

Die Mischungsverhältnisse beim Epoxidharz mit *o*-Nitrobenzylester werden in Mol-% angegeben, da Komponenten mit unterschiedlichen Funktionalitäten zum Einsatz kommen. Das Epoxy-2 ist monofunktional, das Epoxy-3, das DGEBA und das Anhydrid sind bifunktional.

Aus diesem Grund ergeben sich molare Mischungsverhältnisse von:

- Anhydrid : Epoxy-2 = 1 : 2
- Anhydrid : Epoxy-3 = 1 : 1
- Anhydrid : DGEBA = 1 : 1

In Tabelle 3.5 sind Epoxy-2 und Epoxy-3 in einem molaren Verhältnis zueinander dargestellt. Diesen zwei Komponenten wurde anschließend das Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid (Härter) mit 50 Gew.-% hinzugegeben. Für die

Faserausziehversuche mit modifizierter Glasfaser wurden 50 Gew.-% DGEBA mit 50 Gew.-% Härter gemischt.

Tabelle 3.5: Mischungskonzentrationen des funktionellen Epoxidharzes mit *o*-NB.

Komponente		Mischung		5 Mol-% Epoxy-3		10 Mol-% Epoxy-3		20 Mol-% Epoxy-3	
		Gew.-%		Mol-%		Mol-%		Mol-%	
Epoxy-2/(Mol-%)				95,0		90,0		80,0	
Epoxy-3/(Mol-%)				5,0		10,0		20,0	
DGEBA/(Mol-%)				0,0		0,0		0,0	
Härter/		Gew.-%		50,0		50,0		50,0	

Anschließend wurde N,N-Dimethylbenzylamin (Beschleuniger) mit 1 Gew.-%, auf die Gesamtmischung bezogen, hinzugefügt. Die Harzmischung wurde vor der weiteren Verarbeitung bei Raumtemperatur für 60 min gerührt. Die Härtung erfolgte bei 70 °C für 12 h, damit ein vernetztes Polymer entsteht.

3.3.3 Photoinduzierte Spaltung des Polymers

Die im Polymer vorhandenen *o*-Nitrobenzylestergruppen können durch UV-Belichtung mit einer Mitteldruck Hg Lampe (Omnicure Series 1000) gespalten werden. Für die Bestrahlung wurde kein Filter verwendet. Die Lichtintensität (Energiedichte P in $\mu\text{W cm}^{-2}$) wurde durch ein Spektrometer gemessen (Solatell, Sola Scope 2000TM, Spektrenweite von 230 - 470 nm). Das Ergebnis der Lichtintensitätsmessungen in einem Bereich von 250 - 450 nm betrug für diesen Aufbau 20,75 mWcm⁻².

3.3.4 Charakterisierung der Vernetzung und Spaltung des Polymers

Die thermische induzierte, ringöffnende Reaktion zwischen den Epoxidmonomeren und dem Anhydridhärter wurde mit einem FTIR Spektrometer Vertex 70 von Bruker untersucht. Es wurde eine Stammlösung mit dem Verhältnis 10 μL Epoxidharzmischung pro 1 mL THF hergestellt und 6 μL auf ein CaF₂-Substrat - wie in Abbildung 3.2 ersichtlich - aufgebracht. Nach dem Verdampfen des THF konnte mit den spektroskopischen Untersuchungen der Vernetzungs- und Spaltungskinetik begonnen werden. Die Vernetzung des Polymers wurde bei 70 °C durchgeführt und die Aufnahme der Spektren erfolgte über einen Zeitraum von 12 h.

Die Spaltung der *o*-Nitrobenzylestergruppen erfolgte durch Bestrahlung mit einer Mitteldruck Hg Lampe (Omnicure Series 1000) und die Spektrenaufnahme wurde über einen Zeitraum von 20 Minuten gemacht. Pro Messung wurden 16 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen und die Auswertung wurde mit der OPUS Software durchgeführt.



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der funktionellen Epoxidharzschicht mit *o*-Nitrobenzylestergruppen auf einem CaF_2 -Substrat.

3.4 DMA Messungen

3.4.1 Prüfkörperherstellung für DMA Messungen

Für die Herstellung von Prüfkörper für DMA (Dynamisch Mechanische Analyse) Messungen wurden spezielle Gießformen hergestellt. Diese Formen haben Innenabmessungen von $12 \times 41 \times 3\text{ mm}^3$ und wurden aus einer Aluminiumschale präpariert. An der Innenseite der Aluminiumschale wurde ein kommerziell erhältliches Hochtemperatur-PTFE-Klebeband angebracht, damit die Entformung der Prüfkörper nach der Härtung leichter möglich ist. Die Probeschalen wurden in eine kommerziell erhältliche RTV-Silikonmasse eingebettet, damit die flüssige Epoxidharzmischung nicht aus der Schale auslaufen kann (siehe Abbildung 3.3).



Abbildung 3.3: Probeschalen zur Herstellung der DMA Prüfkörper.

Die Epoxidharzmischungen zeigten nach dem Härten ein sprödes Verhalten, weshalb ein Glasträger verwendet wurde um die Steifigkeit zu erhöhen und die Entformbarkeit der Proben aus den Formen zu erleichtern. Als Glasträger wurde

ein Deckglas mit den Abmessungen 22 x 40 x 0,1 mm³ halbiert und anschließend in unverdünntem 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 96) für 30 min eingelegt, um eine gute Verbindung zwischen dem Epoxidharz und dem Glasträger zu ermöglichen. Nach dem Entnehmen aus der Silanlösung wurde das nicht gebundene Silan durch Waschen in Toluol entfernt.

Der silanisierte Glasträger wurde in die Probeschale eingelegt und eine Epoxidharzmenge von 1 mL wurde eingebracht. Die Herstellungsangaben für das Epoxidharz sind unter Punkt 3.2.2 und 3.3.2 zu finden. Bevor die mit Epoxidharz gefüllten Probeschalen gehärtet wurden, wurden alle Lufteinschlüsse unterhalb des Glasträgers entfernt. Durch diese Lufteinschlüsse kommt es zu einer Abweichung vom rechteckigen Prüfungsquerschnitt was zu einer Verfälschung der mechanischen Werte bei der DMA Prüfung führen kann. Die Härtung der Epoxidharzmischung wurde bei 70 °C für 12 h durchgeführt.

Nach der Härtung wurden die Proben für 15 min bei Raumtemperatur ausgekühlt. Die Entformung wurde aufgrund sehr spröder und leicht brechender Proben sorgfältig durchgeführt. Nach dem Entformen wurde der Grat, der durch den Kapillareffekt an den Rändern entstanden ist, mit einer Feile entfernt. Durch diesen Grat könnte es zu Spannungskonzentrationen während der DMA Prüfung kommen wodurch die Ergebnisse wiederum verfälscht werden können.

3.4.2 Aufbau und Ablauf der DMA Messungen

Die DMA Messungen wurden am Messgerät von PerkinElmer DMA 8000 durchgeführt. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Vor dem Start der Messungen sind folgende Einstellungen vorzunehmen:

- Start des Programmes von Perkin Elmer.
- Kalibrieren: Cal → Balance/Zero (vor jedem Start der Messung).
- Starten des Experiments: Experiment Wizard (Zauberstab-Button); Time Scan (Name eingeben).
- Time/Temperature Scan Conditions: single freq/strain → $f = 1$ Hz; displacement = 0,02 mm; Temperature = 23 °C (kein Aufheizen).
- Geometry: Deformation Modes (3-point-bending); Cross Section (rectangular); Probeabmessungen (Breite, Dicke, Einspannlänge).
- DMA Parameter Balance Zero (Waagensymbol) drücken.

- Einlegen des Prüfkörpers, bei Displacement muss nach dem Einspannen der Zero-Balken mit dem Haken übereinstimmen.



Abbildung 3.4: Messaufbau für die DMA Untersuchungen.

Die Proben mit Epoxy-3 wurden mit einer Inlinebelichtung mittels einer UV-Belichtungslampe (100 % Lampenleistung, 3 cm Abstand, zeitliche Belichtungsdosis: $0,09646 \text{ J/cm}^2\text{s}$) belichtet und die Proben mit Epoxy-1 wurden mit dem UV-Laborstrahler (Belichtungsdosis $D: 103,98 \text{ Jcm}^{-2}$) belichtet. Die Belichtung der Prüfkörper mit Epoxy-1 wurde in einer Belichtungskammer unter Ausschluss von kurzwelligem UV-Licht ($< 300 \text{ nm}$) und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die thermische Spaltung der Dimere erfolgte im Trocknungsöfen bei 130 °C für 90 min.

3.5 Probenherstellung für DSC Messungen

Für die DSC Proben (Differential Scanning Calorimetry) wurden die Mischungen wie unter Punkt 3.2.2 und 3.3.2 angegeben hergestellt. Es wurden pro Probe 10 - 20 mg der Harzrezeptur in einen Tiegel der Firma Netzsch eingewogen und die Aushärtung erfolgte bei 70 °C für 12 h. Die Belichtung wurde unter N_2 -Atmosphäre in einer Belichtungskammer mit der UV-Belichtungslampe bei 100 % Lampenleistung für zwei Stunden durchgeführt. Das kurzwellige UV-Licht ($< 300 \text{ nm}$) wurde bei der Epoxidharzmischung mit Anthracen herausgefiltert. Die Reversibilität wurde nach der Belichtung bei 130 °C für 90 min durchgeführt.

Die DSC Tiegel wurden vor der Eingabe in das Messgerät DSC 821e von Mettler-Toledo mit einem Deckel verschlossen. In den Deckel wurde vor dem Aufset-

zen auf den Tiegel ein kleines Loch angebracht, damit ausgasende Substanzen freigesetzt werden können und es nicht zur Schädigung des Messgerätes kommt.

Das DSC Temperaturprofil hatte folgenden Verlauf:

I.	25 °C		isotherm	10 min
II.	25 °C	→	100 °C	gradient 20 °C/min
III.	100 °C		isotherm	5 min
IV.	100 °C	→	-20 °C	gradient -20 °C/min
V.	-20 °C		isotherm	5 min
VI.	-20 °C	→	100 °C	gradient 20 °C/min
VII.	100 °C		isotherm	5 min
VIII.	100 °C	→	25 °C	gradient -50 °C/min
IX.	25 °C		isotherm	5 min

Die „zweite“ Aufheizkurve von Punkt VI. wurde für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur verwendet.

3.6 Glasfaser- und Glasplattenmodifizierung

Vor der Modifizierung der Glasoberfläche wurde diese mittels Caroscher Säure von den organischen Rückständen und Verunreinigungen gereinigt um eine regelmäßige Modifizierung zu gewährleisten. Nach der Caroschen Säure folgte ein aus der Halbleiterindustrie bekannter Reinigungsschritt (RCA-Reinigung SC-1) um die Glasoberfläche zu neutralisieren. Folgende Schritte zur Reinigung der Glasflächen wurden vorgenommen:

- Das zu reinigende Glassubstrat in ein Becherglas positionieren und für erhöhte Sicherheit in ein weiteres Becherglas stellen. Organische Substanzen in der Nähe des Becherglases müssen entfernt werden!
- 1 Teil H_2O_2 und 2 Teile H_2SO_4 (Bildung von Caroscher Säure) in ein Becherglas geben und für 20 min stehen lassen. Vorsicht vor der stark ätzenden Säure, Verwendung von besonderer Sicherheitskleidung (Nitrilhandschuhe, Labormantel, Augenschutz)!
- Bei laufendem Wasser die Carosche Säure in das Waschbecken leeren und 7-mal mit deionisiertem Wasser spülen.
- Neutralisation der Caroschen Säure durch eine Lösung von:
 - 5 Teile deionisiertes Wasser
 - 1 Teil H_2O_2

- 1 Teil Ammoniaklösung

- Die Lösung für 20 min bei 70 - 90°C kochen.
- Bei laufendem Wasser die Neutralisierungslösung in das Waschbecken leeren und 7-mal mit deionisiertem Wasser spülen.
- Die gereinigten Glasfasern oder -platten in einen „Reinraum“ Trocknungsofen bei 100 °C geben, welcher frei von organischen Substanzen ist, bis das gesamte Wasser verdampft ist.

Nach diesen Reinigungsschritten wurde mit der Modifizierung begonnen. Damit eine Immobilisierung des Epoxy-3 möglich ist, wurde zuvor eine Monolage aus Silan auf das Glas aufgebracht. Die Herstellungsschritte gliedern sich folgendermaßen:

- Das gereinigte, zu modifizierende Glassubstrat in ein Becherglas oder eine Probenflasche geben.
- 5 µL Geniosil GF 96 in 1 mL Toluol lösen.
- 1 min im Ultraschallbad für eine homogene Verteilung des Silans im Lösemittel.
- 30 min stehen lassen.
- In drei Durchgängen mit Toluol, mit einer Mischung aus einem Teil Toluol und einem Teil Ethanol und mit Ethanol spülen um das nicht gebundene Silan zu entfernen.
- Trocknung des silanisierten Glases bei RT.

Nach dem Silanisieren wurde mit der Immobilisierung von Epoxy-3 fortgesetzt, welche unter Ausschluss von UV-Licht geschehen muss. Die Herstellungsschritte gliedern sich dabei in:

- Das silanisierte Glas in ein Becherglas oder in eine Probenflasche geben.
- 5 µL Epoxy-3 in 1 mL THF lösen.
- Das Gefäß luftdicht verschließen und das zu modifizierende Glassubstrat für 20 h in der Lösung belassen.
- Das nicht gebundene Epoxy-3 wird durch 3-maliges Waschen mit THF entfernt.

Bei der Modifizierung von Glasfasern wurde ein ganzes Faserbündel in die Lösung gegeben. Die erfolgreiche Modifizierung des Glases wurde durch Kontaktwinkelmessungen und ζ -Potentialmessungen überprüft.

3.7 Faserausziehversuche

Die Faserausziehversuche wurden an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin durchgeführt. Es wurde Epoxidharzmischungen mit DGEBA und Epoxy-3 verwendet (Herstellung siehe Kapitel 3.3.2). Für die Probenvorbereitung wurde zuerst eine einzelne Glasfaser mit einer Pinzette aus einem Roving ausgelöst. Dieser einzelne Roving wurde auf ca. 10 mm lange Probestücke abgeschnitten. Das Abschneiden erfolgte mit einem Skalpell, damit die Enden der Glasfaser einen möglichst geraden Schnittverlauf haben. Die abgeschnittenen Glasfasern wurden mit einem kommerziell erhältlichen Klebstoff, mit Hilfe eines Lichtmikroskops, auf eine rechteckige Stahlplatte aufgeklebt. Die Ausrichtung der Fasern sollte annähernd im rechten Winkel sein (Abbildung 3.7 a), damit die Fehlerquellen bei der Einbettung minimiert werden können.

Im nächsten Schritt wurde die Faser in die Matrix eingebettet. Dafür wurde ein spezieller Aufbau wie in Abbildung 3.5 verwendet, mit welchem 7 Fasern zeitgleich eingebettet werden können. Die aufgeklebte Faser wurde mit einem Magnet in Position gebracht und die Einbettblöcke aus Aluminium wurden eingesetzt. Durch die geringe Viskosität der Epoxidharzmischungen wurde in die Einbettblöcke eine Senke mit 1 mm Durchmesser gebohrt, damit genügend Harzmenge für das Einbetten vorhanden ist. Das Epoxidharz wurde mit einer Spritze in die Senken eingebracht. Es ist darauf zu achten, dass die aufgeklebten Fasern beim Einbringen des Epoxidharzes nicht beschädigt werden und es nicht zum Überlaufen der Senke kommt.



Abbildung 3.5: Apparatur zum Einbetten von sieben Glasfasern in die Epoxidharzmatrix für die Faserausziehversuche.

Der obere Aufbau der Apparatur, an der die Glasfaser angebracht wurde, ist durch einen Schrittmotor in vertikaler Richtung beweglich. Eine Viertel Umdre-

Die Bewegung des Schrittmotors entspricht einer Bewegung von $90\ \mu\text{m}$. Die Einbettung wurde mit einem Lichtmikroskop verfolgt. Die Glasfaser wurde anfangs soweit in vertikaler Richtung nach unten bewegt, bis diese auf die Harzoberfläche trifft. Danach wurde der Schrittmotor für $\frac{1}{2}$ - $1\frac{1}{2}$ Umdrehungen in vertikaler Richtung nach unten bewegt. Dies entspricht einer ungefähren Einbettlänge von 180 - $540\ \mu\text{m}$. Der Aufbau einer Apparatur zum Einbetten der Glasfasern ist in Abbildung 3.6 abgebildet.

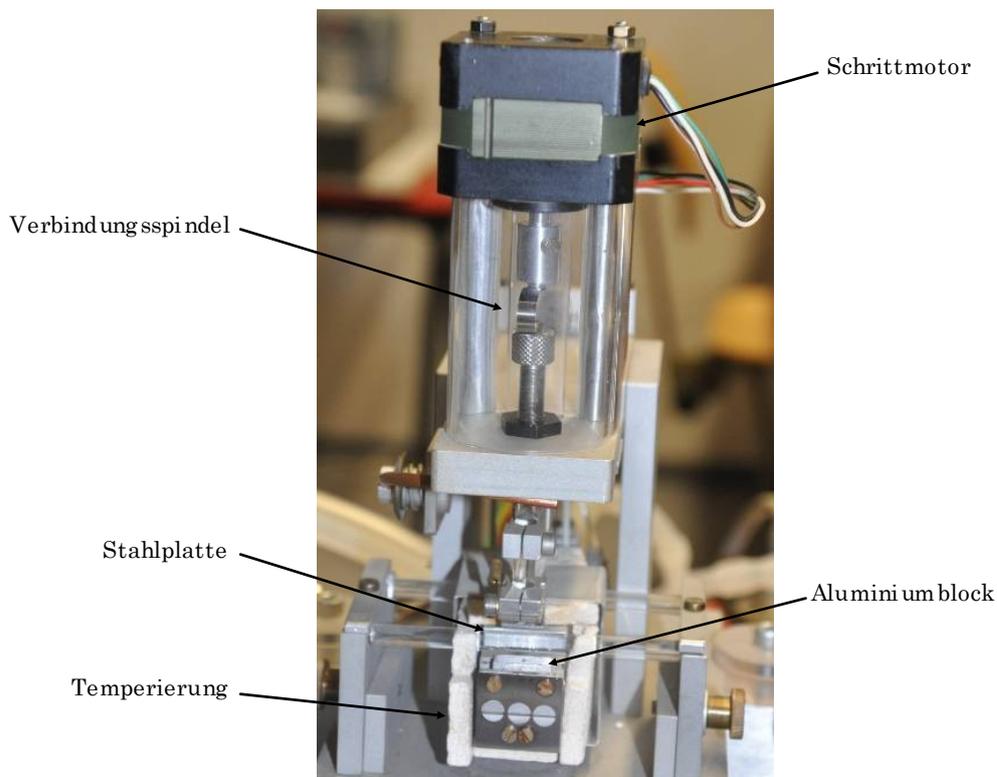


Abbildung 3.6: Detailansicht der Apparatur zum Einbetten von einer Glasfaser in die Epoxidharzmatrix für die Faserausziehversuche.

Die anfangs eingestellte Einbettlänge ist abhängig von der Viskosität und dem Schrumpf des Harzes während der Aushärtung. In Abbildung 3.7 ist eine schematische Darstellung vom Aufkleben der Faser auf die Stahlplatte (a), das Einbetten der Glasfaser in die Epoxidharzmatrix (b) und die eingebettete Glasfaser im Aluminiumblock (c) zu sehen.

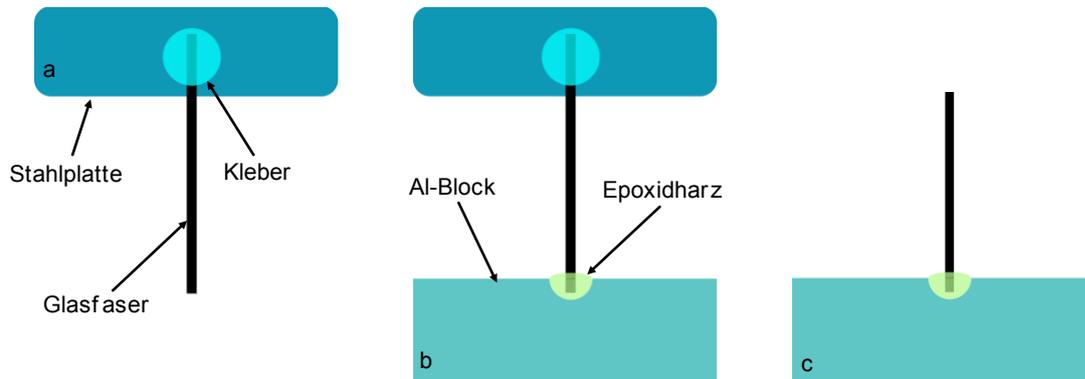


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Fasereinbettung: Aufkleben der Glasfaser auf einer Stahlplatte (a), Einbetten in die Epoxidharzmatrix (b) und eingebettete Glasfaser im Aluminiumblock (c).

Die Härtung der Epoxidharzmatrix erfolgte durch Aufheizen der Einbettblöcke. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur auf 70 °C in 10 min aufgeheizt und danach wurde die Temperatur auf 70 °C für 4 h gehalten. Nach der Härtung waren die Glasfasern vollständig in die Epoxidharzmatrix eingebettet und wurden von der Stahlplatte mit Hilfe eines Skalpell abgetrennt. Die in den Aluminiumblock eingebettete Glasfaser konnte für den Faserauszug verwendet werden. Das Epoxidharz mit Epoxy-3 und die modifizierten Glasfasern sind photoreaktiv und wurden unter Ausschluss von UV-Licht hergestellt und geprüft. Die photoreaktiven Proben wurden für die Charakterisierung mit der UV-Belichtungsampe für 20 min bei 100 % Lampenleistung bestrahlt.

Der Faserauszug wurde an einem vom BAM Berlin konstruierten Gerät durchgeführt, welches in Abbildung 3.8 zu sehen ist. Vor dem Start der Messungen wurden eine Kalibrierung und der Nullabgleich durchgeführt. Der Aluminiumblock mit der eingebetteten Glasfaser wurde in die Halterung eingebracht. Gegenüberliegend wurde eine halb-abgefräste Gewindestange aus Stahl in einen Piezo-Kraftaufnehmer eingeschraubt. An der abgefrästen Fläche der Gewindestange wurde das freistehende Ende der Glasfaser mit einem kommerziell erhältlichen Sekundenkleber fixiert. Der Sekundenkleber benötigte für eine feste Verbindung zwischen Glasfaser und Gewindestange etwa 5 min, danach konnte die Messung gestartet werden. Es erfolgte die Aufnahme der Ausziehkraft über den Ausziehweg.

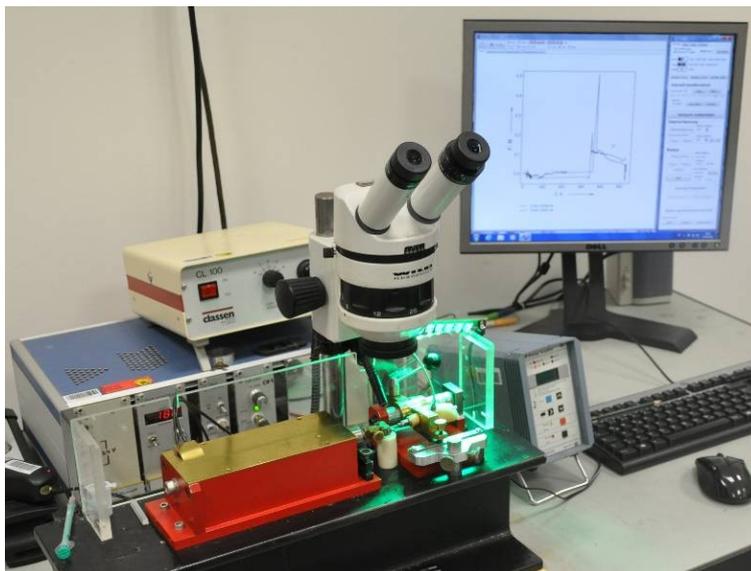


Abbildung 3.8: Faserausziehgerät - BAM Berlin.

Abbildung 3.9 zeigt eine Detailaufnahme der Faserauszieheinheit mit der Einspannung des Aluminiumblocks und dem Piezo-Kraftaufnehmer. Nach dem durchgeführten Faserauszug erfolgte die Vermessung der geometrischen Daten und die Beurteilung des Rissverhaltens am 3D Laserscanningmikroskop VK-X100 von KEYENCE. Es wurden der Glasfaserdurchmesser und die Einbettlänge bestimmt, damit die maximale Auszugsspannung ermittelt werden konnte.

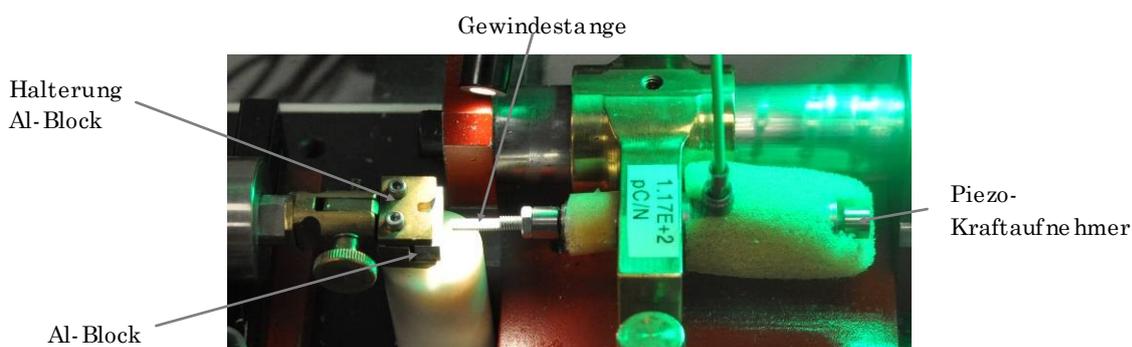


Abbildung 3.9: Detailaufnahme der Faserauszieheinheit.

3.8 Zeta-Potentialmessungen

Die Zeta-Potentialmessungen wurden bei der Firma Anton Paar GmbH in Graz, und in Zusammenarbeit mit der PCCL GmbH (Außenstelle TU Graz) von Dr. Inge Mühlbacher durchgeführt. Es erfolgte die Aufnahme des ζ -Potentials gegenüber dem pH-Wert durch ein elektrokinetisches Messgerät, welches in Abbildung

3.10 zu sehen ist (SurPass, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich). Vor der Modifizierung der Glasplatten, wie unter Punkt 3.6 angegeben, wurden diese auf die Messzellengröße von $10 \times 20 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Für eine Messung wurden zwei Glasplatten benötigt, die mit doppelseitigem Klebeband fixiert und gegenüberliegend angeordnet wurden. Die Kanalhöhe in der Messzelle betrug $\sim 100 \mu\text{m}$, damit die Grenzflächenleitfähigkeit vernachlässigt werden konnte.

Das ζ -Potential der Glasfasern wurde in einer zylindrischen Probekammer ermittelt, in welche mindestens 1 g Glasfaser eingebracht werden müssen. Bei einer zu kleinen Einwaage ist die Glasoberfläche zu gering und die Messung kann nicht korrekt ausgeführt werden. Die Probekammer wurde mit Kunststoffplatten und einem feinen Filter verschlossen, damit die Glasfasern das Messgerät nicht verunreinigen. Die Kanalhöhe ergibt sich durch die eingebrachte Glasfasermenge.

Die Messungen wurden mit einem KCl-Elektrolyt (10 mmol/L, 500 mL) durchgeführt. Zusätzlich wurde während der Messung N_2 zugeführt, damit eine „Versauerung“ durch CO_2 ausgeschlossen werden kann. Die Messungen wurden bei neutralem pH-Wert gestartet und wurden schrittweise (0,3 - 0,4 Einheiten) durch die Titration mit HCl (50 mmol/L) und NaOH (50 mmol/L) verändert. Der Elektrolyt wurde mit einer Druckrampe von 0 - 300 mbar durch die Messzelle gepumpt. Das ζ -Potential wurde mit der Methode von Helmholtz-Smoluchowski ermittelt.

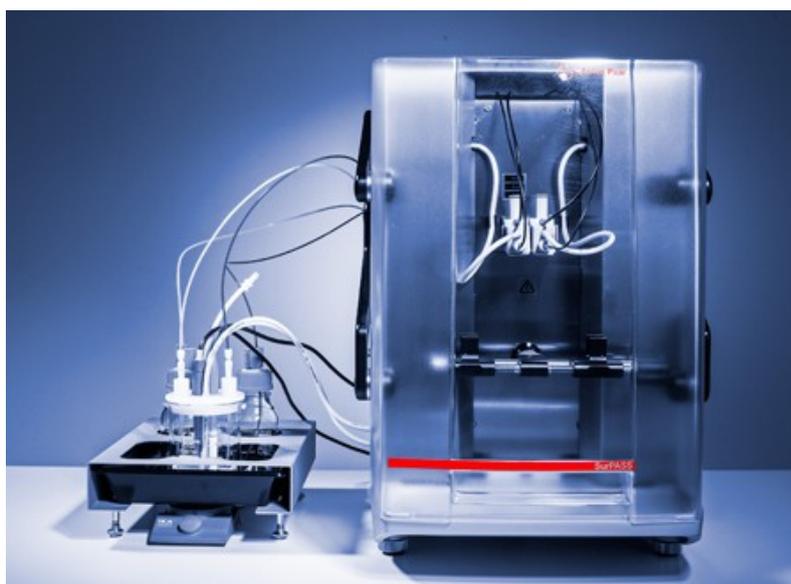
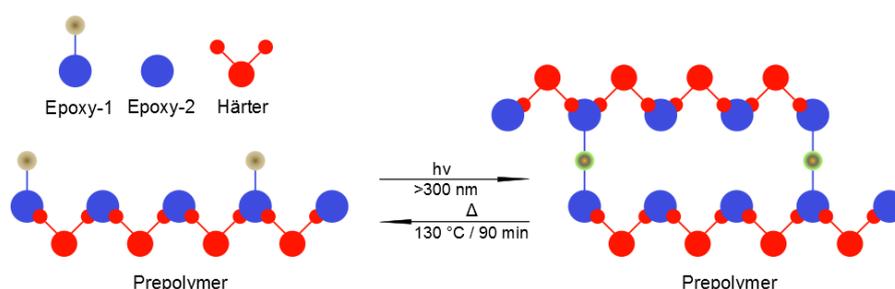


Abbildung 3.10: Zeta-Potentialmessgerät SurPass der Anton Paar GmbH.

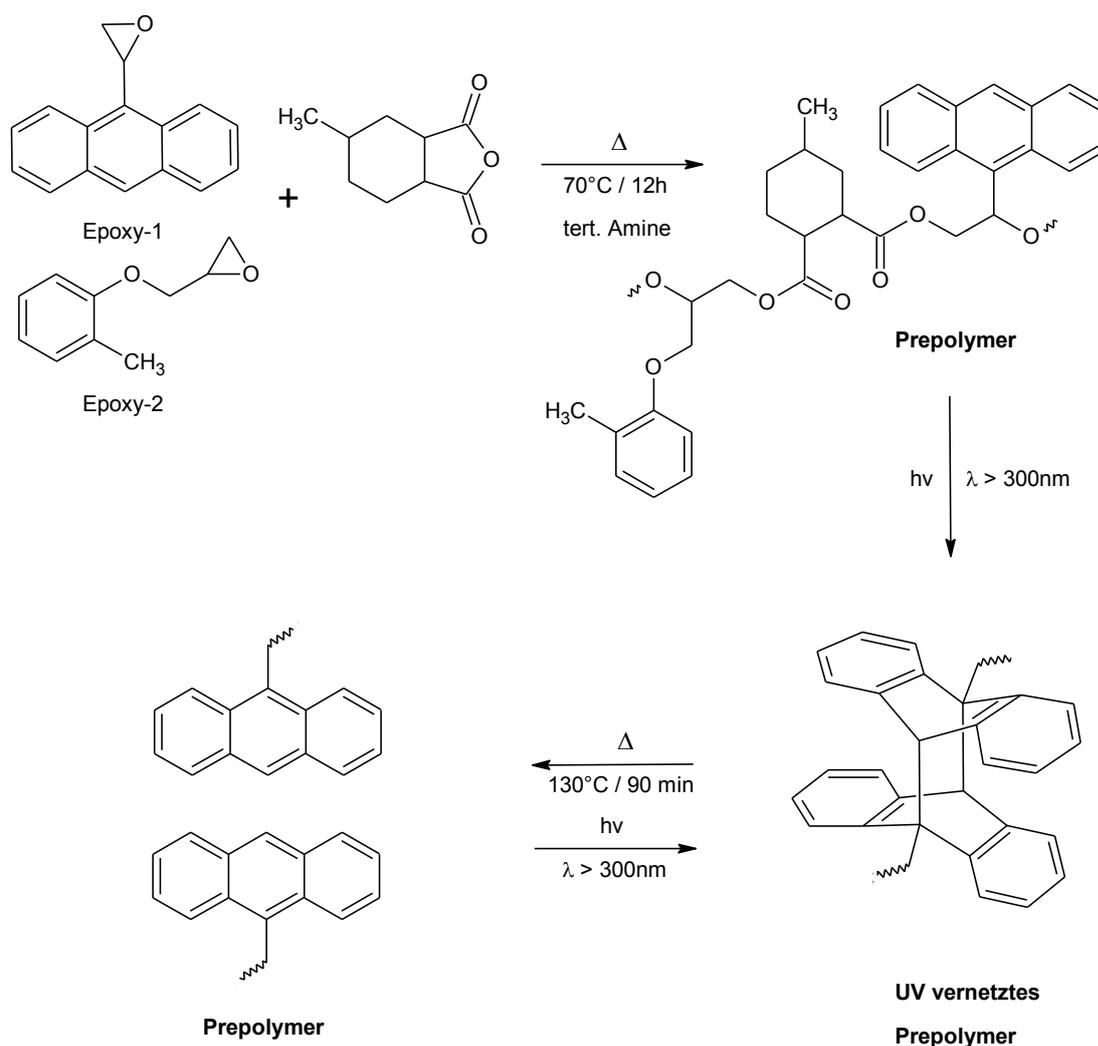
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Reversibel vernetzbare Epoxidharze mit Anthracengruppen

Durch den Einsatz von epoxy-funktionellen Anthracenderivaten in Epoxidharzen können reversible vernetzbare duromere Materialien hergestellt werden, die eine verbesserte Rezyklierbarkeit aufweisen. Zusätzlich ermöglicht der reversible Charakter der Photodimerisierung von Anthracenen die Entwicklung von „heilbaren“ epoxy-basierten Netzwerken. In Schema 4.1 ist die zweistufige Vernetzungsreaktion für die Herstellung von reversibel vernetzbaren Epoxidharzsystemen schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird ein festes Prepolymer durch die thermisch-induzierte, ringöffnende Reaktion zwischen den monofunktionellen Epoxidderivaten und dem Anhydridhärter gebildet. Die Zugabe eines tertiärenamins führt zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und zu einer Verringerung der Reaktionstemperatur von 140 °C auf 70 °C. Es wurde beobachtet, dass die in den Seitengruppen angeordneten Anthracengruppen über die [4πs+4πs] Photocycloaddition durch UV-Belichtung mit $\lambda > 300$ nm Dimere bilden. Das Material zeigte im Allgemeinen nach der UV-Belichtung ein sprödes Verhalten. Laut Literatur können gebildeten Dimere durch Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht ($\lambda < 300$ nm) oder einem thermisch-induzierten Schritt gespalten werden.[21,28,29] In dieser Arbeit wurde die Reversibilität durch thermisch-induzierte Bindungsspaltung bei Temperaturen von bis zu 130 °C für 90 min untersucht. Der chemische Reaktionsverlauf ist in Schema 4.2 zu sehen. Die Reversibilität wurde für mehrere Zyklen verfolgt, sodass die Schritte der UV-Vernetzung und die thermische Spaltung mehrmals durchgeführt wurden.



Schema 4.1: Schematische Darstellung der Vorvernetzung des Prepolymers und der reversiblen Photodimerisierung von Anthracenderivaten.



Schema 4.2: Reaktionsverlauf der Bildung des Prepolymers, der Photodimerisierung von Anthracenderivaten und der thermisch-induzierten Spaltung der Photodimere.

4.1.1 Charakterisierung des Prepolymers

In dieser Arbeit wurde 2-(Anthracen-9-yl)oxiran (Epoxy-1) als photoreaktives Epoxidmonomer verwendet, welches über die einstufige Corey-Chaykovsky-Epoxidierung ausgehend von Anthracen-9-carbaldehyd mit Trimethylsulfoniumiodid hergestellt wurde. Die Ausbeute von Epoxy-1 betrug 83 % und $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und FTIR-Spektroskopie entsprechen den Werten in der Literatur. Die für Anthracengruppen charakteristischen Banden von 330 - 400 nm sind im UV/Vis-Spektrum eindeutig ersichtlich und wurden für quantitative Auswertungen der Photodimerisierung und thermischen Spaltung der Photodimere herangezogen.

Der Harzmischung wurde neben dem photoreaktiven Epoxy-1 ein weiteres Epoxid mit geringerer Viskosität beigefügt. Die Zugabe des Glycidyl 2-

methylphenyl ethers (Epoxy-2) senkt die Glasübergangstemperatur (T_g) der Harzmischung. Ein niedriger T_g ist ein wichtiges Kriterium in reversibel photovernetzenden Materialien, damit die Molekülbewegungen innerhalb des Netzwerks in entsprechender Geschwindigkeit stattfinden können.

Die Effizienz der Dimerisierung ist hauptsächlich von der Mobilität der Anthracengruppen im Netzwerk abhängig, während die Anthracenkonzentration nur einen geringen Einfluss hat.[32,33] In Tabelle 4.1 sind die Glasübergangstemperaturen, welche mittels DSC Messungen ermittelt wurden, von den Rezepturen mit Epoxy-1 und Epoxy-2, sowie von den Harzmischungen mit den unterschiedlichen Anthracenkonzentrationen dargestellt. Epoxy-1 H und Epoxy-2 H wurden für die Messungen mit 50 Gew.-% Anhydridhärter gemischt und bei 70 °C für 12 h gehärtet.

Tabelle 4.1: T_g der Monomere und der Epoxidharze mit Anthracenderivate.

Harz	Epoxy-1 H	Epoxy-2 H	A 1,0	A 2,0	A 5,0	A 10,0
$T_g/^\circ\text{C}$	58,5	-2,6	27,6	28,3	30,3	34,0

Die Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss der Epoxidmonomere auf die Beweglichkeit des Netzwerks. Die Glasübergangstemperatur steigt signifikant mit zunehmendem Anthracenanteil im Harz. Es verringert sich die Beweglichkeit durch den höheren aromatischen Charakter. Eine gute Balance zwischen den vorhandenen Anthracengruppen und der entsprechenden Glasübergangstemperatur muss gefunden werden, um ein gutes Verhältnis von Netzwerkdichte und ausreichender Kettenmobilität zu erhalten.

Die Vernetzungskinetik der thermisch induzierten Reaktion der beiden Epoxidmonomere mit dem Härter (Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid) und dem Beschleuniger (N,N-Dimethylbenzylamin) wurde mit FTIR-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 4.1 sind die Spektren des Härtingsverlaufs der 5 Gew.-%-igen Epoxy-1 Mischung abgebildet. Die charakteristischen Absorptionsbanden des Anhydridhärterers ($\text{C}=\text{O}$ bei 1860 und 1778 cm^{-1}) nehmen durch Öffnung des Anhydrids und Bildung der Carbonsäuregruppen mit zunehmender Aushärtezeit signifikant ab. Nach 12 h bei 70 °C sind diese Banden fast gänzlich verschwunden und die Härtingsreaktion war vollständig abgelaufen. Die in Kapitel 2.1.2 beschriebene Ringöffnung von Epoxiden kann bei einer Wellenzahl von 900 cm^{-1} beobachtet werden. Die zugehörige Bande des Oxiranrings nimmt

kontinuierlich mit fortschreitender Härtung ab. Die Ergebnisse korrelieren mit der Bildung der Estergruppe durch die Reaktion zwischen den Epoxidmonomeren und dem Anhydridhärter, wodurch eine C=O Absorptionsbande (1740 cm^{-1}) entsteht und mit fortschreitender Härtungszeit zunimmt. Die Banden zwischen 3100 und 2750 cm^{-1} sind charakteristisch für die CH-Schwingungen der Aromaten im Anthracen, welche für jede Messung annähernd konstant sind. Für die Auswertung wurden diese Peaks zur Normierung verwendet, damit eine Änderung der Schichtdicke keinen Einfluss auf das Ergebnis hat.

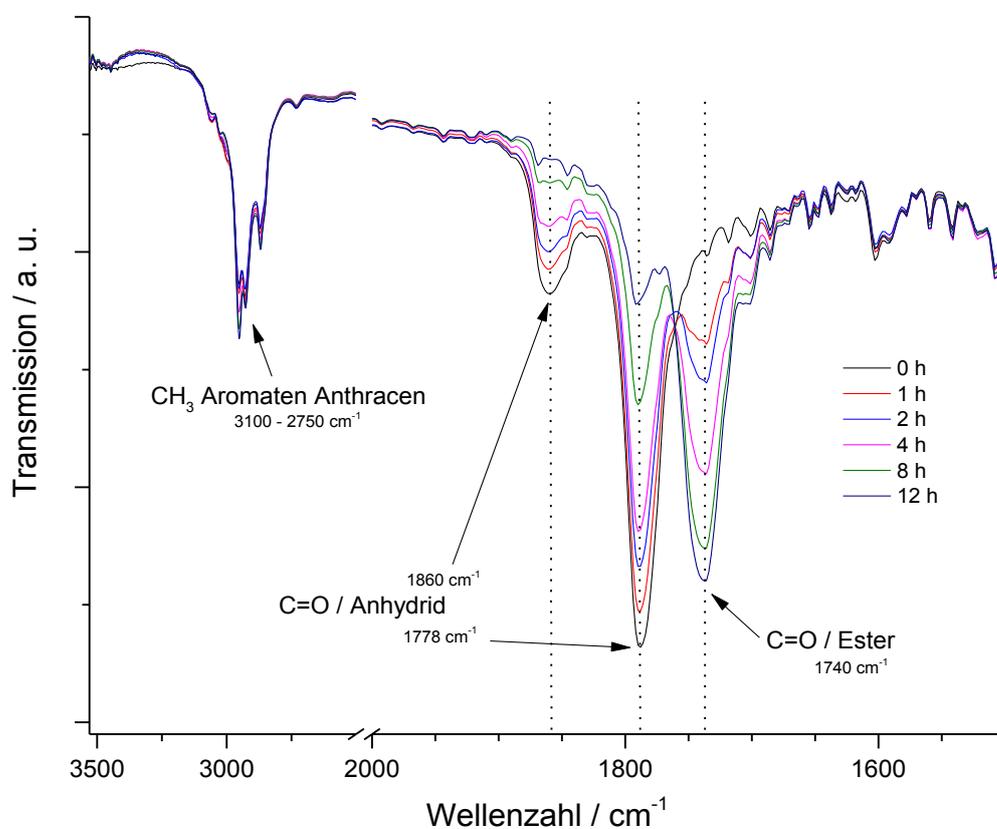


Abbildung 4.1: Transmissionsspektrum der Aushärtekinetik des Epoxidharzes mit 5 Gew.-% Epoxy-1 über einen Reaktionszeit von 12 h.

Die quantitative Auswertung der Epoxidgruppen wurde für die Aushärtekinetik nicht in Betracht gezogen, da das Signal im Spektrum nur schwach zu sehen war. Die Auswertung des Härtungsverlaufs wurde auf Basis der Zunahme der charakteristischen Esterbande bei 1740 cm^{-1} durchgeführt. In Abbildung 4.2 sind die normalisierten Peaks der Esterbande gegenüber der Härtezeit bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Nach 12 h ist die Härtungsreaktion beinahe vollständig abgelaufen, da es zu keiner weiteren Zunahme der Absorption kommt. Der Gehalt an Epoxy-1

nimmt wie in Abbildung 4.2 ersichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Härtingsreaktion.

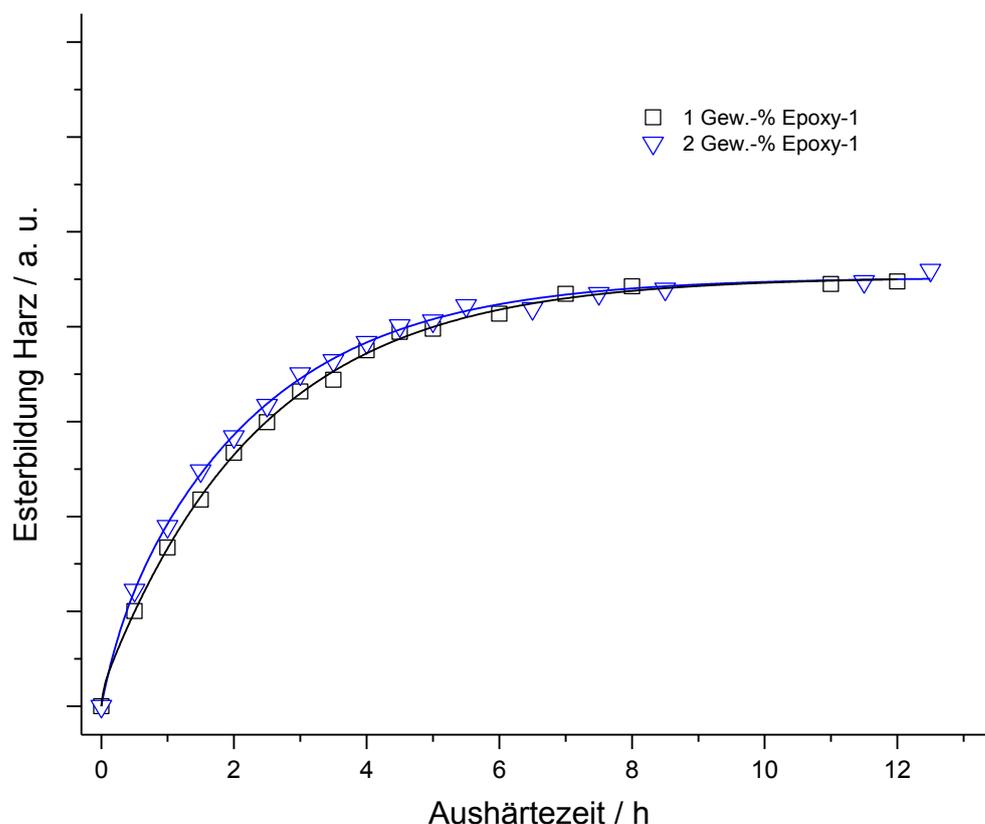


Abbildung 4.2: Bildung des Esters infolge der Aushärtereaktion der Epoxidharze mit Epoxy-1 während der Aushärtung über einen Zeitraum von 12 h.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Epoxidharzmischungen durch 1-; 2-; 5- und 10 Gew.-% Epoxy-1 wurde in den UV/Vis-Spektren des Prepolymers bestätigt. Je höher die Epoxy-1 Konzentration ist, desto größer sind die charakteristischen Absorptionsbanden der Anthracene. In Abbildung 4.3 sind die UV/Vis-Spektren der verschiedenen Harzmischungen nach 12 h bei 70 °C dargestellt. Die Spektren sind nur bei gleichbleibender Schichtdicke miteinander vergleichbar und geben Rückschlüsse auf den quantitativen Anteil von Anthracenen im Polymer. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung der Schichten und die darauffolgenden quantitativen Analysen für jede Konzentration eine gleichbleibende Menge von 3 μ L festgelegt.

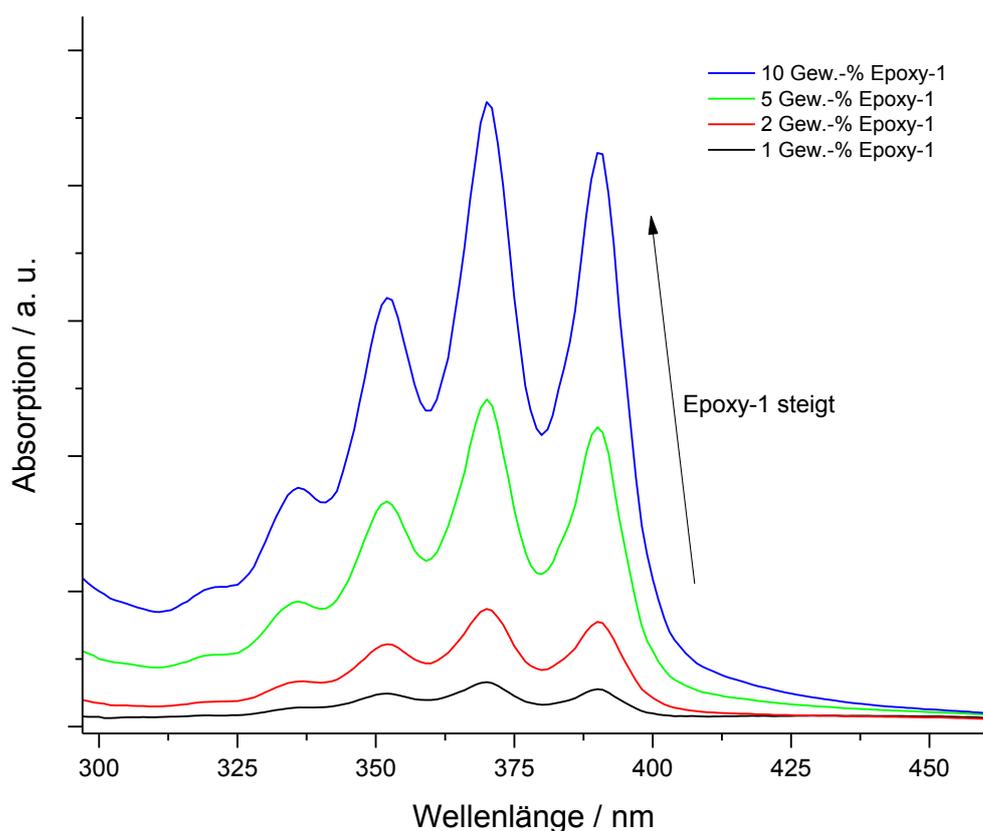


Abbildung 4.3: Einfluss der Epoxy-1 Konzentration im Harz auf die Absorptionsbanden des Anthracens im UV/Vis-Spektrum nach 12 h bei 70 °C.

4.1.2 Charakterisierung der Photodimerisierung der Anthracengruppen

Im Anschluss an die Aushärtekinetik wurde die mit UV-Licht initiierte Vernetzung des photoreaktiven Prepolymers durch die $[4\pi s+4\pi s]$ Photocycloaddition der Anthracene mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Während der UV-Belichtung kommt es zur Dimerisierung über die 9, 10 Position der Anthracene. Die konjugierten π -Bindungen des Anthracenes werden aufgebrochen und mit zunehmender Strahlungsdosis nehmen die charakteristischen UV-Absorptionsbanden der Anthracengruppen signifikant ab. Abbildung 4.4 zeigt das UV/Vis-Spektrum des Epoxidharzes mit 10 Gew.-% Anthracen bei zunehmender Belichtungsdosis im Wellenlängenbereich über 300 nm. Die gesamte UV-Belichtung wurde unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, um die Bildung von Endoperoxiden zu unterbinden.

Mit fortschreitender Belichtungsdosis kommt es zur Verringerung der Absorptionsbanden der Anthracengruppen bei 350, 370 und 390 nm. Diese stetige Abnahme lässt auf die Dimerisierung der Anthracene rückschließen. Der Anstieg

der Absorptionsbande im Bereich von 290 bis 320 nm kann der photoinduzierten Bildung von Benzolverbindungen zugeordnet werden, welche bei der Photocycloaddition von Anthracen derivaten entstehen.

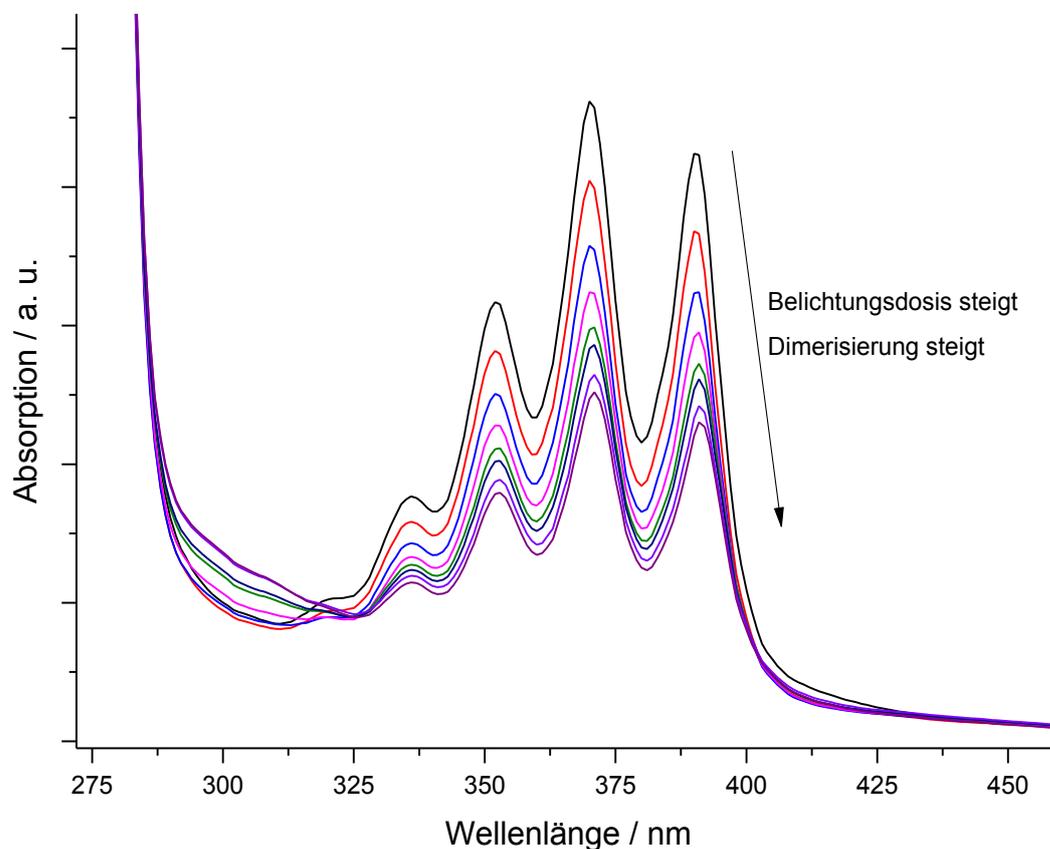


Abbildung 4.4: Verringerung der Anthracengruppen und Zunahme der Dimere des funktionellen Epoxidharzes mit 10 Gew.-% Epoxy-1.

Die quantitative Auswertung der Dimerisierungsreaktion mit zunehmender Belichtungsdosis mit unterschiedlichen Konzentrationen an Epoxy-1 ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Es ist ersichtlich, dass eine Steigerung der Epoxy-1 Konzentration von 1,0 auf 2,0 Gew.-% zu einer Abnahme von 38 auf 22 % an verbleibenden Anthracenen im Polymer bei einer Belichtungsdosis von 300 J/cm² führte. Bei einer weiteren Steigerung der Epoxy-1 Konzentration auf 5 oder 10 Gew.-% konnte gezeigt werden, dass sich bei gleicher Belichtungsdosis deutlich weniger Dimere bildeten. Ein Hauptgrund für diese Verringerung könnte die höhere optische Dichte des Prepolymers durch den höheren Anteil an Epoxy-1 sein. Anthracenderivate haben hohe Extinktionskoeffizienten, weshalb die UV-Licht Durchdringung bei höheren Konzentrationen verringert wird.

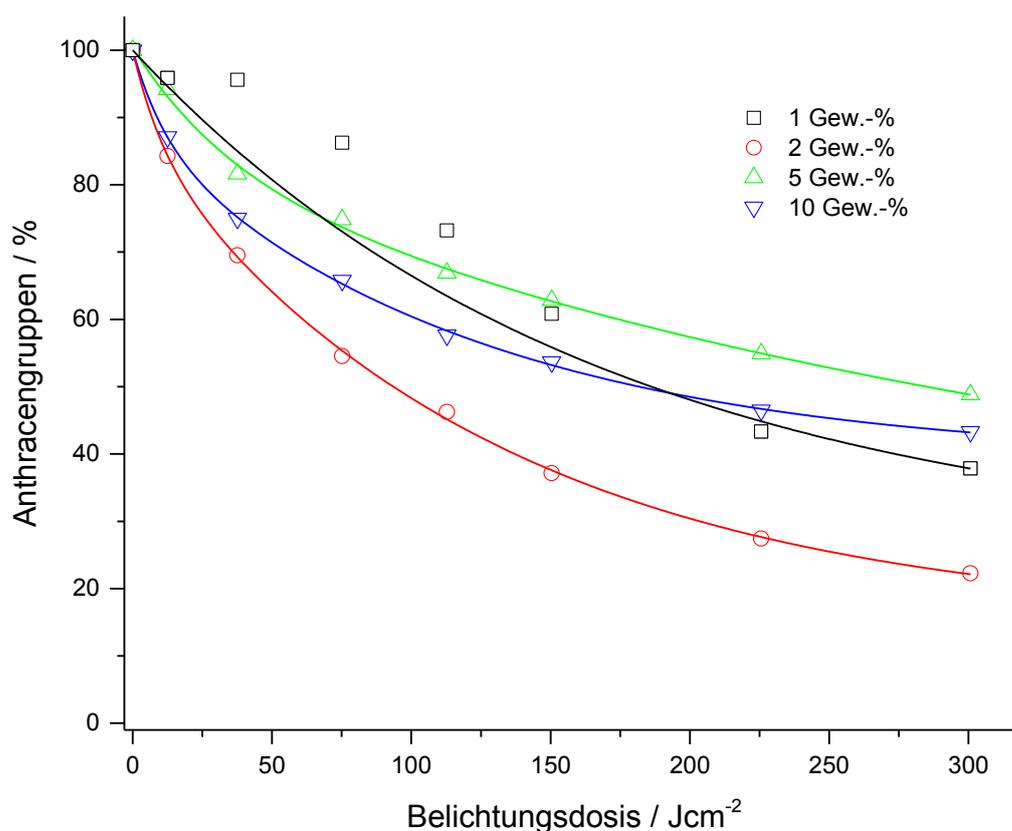


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Photodimerisierung der Epoxidharze mit verschiedenen Epoxy-1-Konzentrationen bei Raumtemperatur (Die Trendlinien dienen zur Veranschaulichung).

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Erhöhung der Mobilität der Anthracengruppen in Materialien zu höheren Ausbeuten der Dimerisierungsreaktion führt.[32,33] Dadurch wurde im Sinne dieser Arbeit die Photodimerisierung bei erhöhten Temperaturen untersucht. Das Polymer mit 10 Gew.-% Epoxy-1 hat den höchsten Tg von 34 °C und das Epoxy-1 H hat einen Tg von 58,5 °C. Die Versuchsdurchführung bei 60 °C findet oberhalb aller Glasübergangstemperaturen der Prepolymere statt, wodurch eine gute Beweglichkeit der Anthracene bei der Dimerisierung ermöglicht wurde. In Abbildung 4.6 ist die Abnahme der Anthracengruppen über der Belichtungs-dosis für die Prepolymere mit 1-; 2-; 5- und 10 Gew.-% Epoxy-1 bei Raumtemperatur und einer Temperatur von 60 °C aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Dimerisierung bei Temperaturen über dem Tg erheblich schneller ablaufen. Eine Belichtung mit 300 Jcm⁻² führte zu höheren Dimerisierungsgraden von durchschnittlich 20 % bei erhöhten Temperaturen für jede Harzmischung. Der höchste Dimerisierungsgrad von 89 % kommt beim Epoxidharz mit 2 Gew.-% Epoxy-1 zustande, der geringste beim Epoxidharz mit 10 Gew.-% Epoxy-1 (72 %).

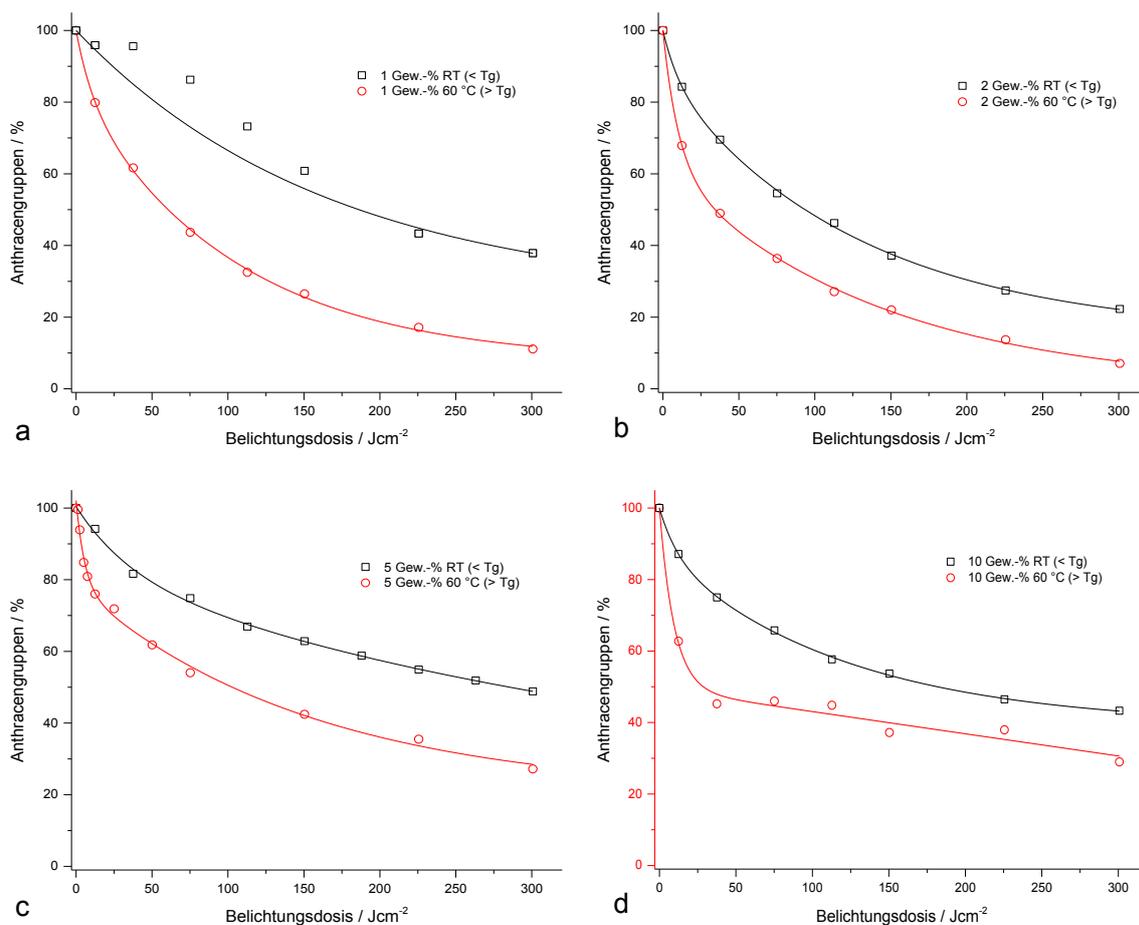


Abbildung 4.6: Abnahme der Anthracengruppen bei Belichtung des Epoxidharzes unterhalb und oberhalb von Tg für verschiedene Epoxy-1 Konzentrationen: a) 1 Gew.-%; b) 2 Gew.-%; c) 5 Gew.-% und d) 10 Gew.-% (Die Trendlinien dienen zur Veranschaulichung).

4.1.3 Charakterisierung der Reversibilität der Anthracenvernetzung

Die Spaltung der Photodimere wurde innerhalb dieser Arbeiten thermisch-induziert bei einer Temperatur von 130 °C für 90 min vorgenommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.7 zeigt die Photodimerisierung und die thermische Spaltung der Anthracendimere für ein Polymer mit 5 Gew.-% Epoxy-1. Die Vernetzung führte zu einer Abnahme und die nachfolgende thermische Spaltung der Dimere zu einer Zunahme der charakteristischen Absorptionsspeaks der Anthracene. Der Anstieg resultiert aus der Regeneration der beiden vernetzten Anthracengruppen in der Polymermatrix. Aus Abbildung 4.7 geht hervor, dass es nach der Belichtung nicht zur vollständigen Regeneration aller gebildeten Dimere kommt.

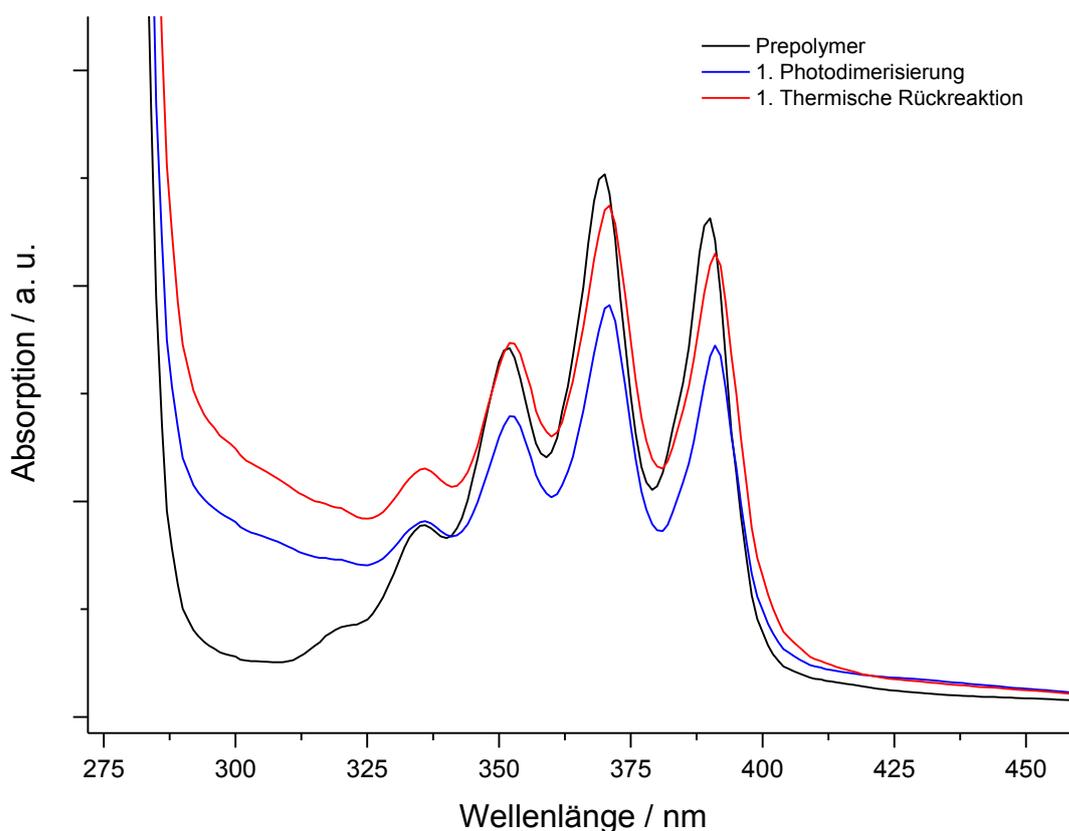


Abbildung 4.7: UV/Vis-Absorptionsspektren des Prepolymers nach der ersten Photodimerisierung und der ersten thermischen Spaltung für das Epoxidharz mit 5 Gew.-% Epoxy-1.

Die Reversibilität wurde in weiterer Folge über mehreren Zyklen (Belichtung mit darauffolgendem Tempersschritt) bestimmt. Die Untersuchungen haben ergeben, dass sich innerhalb der ersten zwei Zyklen die Reversibilität der Vernetzungs- und Spaltungsreaktion verringert, nach dem dritten Zyklus bleibt diese stabil (siehe Abbildung 4.8).

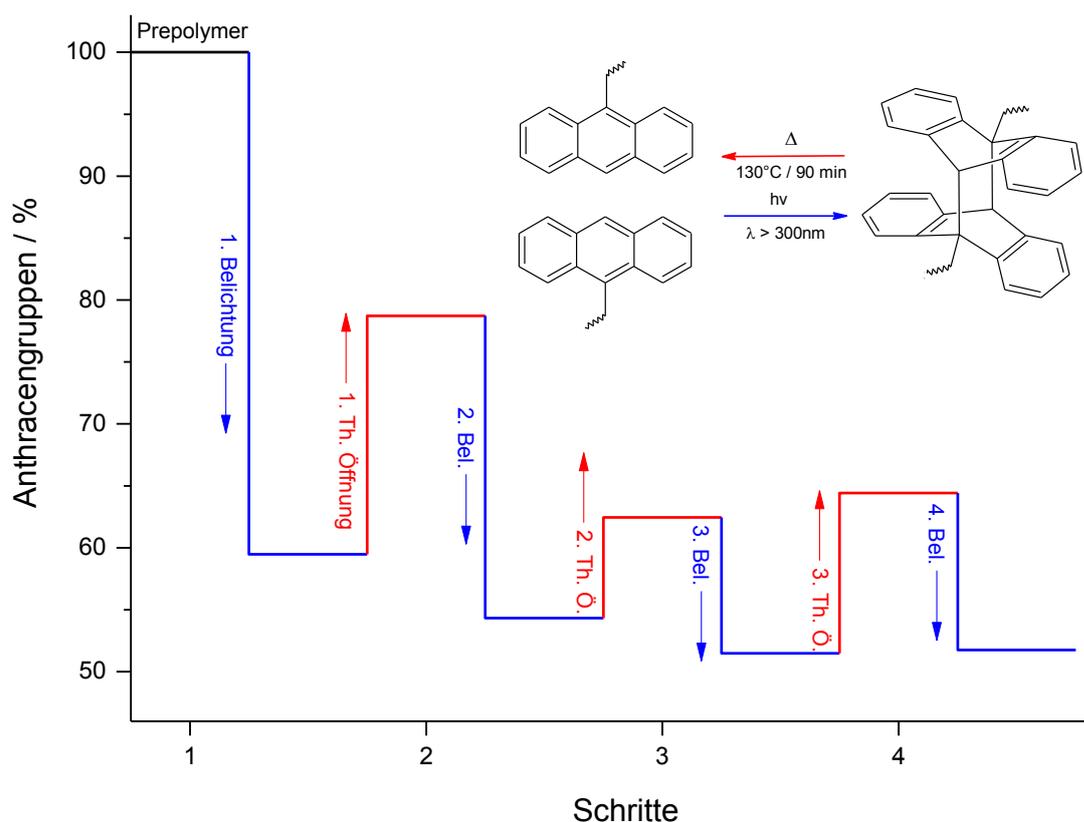


Abbildung 4.8: Quantitative Auswertung der Absorptionsbanden der UV/Vis Messungen bei der Photodimerisierung und thermischen Spaltung von Anthracenen im funktionalen Epoxidharz mit 5 Gew.-% Epoxy-1 über 4 Zyklen.

4.1.4 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von reversibel vernetzten Epoxidharzen mit Anthracengruppen

Neben der Charakterisierung der photochemischen Änderungen in den Harzmischungen durch FTIR- und UV/Vis-Spektroskopie, wurden auch die thermisch-mechanischen Veränderungen durch DMA Messungen überprüft. Hierfür wurden Proben mit einem rechteckigen Querschnitt und einer Dicke von ca. 2 mm hergestellt. In Tabelle 4.2 sind die Werte für die Harzmischungen mit unterschiedlichen Epoxy-1-Konzentrationen aufgelistet.

Da die Probengeometrien der hergestellten Probeschalen voneinander abweichen, kommt es zu einer höheren Standardabweichung von 400 MPa. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Speichermodul des Prepolymers mit zunehmendem Epoxy-1 Gehalt steigt. Ein Grund für dieses Materialverhalten könnte an den aromatischen Ringen der Anthraceneinheiten liegen, die zu einer Erhöhung der Steifigkeit führen.

Harzmischungen mit Epoxy-1-Konzentrationen von 10 Gew.-% und führten nach der Härtung zu Proben, die aufgrund ihres ausgeprägtem spröden Verhaltens nicht entformbar und messbar waren. Für die Auswertung wurde pro Messserie aus drei Messungen der Mittelwert berechnet.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der DMA Messungen für das Harz mit Epoxy-1.

Speicher- modul/MPa \ Harz	1 Gew.-% Epoxy-1	2 Gew.-% Epoxy-1	5 Gew.-% Epoxy-1	10 Gew.-% Epoxy-1
Prepolymer	2240 ± 400	2260 ± 400	3045 ± 400	2975 ± 400
1. UV-Belichtung	2615 ± 400	2410 ± 400	3830 ± 400	3155 ± 400
1. thermische Spaltung	2035 ± 400	2050 ± 400	2140 ± 400	2350 ± 400
2. UV-Belichtung	2490 ± 400	2530 ± 400	2420 ± 400	3550 ± 400

Durch UV-Belichtung ($\lambda > 300$ nm) des Prepolymers unter N_2 -Atmosphäre konnte eine Erhöhung des Speichermoduls beobachtet werden. Dies war auf die Photodimerisierung der Anthracengruppen zurückzuführen. Eine anschließende thermische Behandlung der DMA Proben bei 130 °C für 90 min führte zur thermisch-induzierten Spaltung der Dimere und zu einer signifikanten Verringerung des Moduls. Die Ergebnisse der DMA Messungen bestätigen die Reversibilität der Dimerisierungsreaktion des Prepolymers (Abbildung 4.9), wodurch es zu einem erneuten Anstieg des Speichermoduls bei zweiter UV-Belichtung kommt.

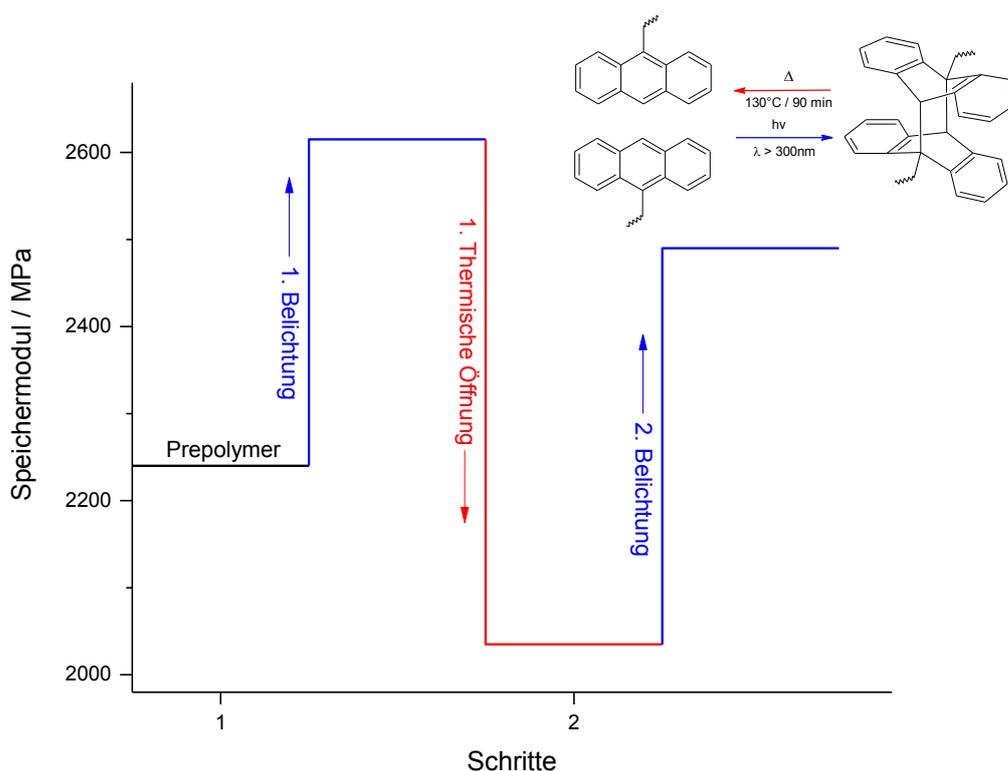
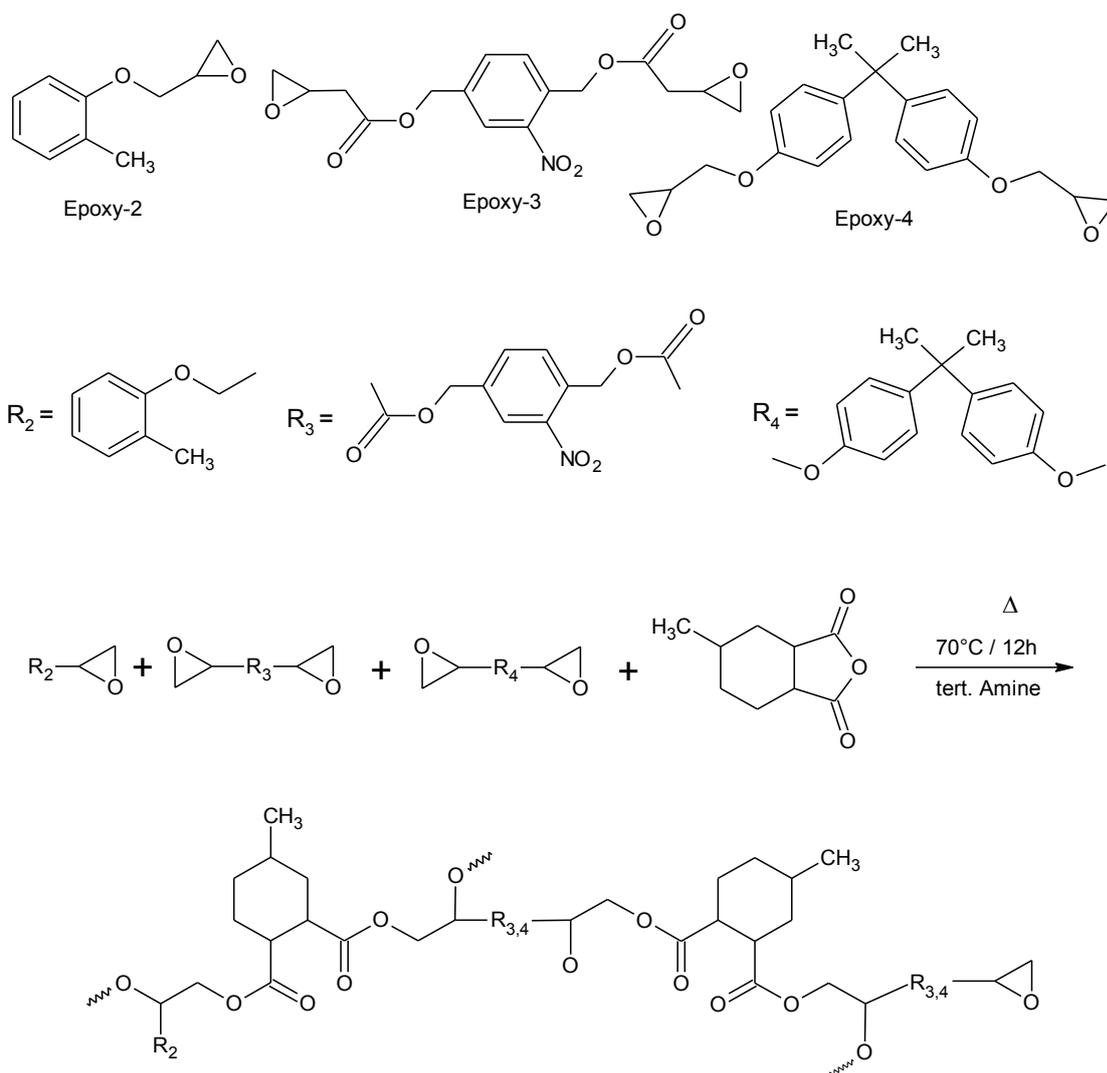


Abbildung 4.9: Speichermodul eines Epoxidharzes enthaltend 1 Gew.-% Epoxy-1 nach einer Photodimerisierung, einer thermische Spaltung der Photodimere und einer zweiten Photodimerisierung.

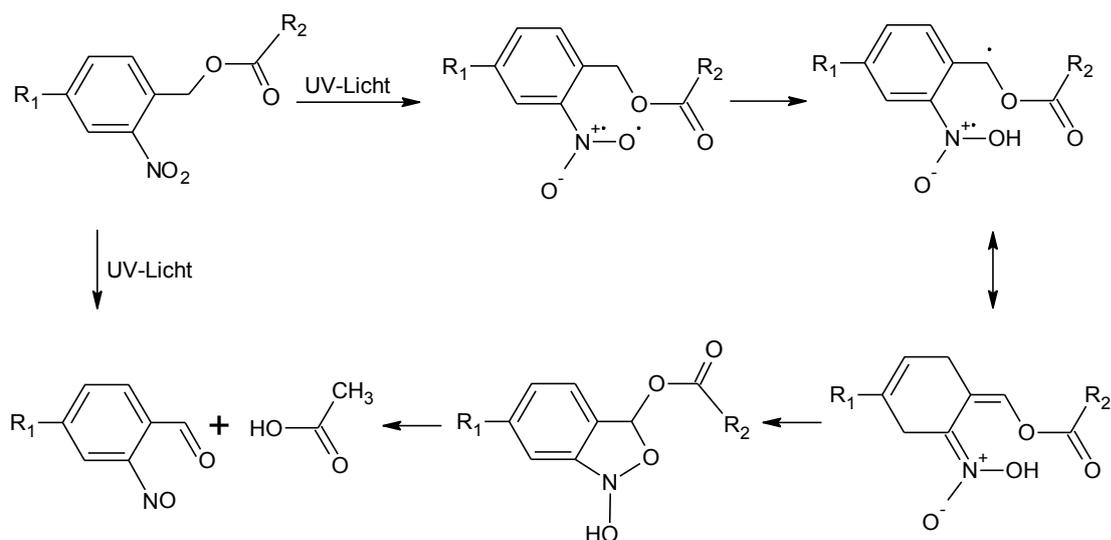
4.2 Epoxidharz mit kontrolliert spaltbaren kovalenten Bindungen

Durch den Einsatz von bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivaten können epoxidbasierende Duomere mit photospaltbaren Vernetzungsstellen hergestellt werden. In Schema 4.3 ist die einstufige Vernetzungsreaktion der Epoxidmonomere dargestellt. Es wurde ein Duomer durch eine thermisch-induzierte, ringöffnende Reaktion zwischen den mono- und bifunktionellen Epoxiden und dem Anhydridhärter erhalten. Die Zugabe eines tertiären Amins führte zu einer beschleunigten Reaktionsrate und zu einer Verringerung der Reaktionstemperatur von 140°C auf 70°C .



Schema 4.3: Reaktionsverlauf der Härtung von Epoxidharzen mit funktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivaten (Epoxy-3).

Nach der Vernetzung wurden die *o*-Nitrobenzylestergruppen in der Epoxidmatrix durch UV-Belichtung in Carbonsäuregruppen und *o*-Nitrosobenzaldehyd gespalten. Dieser Vorgang kann nur einmalig durchgeführt werden und ist nicht reversibel, wie der Reaktionsverlauf in Schema 4.4 zeigt.



Schema 4.4: Reaktionsverlauf der UV-Spaltung des *o*-Nitrobenzylesterderivates (Epoxy-3) in der Epoxidharzmatrix.

4.2.1 Charakterisierung des funktionellen Duromers

In dieser Arbeit wurde (2-Nitrobenzen-1,4-diyl)dimethandiyl bis(oxiran-2-ylacetat) (Epoxy-3) als photoreaktives Epoxidmonomer verwendet, welches über eine zweistufige Synthese durch Steglich Veresterung und eine nachfolgende Prilezhaev Reaktion hergestellt wurde. Die Ausbeute von Epoxy-3 betrug 50 % und $^1\text{H-NMR}$ und FTIR-Spektroskopie entsprechen den Werten in der Literatur.

Der Harzmischung wurde neben dem photoreaktiven Epoxy-3 ein weiteres Epoxid mit geringerer Viskosität beigelegt. Der Glycidyl 2-methylphenyl ether (Epoxy-2) senkt den T_g , wodurch während der UV-Belichtung eine höhere Molekülbeweglichkeit gegeben ist. Die Auswertung der DSC Messungen war schwierig durchzuführen, da die Glasübergangstemperaturen nur schwach zu erkennen sind. Der T_g konnte nur für die Harzmischung mit 10 Mol-% Epoxy-3 zu $37,5^\circ\text{C}$ ermittelt werden.

Die Vernetzungskinetik der thermisch-induzierten Reaktion der beiden Epoxidmonomere mit dem Härter (Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid) und dem Beschleuniger (N,N-Dimethylbenzylamin) wurde mit FTIR-Spektroskopie verfolgt. Die $\text{C}=\text{O}$ Absorptionsbanden des Anhydrids (1860 und 1778 cm^{-1}) und des gebildeten Esters (1740 cm^{-1}) sind ident mit jenen von Abschnitt 4.1.1. Der Absorptionspeak der Epoxidgruppe liegt bei 900 cm^{-1} und die Auswertung erfolgte wie im Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Der Verlauf der Anhydridhärtung ist ver-

gleichbar den reversibel vernetzbaren Harzmischungen, die im vorigen Kapitel beschrieben wurden.

4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der UV-Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterbindungen im Duromer

Die mit UV-Licht initiierte Spaltung in dünnen photoreaktiven Duromerschichten wurde durch FTIR-Spektroskopie analysiert. Durch die UV-Belichtung (250 - 450 nm) kommt es zur Spaltung des Esters in ortho-Stellung zur Nitrogruppe. Die *o*-Nitrobenzylestergruppen im duromeren Netzwerk wurden in Carbonsäuregruppen und dem zugehörigen *o*-Nitrosobenzaldehyd gespalten. Für die Auswertung wurde die Abnahme des NO_2 -Peaks bei 1537 cm^{-1} mit zunehmender Belichtungsdosis im IR-Spektrum analysiert und ausgewertet. In Abbildung 4.10 ist das Spektrum des unbelichteten und des belichteten Epoxidharzes abgebildet. Die Nitrobande ist nach einer Belichtungsdosis von 100 Jcm^{-2} vollständig verschwunden.

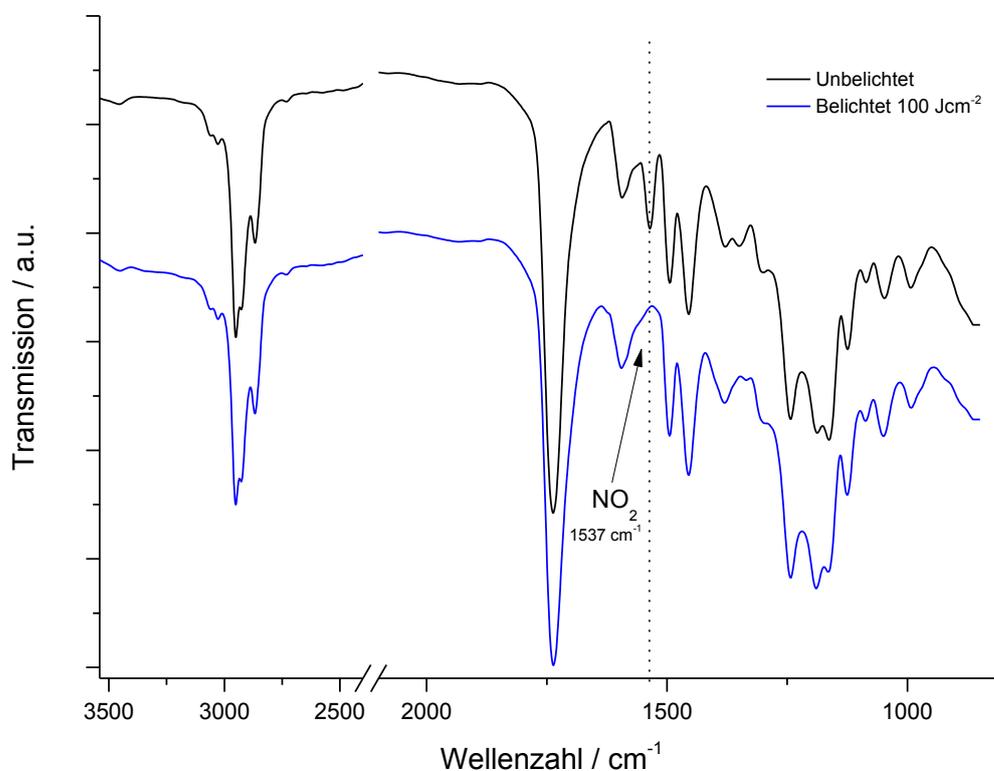


Abbildung 4.10: Transmissionsspektrum der UV-Spaltung der *o*-Nitrobenzylestergruppen im funktionellen Duromer mit 10 Mol% Epoxy-3.

Der Verlauf der NO_2 -Peak Abnahme mit zunehmender Belichtungsdosis ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Nach einer Belichtungsdosis von 10 Jcm^{-2} ist die

Absorptionsbande des NO_2 -Peaks auf 20 % gesunken und nach 40 Jcm^{-2} ist nahezu kein Signal detektierbar. Aufgrund dieser Ergebnisse verlief die Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterderivate bei geringem Energieeintrag und unter hohen Reaktionsgeschwindigkeiten.

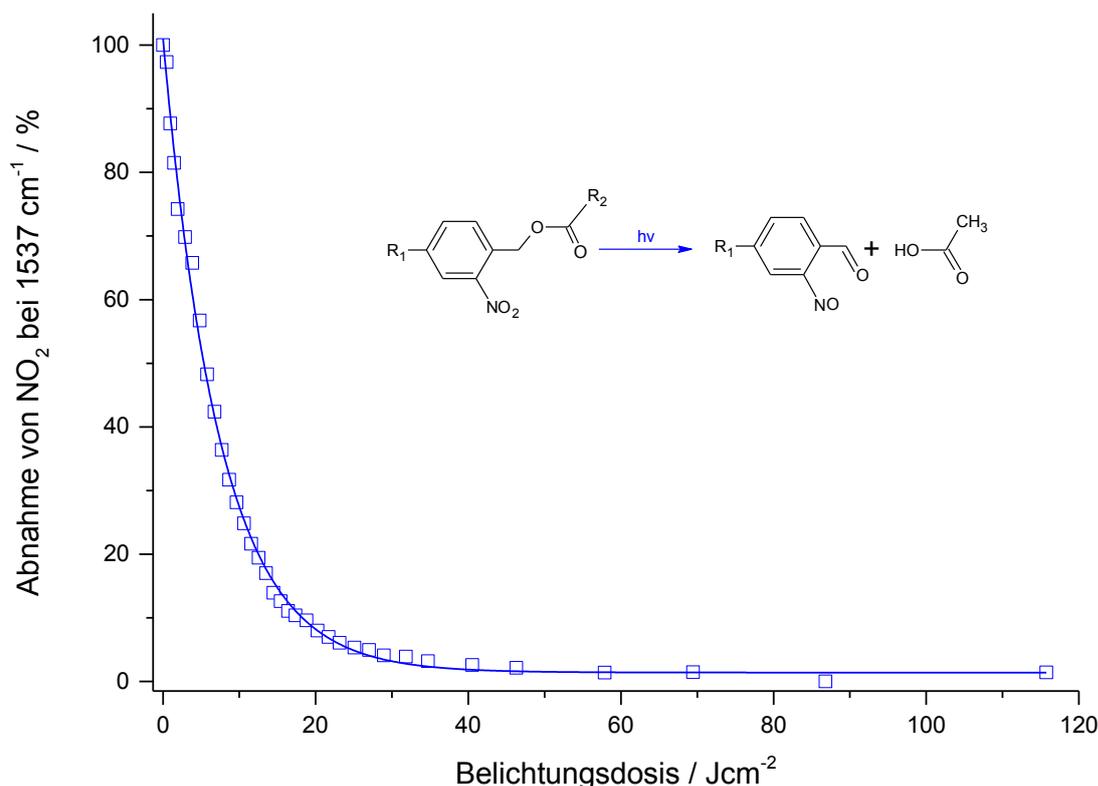


Abbildung 4.11: Reaktionskinetik der Abnahme des NO_2 -Peaks bei UV-Belichtung des Epoxidharzes mit 10 Mol% Epoxy-3.

4.2.3 Mechanische Charakterisierung der funktionelle Duromere – Einfluss der kontrollierten Bindungsspaltung

Neben der Charakterisierung der photochemischen Änderungen in den funktionellen Duromeren wurden die mechanischen Eigenschaften vor und nach der kontrollierten Spaltung der kovalenten Netzwerkstellen mittels DMA Messungen überprüft. Dafür wurden Probekörper mit einem rechteckigen Prüfungsquerschnitt und einer Dicke von 2 mm verwendet. Die Ergebnisse der Messungen des Harzes mit unterschiedlichen Epoxy-3 Konzentrationen sind in Tabelle 4.3 gezeigt. Aus den Ergebnissen der DMA Messungen ist zu sehen, dass der Biege E-Modul mit zunehmender Epoxy-3-Konzentration steigt. Dies kann auf das dichtere Netzwerk zurückgeführt werden, dass bei Einsatz von höheren Konzentrationen

nen an bifunktionellen Vernetzern gebildet wird. Damit verbunden sinkt die Kettenbeweglichkeit, wodurch ein höherer Anstieg des Biege E-Moduls bei höheren Epoxy-3-Konzentrationen beobachtet werden kann.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der DMA Messungen von funktionellen Harzmischungen mit unterschiedlichen Epoxy-3-Konzentrationen.

Speicher- modul/MPa	Harz	5 Mol-% Epoxy-3	10 Mol-% Epoxy-3	20 Mol-% Epoxy-3
Duromer vor Belichtung		3200 ± 400	3230 ± 400	3415 ± 400
Duromer nach Belichtung		1840 ± 400	2050 ± 400	3015 ± 400

In Abbildung 4.12 sind die DMA Messungen von drei unterschiedlichen Epoxy-3 Konzentrationen gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich die erfolgreiche Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterbindungen in der duromeren Matrix durch die deutliche Abnahme des Moduls während der Messung mit In-line UV-Belichtung. Nach einer Belichtungs-dosis von 10 Jcm⁻² ist der Speichermodul auf 70 - 80 % des Anfangswertes abgefallen. Nach einer Belichtungs-dosis von ca. 60 Jcm⁻² für alle Epoxy-3-Konzentrationen erreichte der Modul ein Plateau, welches auf einen vollständigen Umsatz der Spaltungsreaktion hinweist. Diese Dosis für den vollständigen Umsatz konnte auch in den FTIR-Messungen beobachtet werden.

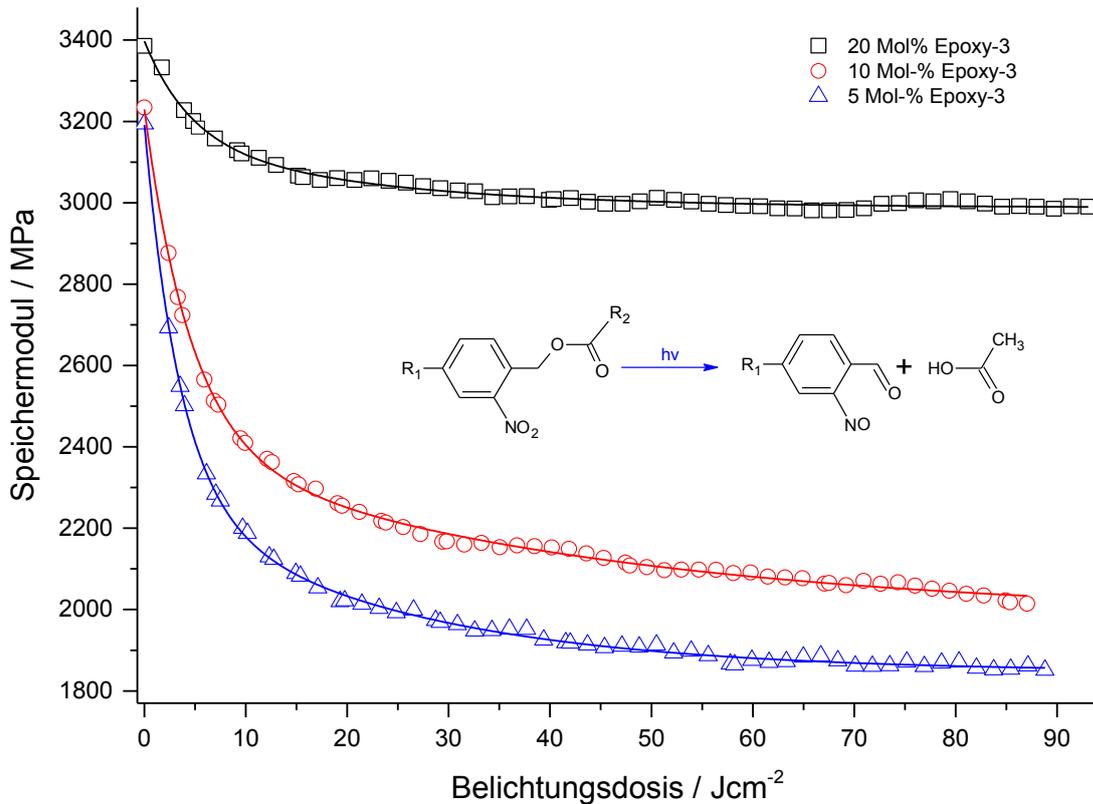
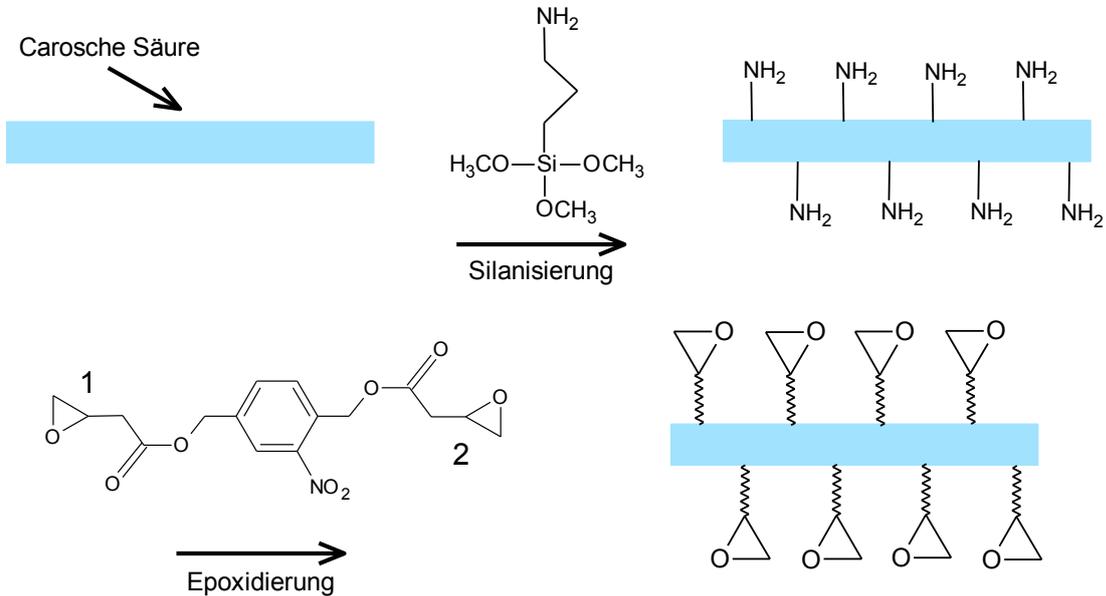


Abbildung 4.12: Reaktionskinetik der Abnahme des Biege E-Moduls bei UV-Belichtung der duromeren Netzwerke mit unterschiedlichen Epoxy-3-Konzentrationen.

4.3 Immobilisierung von *o*-Nitrobenzylestergruppen an Glasoberflächen

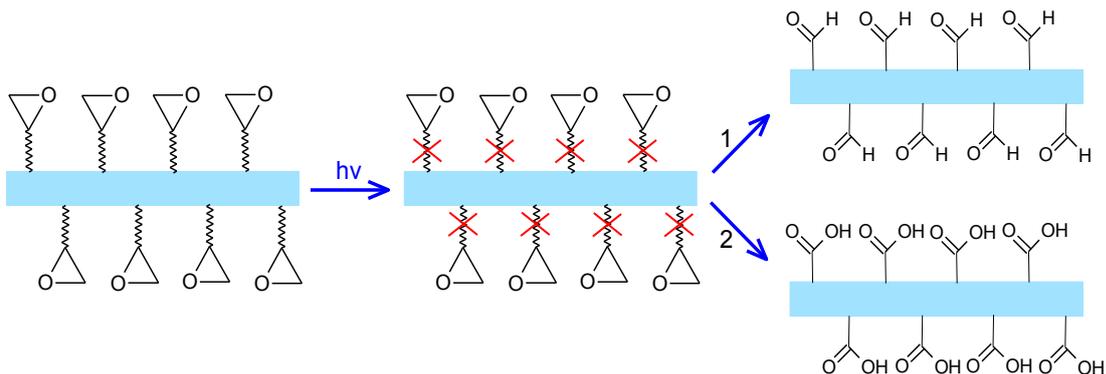
Durch die kovalente Bindung von difunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivaten an die Oberfläche von Glasfasern wurden im ersten Schritt verbesserte Haftungseigenschaften bzw. eine kovalente Bindung zwischen Matrix und Faser erzielt. Im zweiten Schritt wurde die Grenzfläche kontrolliert durch eine UV-Belichtung gespalten. In Schema 4.5 sind die einzelnen Schritte der Modifizierung von Glasoberflächen vom Reinigen mit Caroscher Säure, über die Silanisierung, bis hin zur Immobilisierung von Epoxy-3 dargestellt. Im ersten Schritt werden alle organischen Verunreinigungen auf der Glasoberfläche durch Carosche Säure entfernt, welche eine Modifizierung beeinträchtigen könnten. Die gereinigte Glasoberfläche wurde mit 3-Aminopropyl-trimethoxysilan modifiziert, wodurch freistehende Aminogruppen generiert werden. Die freien Aminogruppen auf der Glasoberfläche dienen als Ankergruppen für das bifunktionelle *o*-Nitrobenzylesterderivat und reagieren mit einer Epoxidgruppe. Die andere Epoxidgruppe dient nun in

weiterer Folge als Kopplungspartner zur kovalenten Anbindung an eine Epoxidmatrix.



Schema 4.5: Schematische Darstellung der Herstellung der modifizierten Glasoberfläche mit Carosche-Säurereinigung, Silanisierung und Immobilisierung von Epoxy-3.

Der schematische Vorgang der UV-Spaltung von Epoxy-3, das kovalent an der Glasoberfläche gebunden ist, ist in Schema 4.6 dargestellt. Nach der UV-Spaltung verbleiben freie Aldehydgruppen (1) bzw. Carbonsäuregruppen (2) an der Glasoberfläche, je nachdem welche Epoxidgruppe mit dem Amin reagiert.



Schema 4.6: Schematische Darstellung der UV-Spaltung der modifizierten Glasoberfläche in verbleibende Aldehyd- und Carbonsäuregruppen.

4.3.1 Kontaktwinkelmessungen der modifizierten Glasoberflächen

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an der modifizierten Glasoberfläche sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Die gereinigte Glasoberfläche zeigte bei der

Messung mit Wasser den geringsten Kontaktwinkel auf. Nach dem Silanisieren stieg der Kontaktwinkel an, was auf eine erfolgreiche Ankopplung des Silans rückschließen lässt. Durch die Immobilisierung des Epoxy-3 kommt es zum weiteren Ansteigen des Kontaktwinkels und die Oberfläche zeigte ein stärkeres hydrophobes Verhalten. Diese Messungen zeigen die erfolgreiche Durchführung der Reaktionen. Die Polarität der Glasoberfläche hat vom Reinigen mit Caroscher Säure bis hin zur Immobilisierung mit Epoxy-3 abgenommen. Die Ergebnisse stimmen mit den Literaturwerten der Silanisierung (62°) [59] überein.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der Glasoberfläche.

Glasoberfläche	Carosche Säure gereinigt	Silanisiert	Epoxidiert
Kontaktwinkel/ $^\circ$			
$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$	$43,5 \pm 2,9$	$58,0 \pm 3,4$	$96,7 \pm 1,8$
Θ_{DIM}	$50,8 \pm 2,6$	$40,5 \pm 2,2$	$68,5 \pm 3,9$

4.3.2 Zeta-Potentialmessungen der modifizierten Glasoberflächen

Die Modifizierung der Glasoberfläche wurde mit ζ -Potentialmessungen überprüft und die Auswertung wurde über den isoelektrischen Punkt (IEP) durchgeführt. Am IEP sind die positiven und negativen Ladungen im Gleichgewicht und das ζ -Potential hat den Wert 0 mV. In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse der ζ -Potentialmessungen der Einzelschritte der Glasplattenmodifizierung zu sehen. Durch die Ankopplung des funktionellen Silans werden freie Aminogruppen an der Oberfläche generiert, wodurch der IEP im basischen Bereich bei einem pH-Wert von 9 liegt. Die nachfolgende Epoxidierung führte zu endständigen Epoxidgruppen und zu einem Verschieben des IEP zu geringerem pH-Wert von 8,4.

Durch die UV-Belichtung mit einer Belichtungsdosis von 174 Jcm^{-2} kommt es zum Abspalten der Epoxidgruppe und an der Oberfläche freistehende Carbonsäuregruppen wurden generiert. Diese führen zu einem weiteren Verschieben des IEP in Richtung des sauren Bereichs, wodurch der IEP 7,7 beträgt.

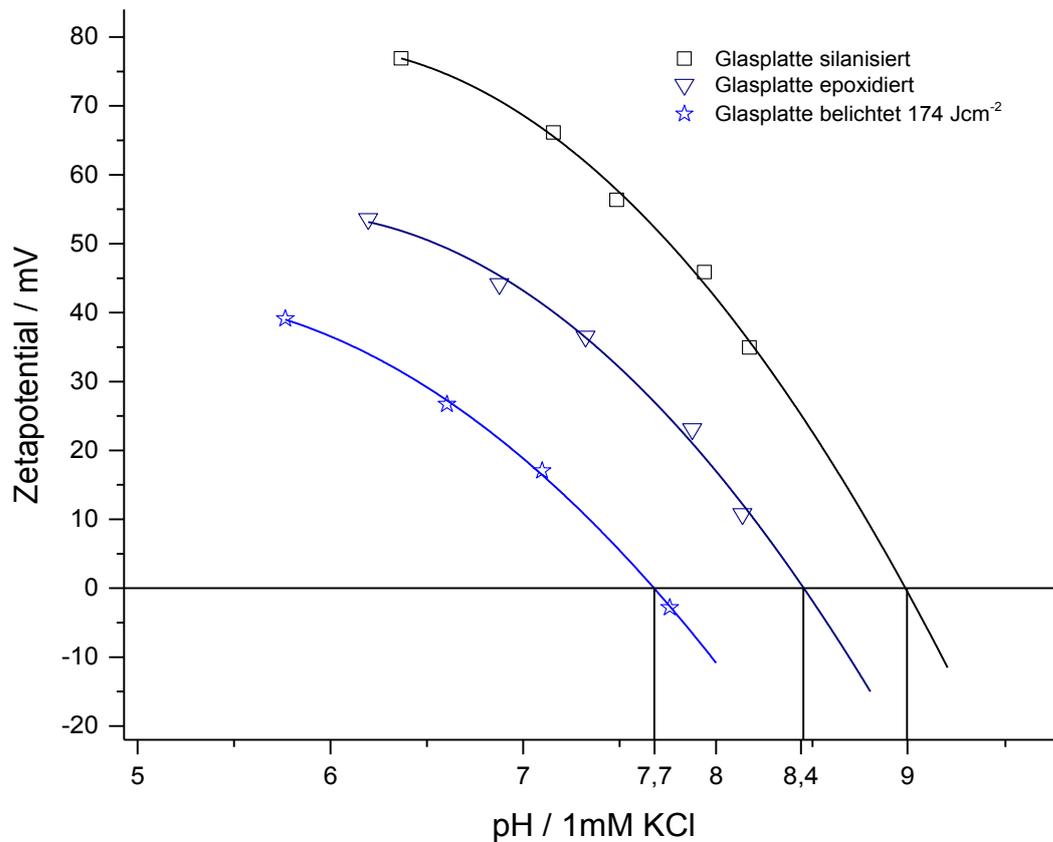


Abbildung 4.13: ζ -Potentialmessungen der silanisierten, epoxidierten und belichteten Glasplattenoberfläche.

Der Umsatz der UV-Spaltungsreaktion auf der Glasoberfläche wurde mit verschiedenen Belichtungs Dosen untersucht. In Abbildung 4.14 ist zu sehen, dass der isoelektrischen Punkt mit zunehmender Belichtungs Dosis in den sauren Bereich verschoben wird. Nach einer Belichtungs Dosis von 58 Jcm^{-2} beträgt der pH-Wert des IEP 6,9 und nach 116 Jcm^{-2} 4,7. Wird die Belichtungs Dosis weiter gesteigert, kommt es zu keiner signifikanten Veränderung des pH-Wertes mehr, wodurch eine Belichtungs Dosis von 116 Jcm^{-2} zu einer nahezu vollständigen Spaltung der UV-Licht sensitiven Gruppen an der Oberfläche führte.

Der pH-Wert für die Epoxidierung ist mit 8,3 und 8,4 annähernd gleichbleibend (vergleiche Abbildung 4.13 und 4.14). Eine Belichtungs Dosis von 174 J/cm^2 zeigt jedoch einen deutlich unterschiedlichen IEP in beiden Messungen. Dies könnte auf eine inhomogene Epoxidierung der Glasoberfläche hindeuten. Unabhängig von den Werten des isoelektrischen Punktes zeigen beide Ergebnisse die erfolgreiche Modifizierung der Glasplattenoberfläche.

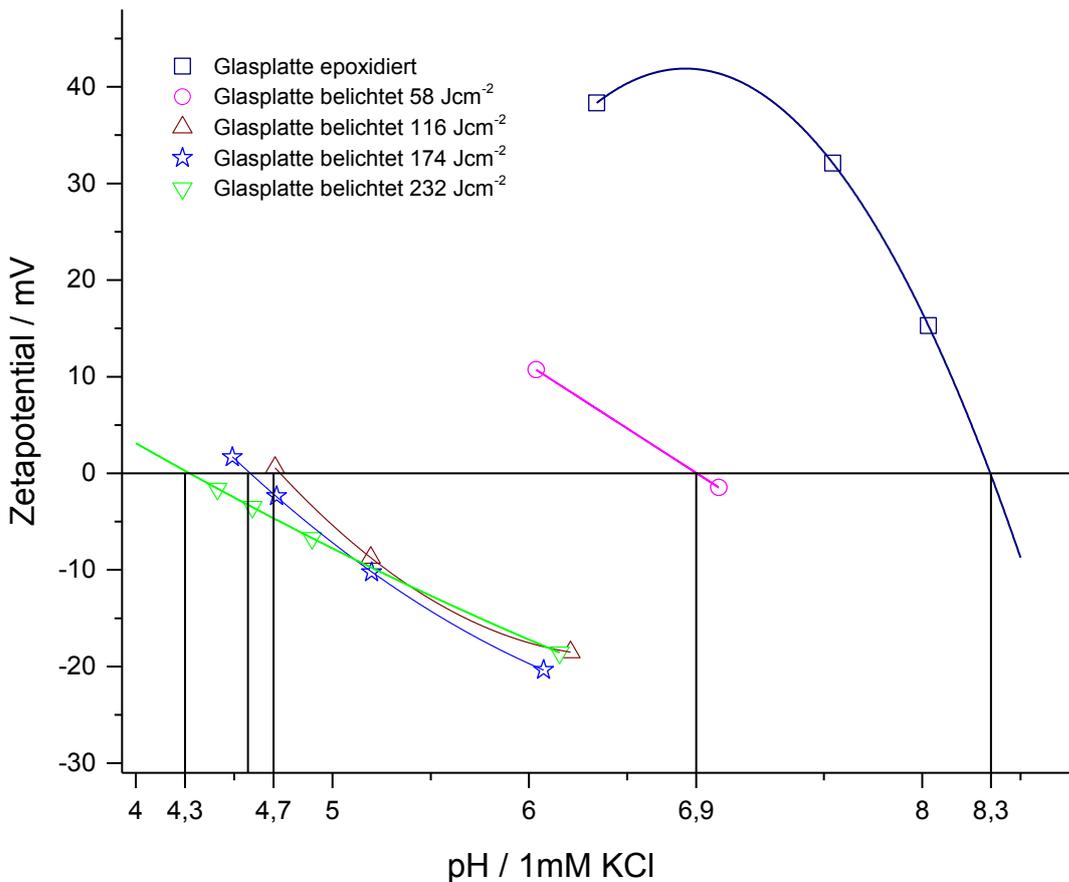


Abbildung 4.14: ζ -Potentialmessungen der modifizierten Glasoberflächen in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosiswerte.

4.3.3 ζ -Potential Messungen an modifizierten Glasfaseroberflächen

Nach der organischen Modifizierung der Oberfläche einer Glasplatte, die als Modellsubstanz zur Überprüfung der erfolgreichen Modifizierung diente, wurde die Modifizierung von Glasfasern vorgenommen. In Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der ζ -Potentialmessungen der verschiedenen Glasfaseroberflächen abgebildet. Für die Messungen wurden kommerziell erhältliche Glasfasern mit Schlichte verwendet, welche einen isoelektrischen Punkt von 3,5 haben. Damit eine Modifizierung durchgeführt werden kann, muss die Glasfaseroberfläche frei von organischen Verunreinigungen sein.

Nach der Reinigung mit der Caroschen Säure wird der IEP in den sauren Bereich verschoben und der pH-Wert beträgt 1,5. Die Silanisierung führt zu freien Aminogruppen an der Glasfaseroberfläche und der pH-Wert wird in den basischen Bereich zu 9,1 verschoben.

Im nächsten Modifizierungsschritt, der Epoxidierung, werden Epoxidgruppen an der Glasfaseroberfläche immobilisiert und der IEP wird in den saureren Bereich verschoben. Nach der Epoxidierung beträgt der pH-Wert am IEP 8,2. Durch die nachfolgende UV-Belichtung werden die Estergruppen gespalten und es entstehen Carbonsäuregruppen an der Glasoberfläche. Nach einer Belichtungs-dosis von 174 Jcm^{-2} liegt der IEP bei einem pH-Wert von 7,6.

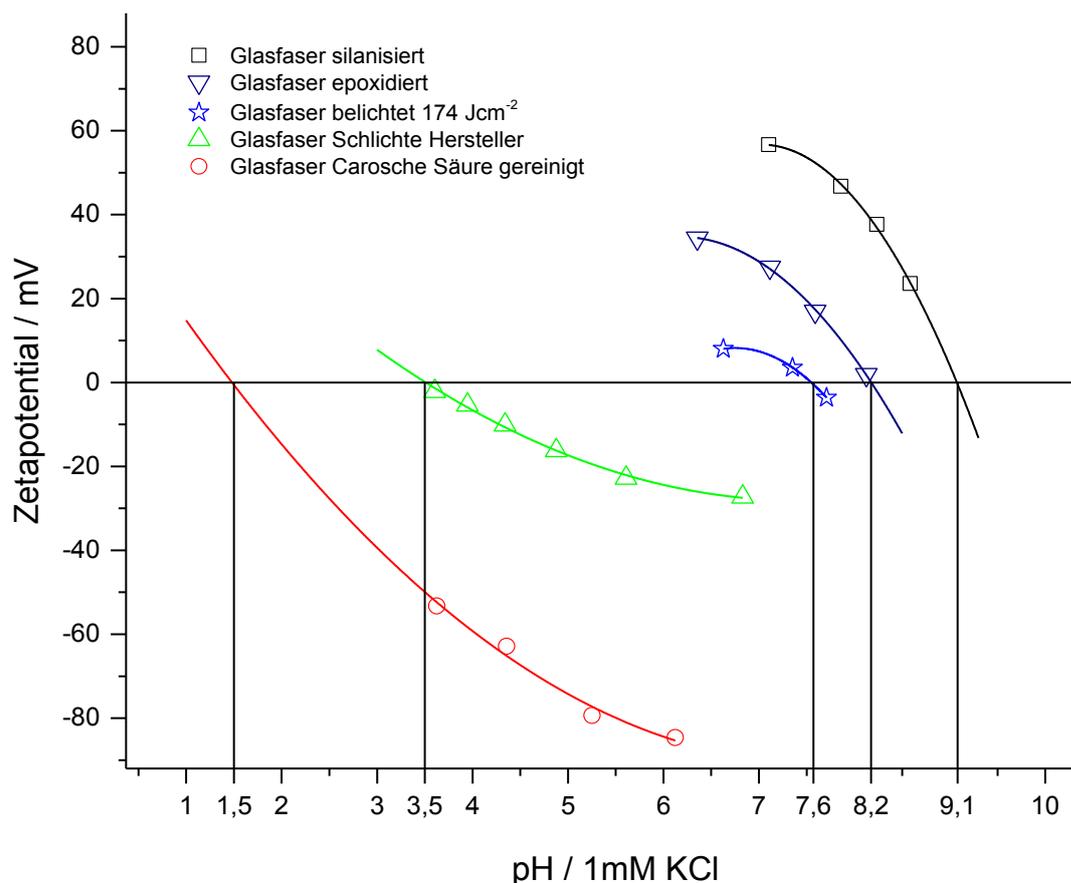


Abbildung 4.15: ζ -Potentialmessungen der Glasfasern mit Schlichte vom Hersteller, Carosche Säure gereinigt, silanisiert, epoxidiert und belichtet.

Die Ergebnisse der pH-Werte am isoelektrischen Punkt der Glasfasermodifizierung (silanisiert: 9,1; epoxidiert: 8,2; belichtet 174 Jcm^{-2} : 7,6) korrelieren mit den Ergebnissen der Glasplattenmodifizierung (silanisiert: 9; epoxidiert: 8,4; belichtet 174 Jcm^{-2} : 7,7) von Abbildung 4.13. Die ζ -Potentialmessungen zeigen deutlich die erfolgreiche Modifizierung der Glasfaser- und Glasplattenoberfläche und in weiterer Folge auch die erfolgreiche Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterbindungen.

4.4 Faserausziehversuche

Für die Auswertung der Faserausziehversuche wurde die maximale Ausziehungskraft aus dem Kraft-Weg Diagramm ermittelt. Die Einbettlänge l wurde durch ein Lichtmikroskop vermessen und die Spannung $\sigma = F / A$ konnte berechnet werden. Die Einbettfläche wurde mit $A = d_{\text{Glasfaser}} \cdot \pi \cdot l$ berechnet. Wenn es zum Bruch innerhalb der Matrix oder der Glasfaser kommt, findet das Risswachstum nicht entlang einer definierten Fläche statt und die Spannung kann nicht berechnet werden. Das Bruchverhalten wurde durch die Mikroskopbilder beurteilt und nur bei einem vollständigen Faserauszug konnten die Spannungswerte berechnet und verglichen werden.

4.4.1 UV-sensitive Epoxidharzmatrix

Die Harzmischung für die funktionelle und UV-spaltbare Epoxidmatrix wurde - wie unter Abschnitt 3.3.2 beschrieben - hergestellt und es wurden kommerziell erhältliche Glasfasern eingebettet. Beim Faserauszug ist es häufig zum Bruch innerhalb der Matrix gekommen. Aus diesem Grund war eine große Anzahl von Messungen notwendig, um korrekte Faserauszüge zu erhalten, die für die Auswertung herangezogen werden können. Die Auswertung wurde für die Mischung mit 10 Mol-% Epoxy-3 durchgeführt, da für die anderen Konzentrationen zu wenig korrekte Faserauszüge für eine ausreichende Beurteilung vorhanden waren.

In Abbildung 4.16 sind ein korrekter Faserauszug und ein Bruch der Harzmatrix dargestellt. Beim korrekten Faserauszug entwickelt sich der Riss entlang der Glasfaser und am Ende der Einbettung verbleibt ein kleiner Matrixtropfen. Im Gegensatz penetriert beim Matrixbruch der Riss willkürlich in die Duromermatrix und es verbleibt eine große Harzmenge auf der Glasfaser.

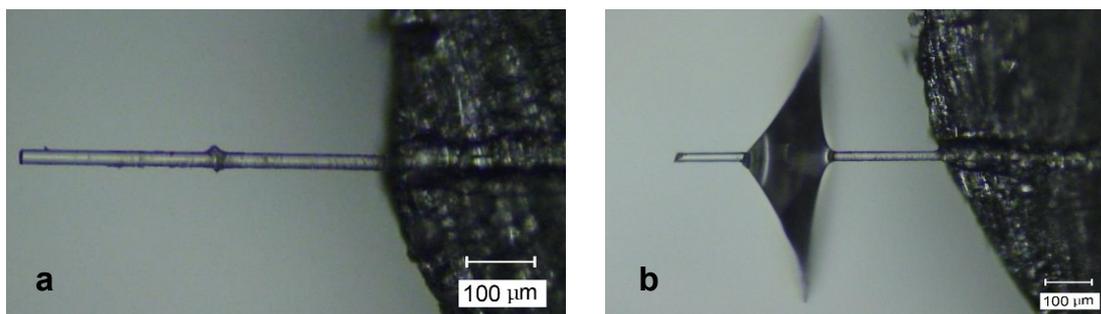


Abbildung 4.16: Mikroskopaufnahmen bei 10-facher Vergrößerung der ausgezogenen Glasfasern vom Epoxidharz mit 10 Mol-% Epoxy-3 vor UV-Belichtung bei a) korrektem Faserauszug und b) Bruch der Harzmatrix.

Die eingebettete Glasfaser in der Harzmatrix wurde mit einer Dosis von 174 Jcm^{-2} belichtet, um die während dem Auszug maximal auftretende Spannung, durch die Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterbindungen in der Matrix signifikant zu verringern. Der chemische Mechanismus der Spaltung der UV-sensitiven Gruppen in der Harzmatrix ist in Schema 4.4 dargestellt. In Abbildung 4.17 ist der Matrixbruch eines Faserauszugs einer unbelichteten und einer UV-belichteten Probe zu sehen. Nach der Belichtung kommt es zur Vergilbung der Matrix durch den Abbau der UV-reaktiven Gruppen im Duromer.

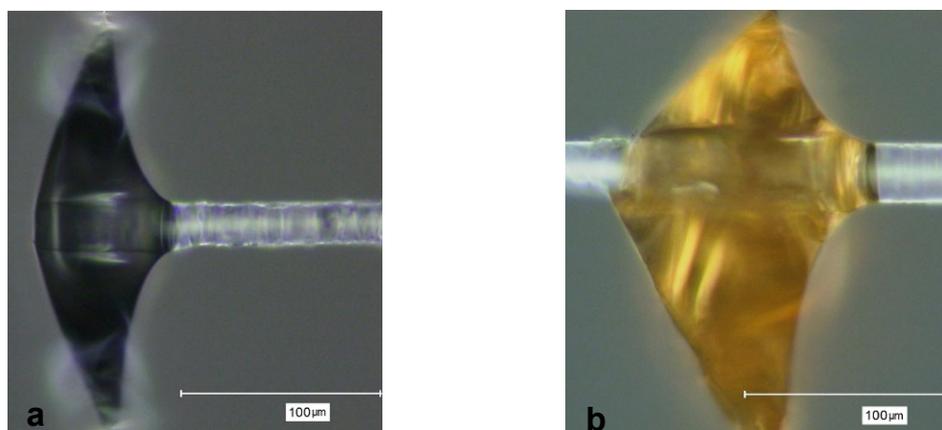


Abbildung 4.17: Mikroskopaufnahmen bei 50-facher Vergrößerung der ausgezogenen Glasfasern vom Epoxidharz mit 10 Mol-% Epoxy-3 bei Matrixbruch a) vor UV-Belichtung und b) nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm^{-2} .

Das Diagramm von einem Faserauszug aus einer unbelichteten und einer belichteten Harzmatrix ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Am Beginn des Faserauszugs kommt es mit zunehmendem Auszugsweg zum Ansteigen der Auszugskraft bis zu einem Maximum. Beim Faserauszug aus einer unbelichteten Harzmatrix ist die maximale Abzugskraft höher als bei einem Faserauszug aus einer belichteten Harzmatrix. Durch die UV-induzierte Spaltung der Epoxidharzmatrix ist die

maximale Auszugskraft bei der belichteten Probe geringer. Nach dem Maximum fällt der Kraftverlauf schlagartig um mehrere 100 mN ab und es kommt zum Bruch zwischen dem Interface von Glasfaser und Matrix.

Der Auszugsweg nach Erreichen der maximalen Auszugskraft ist bei der unbelichteten Probe größer als bei der belichteten Probe. Bei der unbelichteten Probe ist dieser Weg ca. 10 μm und bei der belichteten Probe ca. 5 μm . Die Belichtung führte zum Abbau der Duromermatrix und in weiterer Folge zur Versprödung mit geringerem Auszugsweg und -kraft. Vor der Belichtung waren die Materialeigenschaften deutlich zäher durch den höheren Auszugsweg und der größeren maximalen Auszugskraft. Im weiteren Auszugsverlauf kommt es nach dem Abfall zu kleinen Kräften, welche durch die Reibung nach der Trennung der Glasfaser von der Matrix während dem Auszug entstehen.

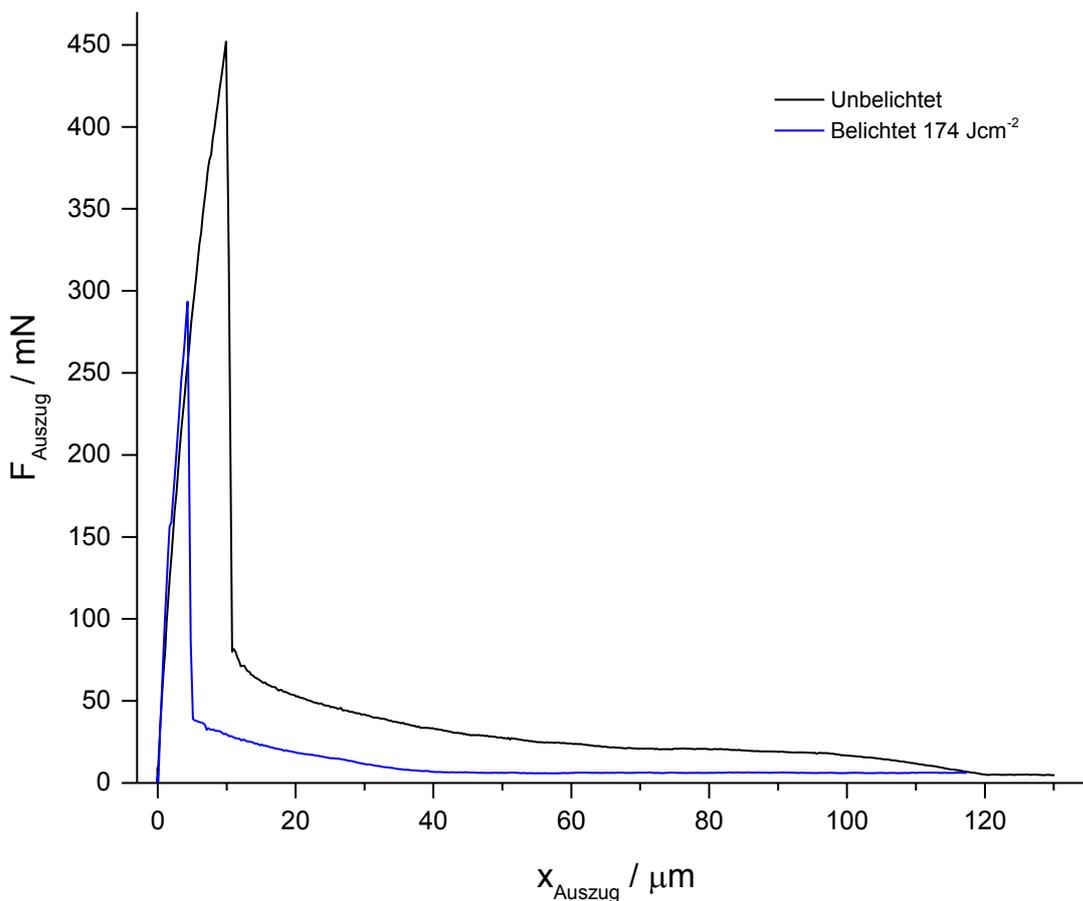


Abbildung 4.18: Faserauszugsdiagramm von einer modifizierten Epoxidharzprobe vor und nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm⁻².

Durch die verschiedenen Einbettlängen kann die maximale Auszugskraft nicht für die Auswertung verwendet werden. Deswegen erfolgte die Auswertung der Unterschiede zwischen unbelichteter und belichteter Probe anhand der maximalen

Auszugspannung. Für jede Messserie wurden mindestens 8 Einzelmessungen durchgeführt und der Mittelwert berechnet.

In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Faserauszugmessungen zusammengefasst. Nach der UV-Belichtung kommt es zu einer deutlichen Verringerung der maximalen Auszugspannung von 6 MPa. Diese Ergebnisse zeigen die erfolgreiche UV-Spaltung der photoreaktiven Netzwerkstellen in der Duromermatrix und die Veränderung der Materialeigenschaften im Bulk.

Tabelle 4.5: Maximale Auszugspannung des modifizierten Epoxidharzes vor und nach einer UV-Belichtung.

Probe	Unbelichtet	Belichtet (174 Jcm ⁻²)
Auszugspannung		
$\sigma_{\text{max. Auszug}}/\text{MPa}$	$16,77 \pm 3,8$	$10,49 \pm 3,6$

4.4.2 Glasfaser mit UV-reaktiver Oberfläche

Die Herstellung von Glasfasern mit immobilisierten *o*-Nitrobenzylesterverbindungen auf der Glasoberfläche wurde wie unter Abschnitt 3.6 durchgeführt. Die Einbettung der Glasfaser erfolgte in einer Mischung aus 50 Gew.-% Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) und 50 Gew.-% Hexahydro-4-methyl Phthalsäureanhydrid. Während der Härtung stehen die an der Glasoberfläche kovalent gebundenen Epoxidgruppen zur Reaktion mit der Matrix zur Verfügung.

Durch UV-Belichtung wird die kovalente Verbindung zwischen Matrix und Glasfaser gelöst. In Abbildung 4.19 sind Mikroskopaufnahmen des Faserauszugs einer unbelichteten und belichteten Probe abgebildet. Die Harzmatrix ist in dieser Messreihe nicht photoreaktiv und es kommt zu keiner Gelbfärbung des Duromers nach UV-Belichtung. Der Matrixbruch tritt seltener auf, als beim funktionellen Epoxidsystem.

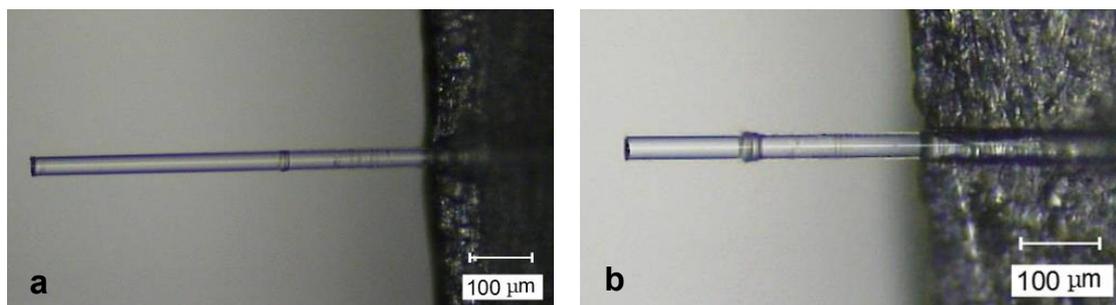


Abbildung 4.19: Mikroskopaufnahmen bei 10-facher Vergrößerung der ausgezogenen modifizierten Glasfasern vom Epoxidharz mit DG EBA a) vor und b) nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm^{-2} .

In Abbildung 4.20 ist das Faserauszugdiagramm einer unbelichteten und einer belichteten Probe dargestellt. Nach der UV-Belichtung kommt es zum Ansteigen der maximalen Auszugskraft und 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 durch auftretende Nebenreaktionen zu höheren Auszugskräften führten.

Der maximale Kraftabfall startet bei der unbelichteten Probe nach $7 \mu\text{m}$ und bei der belichteten nach $21 \mu\text{m}$. Die Verdreifachung des Weges nach der maximalen Auszugskraft zeigt die zäheren Materialeigenschaften der belichteten Probe. Diese Ergebnisse liefern einen gegenläufigen Effekt gegenüber der modifizierten Epoxidmatrix.

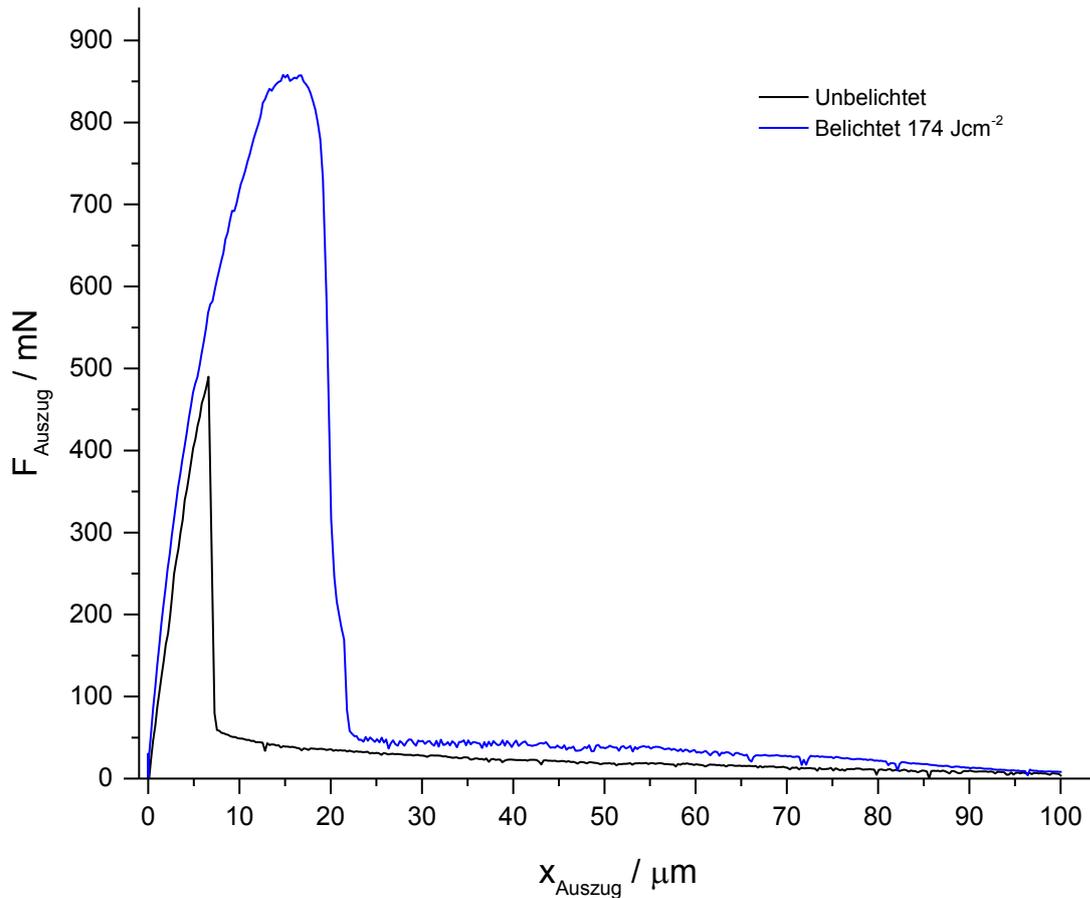


Abbildung 4.20: Faserauszugdiagramm von der modifizierten Glasfaser vor und nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm^{-2} .

Die Werte der maximalen Auszugsspannung für die modifizierten Glasfasern vor und nach der UV-Belichtung sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Für jede Messserie wurden mindestens 5 Einzelmessungen durchgeführt und der Mittelwert berechnet. Die maximale Auszugsspannung ist bei der unbelichteten Probe um 20 MPa geringer, als bei der belichteten Probe. Die Messergebnisse der unbelichteten Probe zeigen größere Schwankungen mit einer Standardabweichung von 8,8 MPa.

Tabelle 4.6: Maximale Auszugsspannung der modifizierten Glasfaser für vor und nach einer UV-Belichtung

Probe	Unbelichtet	Belichtet (174 Jcm^{-2})
Auszugsspannung		
$\sigma_{\text{max. Auszug}}/\text{MPa}$	$26,77 \pm 8,8$	$46,81 \pm 1,5$

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Masterarbeit wurden unterschiedliche Wege erarbeitet, um epoxidbasierte Harze und anorganische Fasermaterialien mit UV-sensitiven Gruppen herzustellen. Hierbei wurde das Ziel verfolgt neue Verbundmaterialien mit photochemisch steuerbaren mechanischen Eigenschaften herzustellen, die eine verbesserte Rezyklierbarkeit aufweisen und in weiterer Folge auch „selbstheilende“ Materialeigenschaften zeigen.

Im ersten Teil wurde ein Epoxidharzmonomer mit funktionellen Anthracengruppen synthetisiert, welches den Grundbaustein für die photochemisch gesteuerten, reversiblen Eigenschaften von neuen Duromeren darstellt. Die Herstellung eines Prepolymers mit verschiedenen Formulierungen erfolgte über eine thermische Anhydridhärtung und wurde mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Ein vollständiger Umsatz der Epoxygruppen wurde nach 12h bei 70°C erreicht, wobei die Ergebnisse zeigten, dass die Konzentration des photoreaktiven Epoxidharzes (Epoxy-1) die Härtingsreaktion nicht beeinflusst. Die Glasübergangstemperatur der Prepolymere wurde über DSC Messungen ermittelt, wobei der T_g mit zunehmendem Anthracengehalt im Epoxidharz stieg und bei 10 Gew.-% Epoxy-1 34,0 °C betrug. Die charakteristischen UV-Absorptionsbanden der Anthracene stiegen linear mit zunehmender Epoxy-1-Konzentration der Prepolymere und waren bei 10 Gew.-% Epoxy-1 ca. 10 Mal so hoch, wie bei 1 Gew.-% Epoxy-1.

Anschließend wurden die Prepolymere über die reversible [4+4] Dimerisierung der Anthracengruppen durch Belichtung mit langwelligem UV-Licht ($\lambda > 300$ nm) vernetzt. Als Folge der Dimerisierung wurden die Absorptionsbanden der Anthracene verringert. Zusätzlich wurde der Einfluss der Mobilität der Anthracengruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, indem die UV-Belichtung der Prepolymere bei erhöhter Temperatur durchgeführt worden ist ($T > T_g$). Die Ergebnisse der UV/Vis Messungen haben deutlich gezeigt, dass der Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit der Photodimerisierung bei einer Reaktionstemperatur von 60°C deutlich höher liegen im Vergleich bei RT.

Die thermische Öffnung der gebildeten Photodimere wurde bei 130 °C für 90 min durchgeführt. Die Reversibilität der UV-initiierten Vernetzung und der thermischen Spaltung wurde mittels UV/Vis Spektroskopie untersucht und über vier Zyklen für die Harzmischung mit 5 Gew.-% Epoxy-1 aufgezeichnet. Eine

vollständige Reversibilität konnte nicht gezeigt werden, da es vor allem bei der thermischen Öffnung der Dimere zu unerwünschten Nebenreaktionen kam.

Im Zuge der optischen Charakterisierung wurden auch die mechanischen Eigenschaften der reversiblen Duomere mittels DMA Messungen überprüft. Der Speichermodul erhöhte sich mit zunehmendem Epox-1-Gehalt in den Harzmischungen. Nach der UV-Belichtung stieg der Speichermodul durch die UV-initiierte Vernetzung und Bildung der Dimere und durch die thermische Öffnung der Dimere wurde der Speichermodul wieder verringert. Diese Untersuchungen zeigen deutlich, dass auch die mechanischen Eigenschaften gezielt durch die reversible Netzwerkbildung beeinflusst werden können.

Das zweite photosensitive Epoxidharzmonomer (Epoxy-3) wurde auf Basis von *o*-Nitrobenzylesterderivaten hergestellt. Die thermische Vernetzung des bifunktionellen Monomers wurde ebenfalls über eine Anhydridhärtung erzielt und mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Ähnlich wie bei den reversibel vernetzbaren Harzmischungen wird auch bei diesen UV-sensitiven Harzformulierungen ein vollständiger Umsatz der Epoxidgruppen nach 12h bei 70°C beobachtet.

Für die anschließende UV-induzierte Spaltung der im Netzwerk eingebundenen *o*-Nitrobenzylesterbindung wurde die Abnahme der Nitrobande im FTIR-Spektrum ausgewertet. Durch die UV-Belichtung kam es zur Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters im Epoxidharz in *o*-Nitrosobenzaldehyd und Carbonsäuren. Mit zunehmender Belichtungsdosis kam es zur Verringerung des NO₂-Peaks und nach 40 Jcm⁻² war dieser gänzlich verschwunden.

Die mechanischen Eigenschaften der Duomere in Abhängigkeit der UV-Belichtungsdosis wurden durch DMA Messungen überprüft. Der Anfangsmodulwert stieg mit zunehmendem Epoxy-3 Gehalt und betrug bei einem Epoxidharz mit 20 Mol-% Epoxy-3 3400 MPa. Nach dem Start der UV-Belichtung fiel der Biege E-Modul schnell ab. Je geringer die Epoxy-3 Konzentration im Harz war, desto deutlicher war die Verringerung des Moduls durch die UV-Belichtung.

Im zweiten Teil der Masterarbeit wurden funktionellen anorganische Oberflächen mit UV-sensitiven Gruppen hergestellt. Hierfür wurden bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivate auf der Oberfläche von Glasplatten und kommerziell erhältlichen Glasfasern über mehrere Schritte kovalent gebunden. Die Charakterisierung der Modifizierungen wurde durch Kontaktwinkel- und ζ-Potentialmessungen überprüft. Der Kontaktwinkel von H₂O war nach der Reini-

gung mit Caroscher Säure am niedrigsten, stieg nach dem Silanisieren (58,0°) und war nach der Immobilisierung des bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivates (96,7°) am höchsten. Mit zunehmender Belichtungsdosis wurde der IEP der funktionalisierten Glasoberfläche in den sauren Bereich verschoben, was auf die vermehrte Bildung von Carbonsäuren durch die UV-induzierte Umlagerungsreaktion der *o*-Nitrobenzylester rückschließen lässt. Die Glasfasern zeigten dieselben Ergebnisse wie die Glasplatten, wodurch die Modifizierung erfolgreich durchgeführt wurde. Der IEP beträgt nach dem Silanisieren 9,0, nach der Immobilisierung des bifunktionellen *o*-Nitrobenzylesterderivates 8,2 und nach der UV-Belichtung der *o*-Nitrobenzylester 7,6.

In weiterer Folge wurden Faserausziehversuche durchgeführt, um den Einfluss der UV-sensitiven Glasfaseroberfläche auf die Adhäsionseigenschaften zwischen Faser-Matrix untersuchen zu können. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Faser-Matrix Kombinationen vermessen, (i) eine photoreaktive Epoxidharzmischung mit 10 Mol-% Epoxy-3 und kommerziell erhältliche Glasfasern, und (ii) ein kommerziell erhältliches Epoxidharz (DGEBA und Anhydridhärter) mit UV-sensitiven Glasfasern.

Beim photoreaktiven Epoxidharz kam es durch die UV-Belichtung zu einer signifikanten Verringerung der Auszugsspannung von 16,8 auf 10,5 MPa. Dieses Ergebnis zeigte die erfolgreiche UV-Spaltung der *o*-Nitrobenzylesterbindungen im duromeren Netzwerk. Bei den Experimenten mit den UV-sensitiven Glasfasern wurde jedoch ein gegenläufiger Effekt beobachtet. Durch die UV-Belichtung kam es zu einem deutlichen Anstieg der Auszugsspannung von 26,8 auf 46,8 MPa, was auf mögliche Nebenreaktionen zurückzuführen ist, die zu einer Erhöhung der Adhäsionskraft zwischen Faser-Matrix führen.

6 Ausblick

Die erfolgreiche Herstellung von neuen Harzformulierungen mit funktionellen Anthracen- und *o*-Nitrobenzylesterderivaten, sowie die Herstellung von UV-sensitiven Glasfasern konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.

Die Reversibilität der funktionellen Duomere mit photoreaktiven Anthracengruppen wurde über vier Zyklen (Vernetzung durch Photodimerisierung der Anthracene und thermische Spaltung der Photodimere bei 130°C) bei RT durch UV/Vis-Spektroskopie gezeigt. In weiteren Forschungen könnte diese Zyklusrate gesteigert und die Untersuchung der Zyklen bei erhöhter Temperatur ($> T_g$) durchgeführt werden, da die Ergebnisse gezeigt haben, dass eine höhere Reaktionstemperatur die Mobilität der Anthraceneinheiten und damit verbunden den Umsatz der Photodimerisierung begünstigt. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von reversibel vernetzten Harzen konnte über zwei Zyklen mittels DMA veranschaulicht werden, wobei das Ziel der Zyklussteigerung forciert werden sollte. Die Reversibilitätsuntersuchungen wurden nur für eine Harzmischung mit 5 Gew.-% Epoxy-1 gemacht und könnten für andere Konzentrationen ergänzt werden. In weiterer Folge sollten auch weitere mechanische Eigenschaften wie Biegefestigkeit charakterisiert werden und die Anwendbarkeit dieser Harzmischungen für „selbstheilende“ Materialien untersucht und bewertet werden. Bei den Epoxidharzmaterialien mit UV-sensitiven Netzwerkstellen lieferten die Messungen der Glasübergangstemperaturen keine Ergebnisse, weshalb diese Messungen zu wiederholen sind.

Die Glasfaser- und Glasplattenmodifizierung könnte neben ζ -Potentialmessungen mit Photoelektronenspektroskopie (XPS), für eine genauere Strukturauflösung, analysiert werden. Damit der Effekt der photoinitierten Spaltung besser veranschaulicht werden kann, könnten die Belichtungsstufen in geringeren Abständen durchgeführt werden (z. B. Belichtungsdosis von 0, 15, 30, 45 und 60 Jcm⁻²).

Bei der Durchführung der Faserausziehversuche können viele unterschiedliche Parameter verändert werden (z. B. Einbettlänge, Harzformulierung, Matrix- und Glasfaserkombination, Aushärtezeit, usw.). Aufgrund dieser Komplexität wäre es sinnvoll, für eine genauere Materialcharakterisierung, neue Studienarbeiten auf diesem Themengebiet zu verfassen.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Epoxidharzschicht zwischen zwei CaF_2 -Plättchen.	22
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der funktionellen Epoxidharzschicht mit o-Nitrobenzylestergruppen auf einem CaF_2 -Substrat.	26
Abbildung 3.3: Probeschalen zur Herstellung der DMA Prüfkörper.	26
Abbildung 3.4: Messaufbau für die DMA Untersuchungen.	28
Abbildung 3.5: Apparatur zum Einbetten von sieben Glasfasern in die Epoxidharzmatrix für die Faserausziehversuche.	31
Abbildung 3.6: Detailansicht der Apparatur zum Einbetten von einer Glasfaser in die Epoxidharzmatrix für die Faserausziehversuche.	32
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Fasereinbettung: Aufkleben der Glasfaser auf einer Stahlplatte (a), Einbetten in die Epoxidharzmatrix (b) und eingebettete Glasfaser im Aluminiumblock (c).	33
Abbildung 3.8: Faserausziehgerät - BAM Berlin.	34
Abbildung 3.9: Detailaufnahme der Faserauszieheinheit.	34
Abbildung 3.10: Zeta-Potentialmessgerät SurPass der Anton Paar GmbH.	35
Abbildung 4.1: Transmissionsspektrum der Aushärtekinetik des Epoxidharzes mit 5 Gew.-% Epoxy-1 über einen Reaktionszeit von 12 h.	39
Abbildung 4.2: Bildung des Esters infolge der Aushärtereaktion der Epoxidharze mit Epoxy-1 während der Aushärtung über einen Zeitraum von 12 h.	40
Abbildung 4.3: Einfluss der Epoxy-1 Konzentration im Harz auf die Absorptionsbanden des Anthracens im UV/Vis-Spektrum nach 12 h bei 70 °C. ...	41
Abbildung 4.4: Verringerung der Anthracengruppen und Zunahme der Dimere des funktionellen Epoxidharzes mit 10 Gew.-% Epoxy-1.	42
Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Photodimerisierung der Epoxidharze mit verschiedenem Epoxy-1-Konzentrationen bei Raumtemperatur (Die Trendlinien dienen zur Veranschaulichung).	43
Abbildung 4.6: Abnahme der Anthracengruppen bei Belichtung des Epoxidharzes unterhalb und oberhalb von T_g für verschiedene Epoxy-1 Konzentrationen: a) 1 Gew.-%; b) 2 Gew.-%; c) 5 Gew.-% und d) 10 Gew.-% (Die Trendlinien dienen zur Veranschaulichung).	44

Abbildung 4.7: UV/Vis-Absorptionsspektren des Prepolymers nach der ersten Photodimerisierung und der ersten thermischen Spaltung für das Epoxidharz mit 5 Gew.-% Epoxy-1.	45
Abbildung 4.8: Quantitative Auswertung der Absorptionsbanden der UV/Vis Messungen bei der Photodimerisierung und thermischen Spaltung von Anthracenen im funktionellen Epoxidharz mit 5 Gew.-% Epoxy-1 über 4 Zyklen.	46
Abbildung 4.9: Speichermodul eines Epoxidharzes enthaltend 1 Gew.-% Epoxy-1 nach einer Photodimerisierung, einer thermische Spaltung der Photodimere und einer zweiten Photodimerisierung.	48
Abbildung 4.10: Transmissionsspektrum der UV-Spaltung der <i>o</i> -Nitrobenzylestergruppen im funktionellen Duromer mit 10 Mol% Epoxy-3.	51
Abbildung 4.11: Reaktionskinetik der Abnahme des NO ₂ -Peaks bei UV-Belichtung des Epoxidharzes mit 10 Mol% Epoxy-3.	52
Abbildung 4.12: Reaktionskinetik der Abnahme des Biege E-Moduls bei UV-Belichtung der duromeren Netzwerke mit unterschiedlichen Epoxy-3-Konzentrationen.	54
Abbildung 4.13: ζ-Potentialmessungen der silanisierten, epoxidierten und belichteten Glasplattenoberfläche.	57
Abbildung 4.14: ζ-Potentialmessungen der modifizierten Glasoberflächen in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosiswerte.	58
Abbildung 4.15: ζ-Potentialmessungen der Glasfasern mit Schlichte vom Hersteller, Carosche Säure gereinigt, silanisiert, epoxidiert und belichtet.	59
Abbildung 4.16: Mikroskopaufnahmen bei 10-facher Vergrößerung der ausgezogenen Glasfasern vom Epoxidharz mit 10 Mol-% Epoxy-3 vor UV-Belichtung bei a) korrektem Faserauszug und b) Bruch der Harzmatrix.	61
Abbildung 4.17: Mikroskopaufnahmen bei 50-facher Vergrößerung der ausgezogenen Glasfasern vom Epoxidharz mit 10 Mol-% Epoxy-3 bei Matrixbruch a) vor UV-Belichtung und b) nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm ⁻²	61
Abbildung 4.18: Faserauszugdiagramm von einer modifizierten Epoxidharzprobe vor und nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm ⁻²	62
Abbildung 4.19: Mikroskopaufnahmen bei 10-facher Vergrößerung der ausgezogenen modifizierten Glasfasern vom Epoxidharz mit DGEBA a) vor und b) nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm ⁻²	64

Abbildung 4.20: Faserauszugdiagramm von der modifizierten Glasfaser vor und nach einer UV-Belichtung mit 174 Jcm^{-2}	65
--	----

8 Formelverzeichnis

Schema 2.1: Funktionelle Epoxidgruppe.	4
Schema 2.2: Chemische Struktur des Epoxidharzes Bisphenol A Diglycidylether, n = 0 - 30.	5
Schema 2.3: Nicht katalisierter Reaktionsverlauf von Carboxyl- und Epoxidgruppen.	6
Schema 2.4: Härter für Epoxidharze auf Aminbasis.	7
Schema 2.5: Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen durch Aminhärtung.	7
Schema 2.6: Härter für Epoxidharze auf Anhydridbasis.	8
Schema 2.7: Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen durch Anhydridhärtung. ...	8
Schema 2.8: Beispiele für verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.	9
Schema 2.9: UV-Vernetzung und thermische Spaltung der Anthracendimere. .	10
Schema 2.10: Diels-Alder Addition von Sauerstoff an Anthracen in 9,10-Position.	11
Schema 2.11: Beteiligte π -Elektronen an der Dimerisierung von Anthracen.	12
Schema 2.12: Mechanismus der Photoisomerisierung von <i>o</i> -Nitrobenzylalkoholderivate in <i>o</i> -Nitrosobenzaldehyd und entsprechenden Carbonsäuregruppen.[42, 50, 51]	15
Schema 2.13: Chemische Struktur und Photolyse von einem amphiphilen Blockcopolymer mit <i>o</i> -NB für eine photoinitiierte Medikamentenabgabe.[55]	16
Schema 2.14: Photostrukturierung durch UV-Licht zur Herstellung hydrophiler und hydrophober Oberflächenmuster.[57]	16
Schema 3.1: Struktur von (2-Nitrobenzen-1,4-diyldimethane diyl bis(oxiran-2-ylacetat)	24
Schema 4.1: Schematische Darstellung der Vorvernetzung des Prepolymers und der reversiblen Photodimerisierung von Anthracenderivaten.	36
Schema 4.2: Reaktionsverlauf der Bildung des Prepolymers, der Photodimerisierung von Anthracenderivaten und der thermisch-induzierten Spaltung der Photodimere.	37
Schema 4.3: Reaktionsverlauf der Härtung von Epoxidharzen mit funktionellen <i>o</i> -Nitro-benzylesterderivaten (Epoxy-3).	49

Schema 4.4: Reaktionsverlauf der UV-Spaltung des <i>o</i> -Nitrobenzylesterderivates (Epoxy-3) in der Epoxidharzmatrix.	50
Schema 4.5: Schematische Darstellung der Herstellung der modifizierten Glasoberfläche mit Carosche-Säurereinigung, Silanisierung und Immobilisierung von Epoxy-3.	55
Schema 4.6: Schematische Darstellung der UV-Spaltung der modifizierten Glasoberfläche in verbleibende Aldehyd- und Carbonsäuregruppen.	55

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien.	17
Tabelle 3.2: Komponenten für die Herstellung von reversibel vernetzbaren Epoxidharzen.	20
Tabelle 3.3: Mischungskonzentrationen von reversibel vernetzbaren Epoxidharzen.	21
Tabelle 3.4: Komponenten für das funktionelle Epoxidharz mit <i>o</i> -NB Gruppen.	24
Tabelle 3.5: Mischungskonzentrationen des funktionellen Epoxidharzes mit <i>o</i> -NB.	25
Tabelle 4.1: T_g der Monomere und der Epoxidharze mit Anthracenderivate.	38
Tabelle 4.2: Ergebnisse der DMA Messungen für das Harz mit Epoxy-1.	47
Tabelle 4.3: Ergebnisse der DMA Messungen von funktionellen Harzmischungen mit unterschiedlichen Epoxy-3-Konzentrationen.	53
Tabelle 4.4: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der Glasoberfläche.	56
Tabelle 4.5: Maximale Auszugsspannung des modifizierten Epoxidharzes vor und nach einer UV-Belichtung.	63
Tabelle 4.6: Maximale Auszugsspannung der modifizierten Glasfaser für vor und nach einer UV-Belichtung.	65

10 Abkürzungsverzeichnis

DMA	Dynamische Mechanische Analyse
DSC	differential scanning calorimetry
FTIR	Fourier Transformations Infrarotspektrometer
UV-Licht	ultraviolettes Licht
UV/Vis	ultraviolettes/sichtbares Licht
°C	Grad Celsius
K	Kelvin
RT	Raumtemperatur
⊖	Kontaktwinkel / Grad
λ	Wellenlänge / nm
Δ	Energie von Temperatur
h ν	Energie von Licht
h	Stunde, Stunden
min	Minute, Minuten
n	Polymerisationsgrad
Hz	Herz
ρ	Dichte
P	Energiedichte / Wcm ⁻²
D	Belichtungsdosis / J/cm ⁻²
M	Molmasse
Smp.	Schmelzpunkt
Kp.	Kochpunkt
Gew.-%	Gewichtsprozent

Mol-%	Molprozent
T _g	Glasübergangstemperatur
ζ-Potential	Zeta-Potential
IEP	isoelektrischer Punkt
<i>o</i> -NB	<i>ortho</i> -Nitrobenzyl
Epoxy-1	2-(Anthracen-9-yl) oxiran
Epoxy-2	Glycidyl 2-methylphenyl ether
Epoxy-3	(2-Nitrobenzen-1,4-diyl)dimethandiyl bis(oxiran-2-yl acetat)
DGEBA	Bisphenol A Diglycidylether
N ₂	Stickstoff
Hg	Quecksilber
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
KCl	Kaliumchlorid
HCl	Salzsäure
NaOH	Natronlauge
C=O	Carbonylgruppe
CH-	Methylgruppe
eq.	Äquivalent
CaF ₂ -Plättchen	Kalziumfluorid-Plättchen

11 References

- [1] Koopman M, Chawla KK, Carlisle KB, Gladysz GM. Microstructural failure modes in three-phase glass syntactic foams. *J.Mater.Sci.* 2006;41:4009–14.
- [2] Sauvant-Moynot V, Gimenez N, Sautereau H. Hydrolytic ageing of syntactic foams for thermal insulation in deep water: degradation mechanisms and water uptake model. *J Mater Sci* 2006;41:4047-4054.
- [3] Lee H, Neville K. *Handbook of epoxy resins*. 2nd ed. New York [u.a.]: McGraw-Hill; 1967.
- [4] May CA. *Epoxy resins: Chemistry and technology*. 2nd ed. New York: M. Dekker; ©1988.
- [5] Mangold C, Wurm F, Frey H. Functional PEG-based polymers with reactive groups via anionic ROP of tailor-made epoxides. *Polym. Chem.* 2012;3:1714–21.
- [6] Penczek S, Cypryk M, Duda A, Kubisa P, Słomkowski S. Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *50 Years of Living Polymerization* 2007;32:247–82.
- [7] Vinogradova, L. V., Zgonnik, V. N., Il'ina, A. A., Docheva D, Tsvetanov C. Anionic polymerization in oxiranes. Polymerization of methyl methacrylate and 2-vinylpyridine in ethylene oxide. *Macromolecules* 1992;25:6733–8.
- [8] Blank WJ. Catalysis of the Epoxy-Carboxyl Reaction. *Journal of Coatings Technology* 2002;74:33–41.
- [9] Schechter L, Wynstra J, Kurkcy R. Chemistry of Styrene Oxide. Comparison with Phenyl Glycidyl Ether in Model Compound Reactions. *Ind. Eng. Chem.* 1957;49:1107–9.
- [10] Ehrenstein GW. *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*. 2nd ed. München [u.a.]: Hanser; 2006.
- [11] Berger J, Lohse F. Polymerization of p-cresyl glycidyl ether induced by benzyldimethylamine. *European Polymer Journal* 1985;21:435–44.
- [12] Kaiser W. *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*. 3rd ed. München: Hanser; 2011.
- [13] Beyer M. *Epoxidharze in der Elektrotechnik*: Expert Verlag; 1983.

- [14] Ehrenstein GW. Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung ; mit 22 Tabellen. 2nd ed. München, Wien: Hanser; 1999.
- [15] Han S, Kim WG, Yoon HG, Moon TJ. Curing reaction of biphenyl epoxy resin with different phenolic functional hardeners. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1998;36:773–83.
- [16] Stemmelen M, Pessel F, Lapinte V, Caillol S, Habas J, Robin J. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2011;49:2434–44.
- [17] Zhang MQ, Rong MZ. Self-healing polymers and polymer composites. Hoboken, N.J.: Wiley; 2011.
- [18] Kaur G, Johnston P, Saito K. Photo-reversible dimerisation reactions and their applications in polymeric systems. *Polym. Chem.* 2014;5:2171–86.
- [19] Dabestani R, Ivanov IN. A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Photochem Photobiol* 1999;70:10–34.
- [20] Becker HD. Unimolecular photochemistry of anthracenes. *Chem. Rev.* 1993;93:145–72.
- [21] Collin G, Höke H, Talbiersky J. Anthracene. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2003.
- [22] Stein, S. E., Griffith, L. L., Billmers R, Chen, R. H. Pyrocondensation of anthracene. *J. Org. Chem.* 1987;52:1582–91.
- [23] Hauptmann S. The Aromatic Sextet: Von E. Clar; John Wiley & Sons LTD, London, New York, Sydney, Toronto 1972; 128 Seiten mit zahlreichen Formelbildern; Format 13 × 20 cm; broschiert £ 1, 50. *Z. Chem.* 1973;13:200.
- [24] Aubry J, Pierlot C, Rigaudy J, Schmidt R. Reversible Binding of Oxygen to Aromatic Compounds. *ChemInform* 2003;34.
- [25] Schmidt R, Schaffner K, Trost W, Brauer H. Wavelength-dependent and dual photochemistry of the endoperoxides of anthracene and 9,10-dimethylanthracene. *J. Phys. Chem.* 1984;88:956–8.
- [26] Bratschkov C. FTIR spectroscopy study of the UV irradiation induced changes in an anthracene containing copolymer. *European Polymer Journal* 2001;37:1145–9.

-
- [27] Okamoto T, Imamura Y, Urakawa O, Tran-Cong Q. Polarization-induced intramolecular photodimerization in uniaxially stretched poly(methyl methacrylate). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1999;129:147–56.
- [28] Breton GW, Vang X. Photodimerization of Anthracene. *J. Chem. Educ.* 1998;75:81.
- [29] Debestani R, Ellis KJ, Sigman ME. Photodecomposition of anthracene on dry surfaces: products and mechanism. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 1995;86:231–9.
- [30] Chae K, Kim Y, Kim T. Application of an Anthracene Containing Polymer to a Negative Type Photoresist. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2002;23:1351–4.
- [31] Štolka M. High Molecular Weight Anthracene Containing Polymer. *Macromolecules* 1975;8:8–9.
- [32] Tazuke S, Banba F. Functionality and structure of polymers. I. Photoreaction and fluorescence of polyesters having pendant anthryl groups. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1976;14:2463–78.
- [33] Tazuke S, Hayashi N. Functionality and structure of polymers. II. Photodimerization of polymer-bound anthryl groups and thermal dissociation of the photodimers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1978;16:2729–39.
- [34] Burattini S, Greenland BW, Chappell D, Colquhoun HM, Hayes W. Healable polymeric materials: a tutorial review. *Chem. Soc. Rev.* 2010;39:1973.
- [35] Osswald TA, Menges G. *Material science of polymers for engineers*. 3rd ed. Munich [Germany]: Hanser Publishers; 2012.
- [36] Carolyn Dry and William McMillan. A novel method to detect crack location and volume in opaque and semi-opaque brittle materials. *Smart Materials and Structures* 1997;6:35.
- [37] Wu DY, Meure S, Solomon D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Progress in Polymer Science* 2008;33:479–522.
- [38] Wool RP. Self-healing materials: a review. *Soft Matter* 2008;4:400–18.
- [39] Wietor J, Sijbesma RP. A self-healing elastomer. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2008;47:8161–3.
- [40] Thompson LF, Willson CG, Bowden MJ. Introduction to microlithography: Theory, materials, and processing based on a workshop sponsored by the

- ACS Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry at the 185th Meeting of the American Chemical Society, Seattle, Washington, March 20-25, 1983. Washington, D.C.: American Chemical Society; 1983.
- [41] Morawetz H. Photoreactive polymers. The science and technology of resists, by Arnost Reiser, John Wiley and Sons, New York, 1989, 409 pp. *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.* 1989;27:404–5.
- [42] Bochet CG. Photolabile protecting groups and linkers. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 2002;125–42.
- [43] Barltrop, J. A., Plant, P. J., Schofield P. Photosensitive protective groups. *Chem. Commun. (London)* 1966:822–3.
- [44] Patchornik A, Amit B, Woodward, R. B. Photosensitive protecting groups. *J. Am. Chem. Soc.* 1970;92:6333–5.
- [45] Il'ichev YV, Schworer MA, Wirz J. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: methyl ethers and caged ATP. *J Am Chem Soc* 2004;126:4581–95.
- [46] Pelliccioli AP, Wirz J. Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002;1:441–58.
- [47] Kloxin AM, Kasko AM, Salinas CN, Anseth KS. Photodegradable hydrogels for dynamic tuning of physical and chemical properties. *Science* 2009;324:59–63.
- [48] Holmes CP. Model Studies for New o-Nitrobenzyl Photolabile Linkers: Substituent Effects on the Rates of Photochemical Cleavage. *J Org Chem* 1997;62:2370–80.
- [49] Guillier F, Orain D, Bradley M. Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry. *Chem. Rev.* 2000;100:2091–158.
- [50] Gaplovsky M, Il'ichev YV, Kamdzhilov Y, Kombarova SV, Mac M, Schworer MA et al. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: 2-nitrobenzyl alcohols form 2-nitroso hydrates by dual proton transfer. *Photochem Photobiol Sci* 2005;4:33–42.
- [51] Corrie, John E T, Barth A, Munasinghe, V Ranjit N, Trentham DR, Hutter MC. Photolytic cleavage of 1-(2-nitrophenyl)ethyl ethers involves two parallel pathways and product release is rate-limited by decomposition of a common hemiacetal intermediate. *J Am Chem Soc* 2003;125:8546–54.

-
- [52] Zhao H, Sterner ES, Coughlin, E. Bryan, Theato P. *o*-Nitrobenzyl Alcohol Derivatives: Opportunities in Polymer and Materials Science. *Macromolecules* 2012;45:1723–36.
- [53] Johnson JA, Finn, M. G., Koberstein JT, Turro NJ. Synthesis of Photocleavable Linear Macromonomers by ATRP and Star Macromonomers by a Tandem ATRP–Click Reaction: Precursors to Photodegradable Model Networks. *Macromolecules* 2007;40:3589–98.
- [54] Schumers J, Fustin C, Gohy J. Light-Responsive Block Copolymers. *Macromol. Rapid Commun.* 2010;31:1588–607.
- [55] Jiang J, Tong X, Morris D, Zhao Y. Toward photocontrolled release using light-dissociable block copolymer micelles. *Macromolecules* 2006;39:4633–40.
- [56] Zhao Y. Photocontrollable block copolymer micelles: what can we control? *J. Mater. Chem.* 2009;19:4887–95.
- [57] Zhao B, Moore JS, Beebe DJ. Surface-directed liquid flow inside microchannels. *Science* 2001;291:1023–6.
- [58] Bratschkov C, Karpuzova P, Müllen K, Klapper M, Schopov I. Synthesis and photochemical transformations of an anthracene containing methacrylic copolymer. *Polymer Bulletin* 2001;46:345–9.
- [59] Peter KL. Isolation und Charakterisierung des Zellrezeptors Integrin- α IIb β 3: Studie zur Bindung an zytosolische Proteine und biokompatible Oberflächen. München: Utz, Wiss; 1999.