




Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Masterarbeit



Thiol-En basierte Vitrimere für
Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung
von Photopolymeren

Tiago Manuel Hron, BSc

Juni 2021



Leitung: Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.techn. Wolfgang Kern

Betreuerin: Dr. Sandra Schlögl

Leoben, Juni 2021

Eidesstattliche 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.

27.05.2021

Datum

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'W. Hen', written over a horizontal line.

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im COMET-Modul Projekt „Chemitecture“ (Projekt-Nr.: 21647048) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL) im Rahmen des COMET-Programms des Bundesministeriums für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort und des Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe), dem Joanneum Research, Andritz, Helios, Rembrandtin und Siemens erstellt und mit Mitteln des Bundes und des Landes Steiermark gefördert.

Besonderer Dank gebührt meiner Betreuerin Sandra Schlögl, für ihre exzellente Betreuung. Sie schafft es stets, Studenten zu motivieren und für Forschung zu begeistern.

Ein Chemie-Labor wirkt auf junge Studenten anfänglich oft wie ein undurchdringbarer Dschungel aus Reagenzgläsern und Magnetrührern, weshalb ich meinem Doktoranden, Walter Alabiso, von ganzem Herzen für die tolle Unterstützung während meiner Labortätigkeit danken möchte. Quindi voglio ringraziarti per il grande supporto.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen MitarbeiterInnen des PCCLs und der Montanuniversität für das sehr angenehme und hilfsbereite Arbeitsklima.

Ein Dankeschön auch an meine Chemielehrerin Frau Mag. Dietrich. Sie ist eine hervorragende Lehrerin und dank ihr wurde meine Faszination für die Chemie geweckt.

Ich danke meinen Freunden in Wien und Niederösterreich für schöne und lustige Momente.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Schwammerlgruppe, der wohl besten Schwammerlgruppe in der Geschichte der Montanuniversität. Besonderer Dank gilt:

... Dagi, die besten Gitarrenspielerin Leobens und das geheime vierte Mitglied von STS.

... Lea, dank ihr habe ich den höchsten Gipfel der Sporthalle Donawitz erzwungen.

... Felix, der beste Mitbewohner der Welt.

... Milli, ohne sie hätte das Kunststofftechnikstudium nur halb so viel Spaß gemacht.

Geliebte Bernadette, danke für die letzten 8 Jahre. Danke für deine lustige Art, deinen Scharfsinn und die großartigen Reisen die wir gemeinsam erlebt haben. Ich freue mich schon auf die nächsten 80 Jahre.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, Maria und Josef. Danke! Ohne euch, wäre ich heute nicht da, wo ich bin. Ihr habt mich immer zu 100 % unterstützt. Ihr seid mein Vorbild und habt in mir die Begeisterung dafür geweckt herauszufinden, was die Welt im Innersten zusammenhält. Obrigado

Kurzfassung

Vitrimere reihen sich als neue Kunststoffklasse zwischen Duromeren und thermoplastischen Kunststoffen ein. Während ihre Polymerketten untereinander kovalent vernetzt sind und Vitrimere dementsprechend bei niedrigeren Temperaturen hervorragende mechanische Eigenschaften und eine hohe Beständigkeit aufweisen, sind diese Netzwerkstellen bei höheren Temperaturen aufgrund von Umtauschreaktionen anpassungsfähig. Vitrimere können somit umgeformt werden und sind schweißbar. Diese Eigenschaft macht sie sehr interessant für Selbstheilung, Recycling und Werkstoffe mit Formgedächtniseigenschaften.

In dieser Arbeit wurde ein auf einem Thiol-En-Photopolymer basierendes Vitrimer entwickelt und charakterisiert. Anschließend wurde untersucht, ob es sich für die Anwendung von Formgedächtnis-unterstützter Selbstheilung eignet.

Die dynamisch-mechanische Analyse zeigte einen linearen Zusammenhang zwischen dem Thiolgehalt und der Glasübergangstemperatur (T_g) der entsprechenden Photopolymere. Bei 14 mol% Thiolgehalt lag der T_g bei 30 °C und für 3.5 mol% bei 58 °C. Dadurch ergab sich ein gutes Anwendungsfenster für Formgedächtnisstudien. Die thermogravimetrische Analyse ergab eine ausreichende thermische Beständigkeit und ein Spannungsrelaxationsversuch wies ein kovalentes, adaptierbares Netzwerk nach. Weiter zeigte die Bestimmung der Reaktionskinetik eine schnelle Aushärtung und hohe Umsätze der Acrylat- und Thiol-Komponenten.

Anschließend wurden Prüfkörper hergestellt, unter Temperatur gedehnt und durch definierte Risseinbringung beschädigt. Der Riss schloss sich anschließend unter erhöhter Temperatur aufgrund des Formgedächtnisses, woraufhin in weiterer Folge eine Heilung über thermisch aktivierte, dynamische Austauschreaktionen ermöglicht wurde. Unter dem Mikroskop konnte der Rissschließungsprozess beobachtet werden. Je geringer der Thiolgehalt und je größer der Riss war, desto schwieriger gestaltete sich die chemische Heilung. Bei geeigneter Netzwerkzusammensetzung konnte jedoch in einem abschließenden Zugversuch gezeigt werden, dass ein geheilter Prüfkörper nahezu dieselbe Rissfestigkeit und Dehnung wie ein unbeschädigter Prüfkörper aufwies. Der Riss war keine Schwachstelle mehr und der Prüfkörper versagte kohäsiv an einer anderen Stelle des Prüfkörpers.

Abstract

Vitrimers are an emerging material class that combines properties of thermosets and thermoplastic polymers. They are covalently cross-linked and therefore have good mechanical properties and high chemical resistance under ambient temperatures. At higher temperatures, the covalent network is adaptable due to chemical exchange reactions and the material can change its topology like thermoplastics. Possible applications are self-healing, shape memory and recycling.

For this work, a vitrimer based on a thiol-ene photopolymer was developed and characterized. Subsequently, its applicability for shape memory-assisted self-healing was studied.

Dynamic mechanical analysis showed a linear correlation between the thiol content and the glass transition temperature (T_g) of the related photopolymers. The T_g of the formulations amounted to 30°C for a formulation with 14 mol% thiol and 58 °C at 3.5 mol%. Thermal gravimetric analysis proved the high thermal stability (up to 203 °C) of the network and stress relaxation kinetics confirmed the vitrimeric nature of the network. Reaction kinetics revealed high conversion rates for both acrylate monomers and thiol cross-linkers and curing was accomplished within seconds.

Specimens were produced, stretched under elevated temperature (above the network's T_g) and scratched. At high temperatures, the scratch closed due to shape recovery and chemical healing was obtained due to thermo-activated bond exchange reactions. Scratch closure was investigated under the microscope. The lower the thiol content and the larger the scratch size the more self-healing is hindered. However, by using an optimized network composition, tensile testing showed that damaged and healed specimens had nearly the same tensile strength and ultimate elongation as their undamaged counterparts. The healed scratch was not a weak spot anymore and the samples were breaking cohesively at other parts of the test specimen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORIE	3
2.1	SELBSTHEILENDE POLYMERE	3
2.1.1	<i>Mikrokapseln</i>	4
2.1.2	<i>Hohlfasern</i>	5
2.2	INTRINSISCH HEILBARE POLYMERE	6
2.3	ANPASSUNGSFÄHIGE KOVALENTE NETZWERKBINDUNGEN	7
2.3.1	<i>Umesterungsreaktion</i>	8
2.4	VITRIMERE	9
2.4.1	<i>Duromere, Thermoplaste und Vitrimere</i>	9
2.4.2	<i>Glasübergang und Topologie-Einfriertemperatur bei Vitrimeren</i>	10
2.4.3	<i>Spannungsrelaxation</i>	10
2.4.4	<i>Berechnung des T_v</i>	11
2.5	FORMGEDÄCHTNIS	12
2.5.1	<i>Formgedächtnis unterstützte Selbstheilung</i>	12
2.6	PHOTOPOLYMERISATION	14
2.6.1	<i>Polymerisation von Acrylaten</i>	15
2.7	CLICK CHEMIE	16
2.7.1	<i>Thiol-En Reaktion</i>	16
2.7.2	<i>Thiol-Michael Reaktion</i>	17
2.7.3	<i>Thiol-In Reaktion</i>	18
3	EXPERIMENTELLES	19
3.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	19
3.1.1	<i>2-Hydroxy-3-Phenoxypropylacrylat (HPPA)</i>	19
3.1.2	<i>Bisphenol A Glycerolat Dimethacrylat (bisGMA)</i>	20
3.1.3	<i>Trimethylolpropan Tris(3-Mercaptopropionat) (TMPMP)</i>	20
3.1.4	<i>Miramer A99 (EGMP)</i>	21
3.1.5	<i>Phenylbis (2,4,6-Trimethylbenzoyl) Phosphinoxid (BAPO)</i>	21
3.1.6	<i>Glycerol 1,3 Diglycerolat Diacrylat (GDGDA)</i>	22
3.2	FORMULIERUNGEN UND DEREN HERSTELLUNG	23
3.2.1	<i>Probenbezeichnung</i>	23
3.2.2	<i>Mischungsverhältnisse</i>	23
3.2.3	<i>Herstellungsprotokoll</i>	24
3.3	PRÜFKÖRPERHERSTELLUNG	24
3.3.1	<i>Benutzte Lampen für die Photopolymerisation</i>	27
3.4	HEILUNGSPROTOKOLL	28
3.5	DURCHFÜHRTE VERSUCHE	31
4	ERGEBNISSE	33
4.1	REAKTIONSKINETIK	34
4.2	THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE	42
4.3	SPANNUNGSRELAXATION	46
4.4	DYNAMISCH-MECHANISCHE ANALYSE	50
4.4.1	<i>Mögliche Fehlerquellen bei der DMA</i>	53
4.5	FORMGEDÄCHTNIS-UNTERSTÜTZTE SELBSTHEILUNG	54
4.6	HEILUNGSEFFIZIENZ	58
4.6.1	<i>Unbehandelte Prüfkörper</i>	58
4.6.2	<i>Geheilte Prüfkörper</i>	60
4.6.3	<i>Einfluss des Katalysatorgehalts</i>	63

Inhaltsverzeichnis

5	ZUSAMMENFASSUNG	64
6	LITERATURANGABEN	66
7	ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	68
8	TABELLENVERZEICHNIS	69
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	70
10	ANHANG	72
10.1	SOLL-EINWAAGE FÜR KATALYSIERTE PROBENKÖRPER (4 STÜCK)	72
10.2	SOLL-EINWAAGE FÜR NICHT KATALYSIERTE PROBENKÖRPER (2 STÜCK)	73

1 EINLEITUNG

Die Lebensdauer von Kunststoffteilen und Lackierungen ist aufgrund von Rissbildungen und Beschädigungen limitiert. Kunststoffe mit der Fähigkeit, sich selbst zu heilen, würden einen längeren und nachhaltigeren Einsatz ermöglichen.

Es gibt viele verschiedene Ansätze für selbstheilende Kunststoffe. Seien es in der Polymermatrix eingebettete Nano- und Mikrokapseln, welche bei einer Schädigung aufbrechen und neues Material zum Verschließen von Schädigungen bereitstellen oder Vitrimere, welche durch äußere Reize, wie Temperatur oder Licht, Schädigungen wieder chemisch verschließen können. Grundprämisse für eine chemische Heilung ist, dass die geschädigten Fronten, die Bruchflächen, in Kontakt kommen, da es nur so zu einer Diffusion und zur Bildung neuer chemischen Bindungen kommen kann.

Für eine erfolgreiche chemische Heilung müssen allerdings die Flächen der Schädigung häufig durch eine äußere Kraft aneinandergespreßt werden. Diese Technik ist bei Rissen und Kratzern nicht umsetzbar.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erforschung und Erprobung eines neuen Ansatzes für die Heilung von polymeren Werkstoffen. Hierbei kombiniert man die chemische Neuvernetzbarkeit von Vitrimern mit ihrer Fähigkeit des Formgedächtnisses. Die Kombination von beidem wird in der Literatur oftmals als „SMASH“ (Englisch: „Shape memory assisted self-healing“ – durch Formgedächtnis unterstützte Selbstheilung) bezeichnet. Die Grundidee ist, einen Kunststoff leicht vorzudehnen und so eine temporäre Form zu generieren. Sollte es dann zu einer Schädigung kommen, zieht er sich durch einen externen Auslöser, wie z.B. Temperatur, an der betroffenen Stelle wieder zusammen. Der polymere Werkstoff ist daher selbstständig in der Lage die Bruchkanten wieder aneinander zu führen. Anschließend kommt es zu einer chemischen Heilung, die auf thermisch aktivierten Austauschreaktionen beruht. Im Wesentlichen hat dieser Ansatz zwei Vorteile:

Erstens ist eine Implementierung von Kapseln, Fasern, etc. nicht nötig. Das vereinfacht den Herstellprozess und ermöglicht den Einsatz bei Lackierungen und 3D-gedruckten Bauteilen.

Zweitens bedarf es keiner äußeren Kraft, um Beschädigungen zu schließen. Dadurch können zum Beispiel Risse auf Bauteiloberflächen oder an schwer erreichbaren Stellen geheilt werden.

Das untersuchte Vitrimer setzt sich aus Acrylat- und Methacrylatmonomeren, einem Thiolvernetzer, einem Umesterungskatalysator und einem Photoinitiator zusammen. Es

wurden im Wesentlichen vier Formulierungen untersucht, bei denen der Thiolgehalt von 0 mol% auf 3,5, 7 und schlussendlich auf 14 mol% erhöht wurde. Es wurden in einer Silikonform 40 x 20 x 0,5 mm Probenkörper mittels einer 405 nm LED-Lampe ausgehärtet und die Prüfkörper für die jeweiligen Experimente aus diesen präpariert.

Mittels FTIR-Messung wurde die Reaktionskinetik und der Einfluss des Thiolgehalts auf die Umsatzraten der (Meth)Acrylate untersucht. In einer thermogravimetrischen Analyse wurde überprüft, ob alle Formulierungen, die für die chemischen Austauschreaktionen nötige Temperatur schadlos überstehen können. In einem Stressrelaxationsversuch wurde überprüft, ob im Netzwerk chemische adaptierbare Bindungen vorliegen und die Topologie-Einfriertemperatur ermittelt. Die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Formulierungen wurden durch dynamisch-mechanischen Analysen bestimmt. Unter dem Mikroskop wurde untersucht, ob und wie sich ein definier eingebrachter Riss mithilfe von Formgedächtnis verschließen lässt – und welchen Einfluss der Thiolgehalt hat. Durch Zugversuche wurde überprüft, ob ein geheilter Riss eine Schwachstelle darstellt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Studie zeigen, dass eine effiziente Reparatur von makroskopischen Defekten durch Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung gelingt. Die Effizienz der Heilung ist sowohl abhängig von der Größe des Defektes als auch von der Mobilität des photopolymeren Netzwerkes. Bei geeigneter Zusammensetzung des Netzwerkes können die mechanischen Eigenschaften (Spannung und Dehnung) nach der Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung nahezu vollständig wieder hergestellt werden. Dies eröffnet neue Wege zur Heilung von polymeren Werkstoffen, die über lichtinduzierte Reaktionen gehärtet werden.

2 THEORIE

2.1 Selbstheilende Polymere

Materialien, welche die Fähigkeit besitzen, Schäden selbstständig zu verschließen, werden als selbstheilend bezeichnet. Es wird zwischen automatischer und nicht automatischer Selbstheilung unterschieden. Automatische Selbstheilung bedarf keines äußerlichen Triggers. Nicht automatische Selbstheilung benötigt einen äußeren Reiz, wie zum Beispiel Temperatur oder Licht, um den Heilungsprozess zu initiieren. ^[1]

Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen zwei verschiedenen Mechanismen: Extrinsische und Intrinsische Selbstheilung. Mikrokapseln und Hohlfasern, welche in einer Polymermatrix eingebettet werden, gelten hierbei als extrinsische Systeme und sind in der Regel irreversibel. Intrinsisch heilbare Systeme bedürfen eines äußeren Triggers zur Selbstheilung und gelten als reversibel. ^[2] Abbildung 1 zeigt einen grafischen Überblick über die einzelnen Systeme.

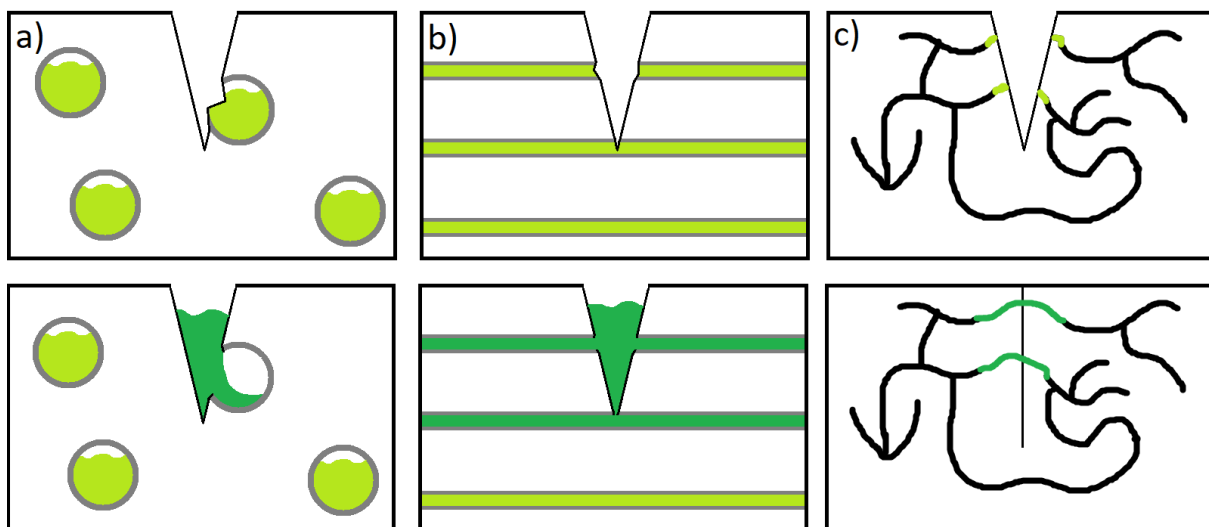


Abbildung 1: Unterschiedliche Mechanismen der Selbstheilung in Anlehnung an ^[3], ^[4] a) Selbstheilung durch eingebettete Mikrokapseln (oben), welche bei Beschädigung aufbrechen und die Schadstelle mit Material auffüllen (unten). b) Mittels gefüllter Hohlfasern, die bei Beschädigung aufbrechen, wird die Schadstelle wieder aufgefüllt. c) Verschluss des Risses durch dynamisch-chemische Bindungen oder physikalische Wechselwirkungen (kovalenter, bzw. nicht-kovalenter Heilungsmechanismus).

Die Heilungseffizienz wird in Prozent angegeben und ist definiert als das Verhältnis einer bestimmten Materialeigenschaft (z.B.: Zugfestigkeit) zwischen geheilten und originalen Prüfkörpern. [3]

2.1.1 Mikrokapseln

Eine Möglichkeit für die Herstellung selbstheilender Materialien ergibt sich durch das Einbetten von gefüllten Nano- oder Mikrokapseln in einer Polymermatrix. Diese brechen bei einer Schädigung auf und fluten die betroffene Stelle mit einer flüssigen reaktiven Komponente, die üblicherweise bei Raumtemperatur polymerisiert und/oder aushärtet. Bei der Herstellung solcher Systeme müssen mehrere Kompromisse eingegangen werden: Die Implementierung der Kapseln darf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils nicht beeinflussen. Die Kapseln müssen den Herstellungsprozess und die Verarbeitung überstehen, dürfen aber keine so hohe Festigkeit aufweisen, dass sie bei einer Schädigung des Bauteils nicht aufbrechen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine Heilung zu initiieren:

- 1.) Die für die Heilung benötigten Komponenten (zum Beispiel Harz und Härter) werden separat in verschiedene Kapseln gefüllt und in das Material eingebracht. Dieses System wird Multi-Kapsel-System genannt.
- 2.) Latente funktionale Systeme nutzen funktionelle Gruppen innerhalb der Polymermatrix, welche mit der in Kapseln eingebetteten heilenden Substanz reagieren können.
- 3.) Bei Phasen-separierten Systemen liegt die Heilungskomponente separiert in einer anderen Phase in der Matrix vor. [5]
- 4.) Eine bewährte Methode ist das Dispergieren des Katalysators direkt in die Polymermatrix. Die ebenfalls eingebrachten Mikrokapseln sind mit Harz gefüllt und brechen bei einer Schädigung auf. An der Schadstelle reagiert dann das austretende Harz mit dem Katalysator und polymerisiert, wodurch die Schädigung verschlossen und geheilt wird. [6]

Ein Beispiel für dieses System ist die Arbeit einer Forschungsgruppe der Universität Illinois. Hierbei befinden sich in der Polymermatrix ein Übergangsmetallkatalysator (Grubbs Katalysator) und Polymerkapseln gefüllt mit Dicyclopentadien (DCPD). Kommt es zur Schädigung, setzen die Kapseln das DCPD frei, welches dann mittels ringöffnender Metathese polymerisiert. Es konnte dadurch eine Heilungseffizienz von 75% erreicht werden. [7]

2.1.2 Hohlfasern

Bei diesem Ansatz werden hohle Fasern aus Glas oder Kohlenstoff im Material eingebettet. Kommt es zu einer Beschädigung, brechen diese auf und die Schadstelle wird mit Material aus den Hohlfasern gefüllt. Die einfachste Möglichkeit ist eine eindimensionale Anordnung der Fasern in der Polymermatrix. Dabei liegen die gefüllten Hohlfasern einzeln im Bauteil. Bei 2D- und 3D-Netzwerken liegen die Fasern als Gitter vor und sind miteinander verbunden. Durch diese komplexeren Netzwerke erhöht sich die Zuverlässigkeit, da bei einer Schädigung Material aus mehreren Fasern zufließen kann. Kommt es zu einer Blockierung einer Faser, kann die heilende Substanz über alternative Wege trotzdem zufließen. 1-dimensionale Systeme sind leichter umsetzbar, jedoch unzuverlässiger. ^[5]

Man unterscheidet drei verschiedene Systeme für die Heilung mittels gefüllter Hohlfasern:

1.) Alle in der Matrix eingebetteten Hohlfasern sind mit dem gleichen heilenden Material gefüllt. Diese brechen an der Schädigungsstelle auf und füllen diese. Die Aushärtung erfolgt entweder durch Reaktion mit Luftsauerstoff, durch Belichtung oder durch einen in der Polymermatrix dispergierten Katalysator.

2.) Die Hohlfasern liegen 1-dimensional, oder als 2-, bzw. 3-dimensionales Netzwerk vor. Ein Teil wird mit heilendem Material (z.B.: Epoxidharz), der andere Teil mit einem Härter gefüllt, wobei die einzelnen Kompartimente nicht verbunden sind. Härter und Harz kommen erst bei einem Aufbrechen von beiden gefüllten Faser-Netzwerken am Schädigungsort in Kontakt, vermischen sich und härten bei Raumtemperatur aus.

3.) Es werden sowohl Hohlfasern als auch Mikrokapseln in die Polymermatrix eingebracht. Die Hohlfasern sind mit dem heilenden Material gefüllt. Ein Katalysator wird in Mikrokapseln inhibiert.

Gefüllte Hohlfasern können, ähnlich wie beim menschlichen Gefäßsystem, Schäden mehrfach heilen. Sollte es an einer bereits reparierten Stelle wieder zu einer Schädigung kommen, kann Material aus dem vaskulären Hohlfasernsystem nachströmen. Dies stellt einen Vorteil gegenüber Mikrokapseln dar, bei denen nach einmaliger Heilung an der betroffenen Stelle keine gefüllten Kapseln mehr zur Verfügung stehen. Die Hohlfasern können beispielsweise aus Glas oder Kohlenstoff bestehen. ^[2]

Bei diesem Ansatz kann eine Heilungseffizienz von bis zu 70% erreicht werden. Allerdings ist die Anzahl der Heilungszyklen limitiert. ^[8]

2.2 Intrinsisch heilbare Polymere

Bei der intrinsischen Heilung ist es die Polymermatrix selbst, welche die Fähigkeit besitzt, Schädigungen zu verschließen. Hierbei wird lokal die Mobilität der Polymerketten erhöht und durch reversible chemische Reaktionen neue Verbindungsstellen gebildet. Die Energie hierfür wird durch einen äußeren Reiz wie Temperatur, Kraft oder UV-Licht eingebracht. [9]

Bei nicht kovalenter intrinsischer Heilung sind die neuen Verbindungsstellen physikalischer Natur. Beispiele hierfür sind Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen, eine im Material dispergierte thermoplastische Phase oder ein Verschließen der Schadstelle durch die Diffusion und Verschlaufung von Molekülen. [5]

Kovalente Selbstheilung wird unter dem Überbegriff der kovalenten adaptierbaren Netzwerke zusammengefasst. Hierbei wird zwischen assoziativen und dissoziativen kovalenten Netzwerken unterschieden. Vitrimere besitzen assoziative, kovalente adaptierbare Netzstellen. Abbildung 2 stellt überblicksmäßig die intrinsischen Selbstheilungsmechanismen dar.

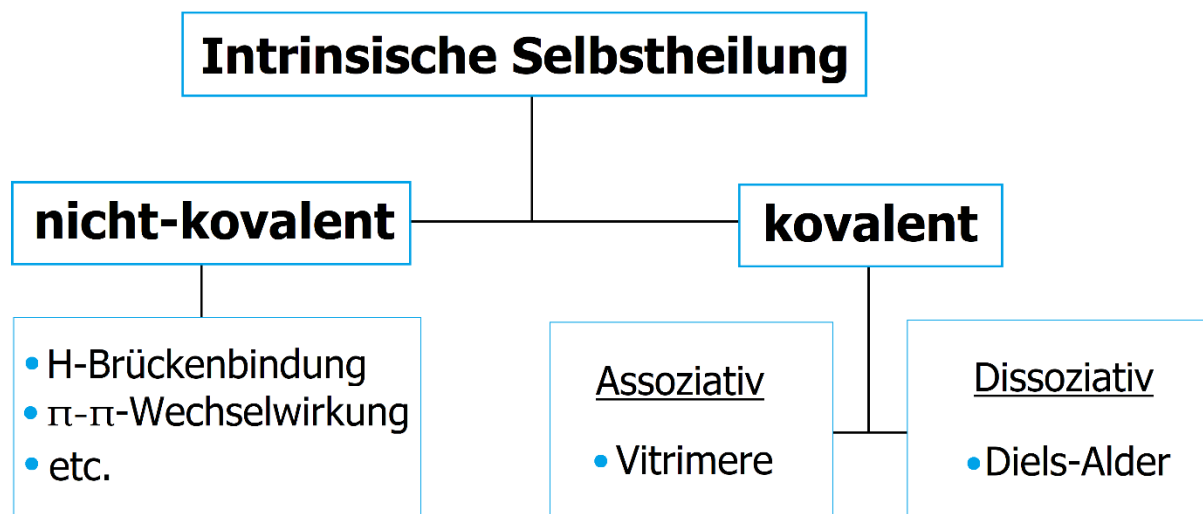


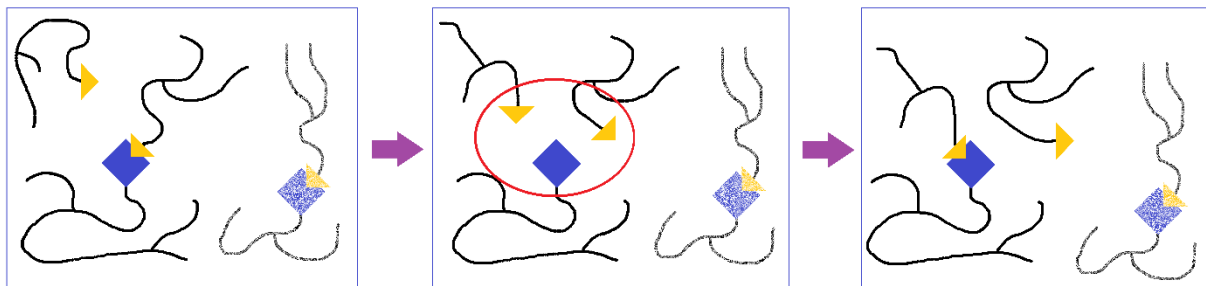
Abbildung 2: Einteilung der intrinsischen Selbstheilungsmechanismen.

2.3 Anpassungsfähige kovalente Netzwerkbindungen

Damit vernetzte Kunststoffe die Charakteristika von Vitrimeren erfüllen, müssen die kovalenten Netzwerkbindungen dynamisch sein. In der Literatur wird dann von anpassungsfähigen kovalenten Netzwerken, Englisch: CAN (covalent adaptable network), gesprochen. Die kovalenten Bindungsstellen sind reversibel und können durch einen äußeren Stimulus aufgelöst und wieder gebildet werden. ^[10]

Idealerweise findet die Neubildung der kovalenten Bindungsstellen im Netzwerk instantan und ohne Zwischenschritt statt. In der Realität durchläuft ein CAN jedoch eine reaktive Zwischenstufe, die Neubildung geht also stufenweise vonstatten. Hierbei wird zwischen einem assoziativen und einem dissoziativen CAN unterschieden. Bei der dissoziativen Umbildung ist die Vernetzungsdichte während dem Zwischenschritt gering. Die Netzwerkstellen werden zuerst aufgelöst und erst nach dem Zwischenschritt wieder gebildet. Bei der assoziativen Umbildung bleibt die Vernetzungsdichte hoch. Eine neue Netzwerkbindung bildet sich nahezu gleichzeitig mit dem Auflösen einer anderen. ^[11] Abbildung 3 stellt schematisch die beiden Vorgänge gegenüber.

Dissoziative anpassungsfähige Netzwerke:



Assoziative anpassungsfähige Netzwerke:

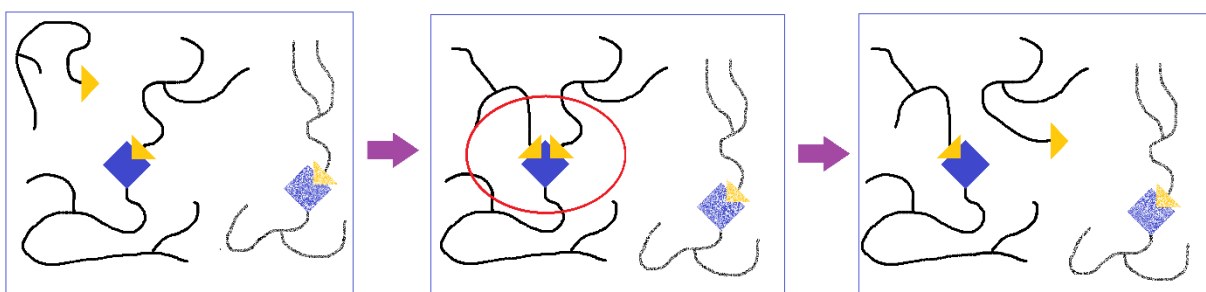


Abbildung 3: Unterschiedliche Reaktionswege bei dissoziativen und assoziativen anpassungsfähigen Netzwerken. Bei den assoziativen Austauschreaktionen bleibt die Vernetzungsdichte während des Zwischenschrittes nahezu konstant (rot eingekreister Bereich).

Dissoziative CANs büßen während des Zwischenschritts ihre mechanischen Eigenschaften ein. Ein Beispiel für einen dissoziativen Reaktionsweg ist die Diels-Alder Reaktion. Hierbei reagiert in einer [4+2] Cycloaddition eine Dien-Gruppe mit einer dienophilen Gruppe. Bei guter Auswahl beider Komponenten kann diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur stattfinden. Kommt es nun zu einer Schädigung, brechen diese Verbindungen auf. Durch Einsatz von höheren Temperaturen kommt es zu einer retro-Diels-Alder Reaktion und die Verbindungen bilden sich erneut aus. [3]

Für eine Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung ist ein signifikanter Verlust der mechanischen Eigenschaften während der Heilungsphase unerwünscht. Deshalb konzentriert sich diese Arbeit auf assoziative kovalente adaptierbare Netzwerke. Die häufigsten Reaktionsarten, die für assoziative CANs eingesetzt werden, sind die Umesterung, Transaminierung, Transcarbamylierung und die Transalkylierung. In weiterer Folge wird auf die für diese Arbeit relevante Umesterung eingegangen. [12]

2.3.1 Umesterungsreaktion

Bei der Umesterung tauscht ein organischer Rest eines Esters mit einem organischen Rest eines Alkohols den Platz. Es können saure und basische Katalysatoren eingesetzt werden. [13] Abbildung 4 zeigt schematisch die Umesterungsreaktion.

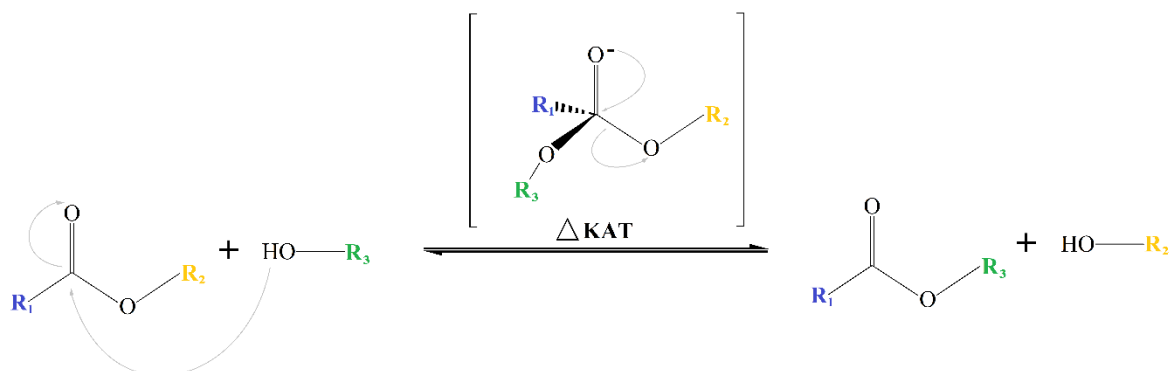


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Umesterungsreaktion in Anlehnung an [12].

Federführend bei der Etablierung für Vitrimere waren Leibler u.a. Ihnen gelang die Umesterung in einem Epoxid-System mittels eines Zink-Acetat Katalysators. Das Resultat war ein Lösungsmittelbeständiges Netzwerk mit vitrimeren Eigenschaften. [14] Self u.a. benutzten für die Austauschreaktion eine Brønsted Säure und erreichten so eine Spannungsrelaxation schon bei 25 °C. [15]

2.4 Vitrimere

Vitrimere besitzen ein assoziatives kovalentes adaptierbares Netzwerk und sind deshalb interessant für Anwendungen wie Selbstheilung, Formgedächtnis und Recycling.

2.4.1 Duromere, Thermoplaste und Vitrimere

Kunststoffe werden im Allgemeinen in drei große Kategorien unterteilt: Elastomere, Duromere und Thermoplaste. Elastomere und Duromere weisen chemische Vernetzungsstellen auf. Elastomere sind weit vernetzt, besitzen ein sehr hohes elastisches Dehnungsvermögen und ihre Glasübergangstemperatur liegt deutlich unterhalb der Anwendungstemperatur. Duromere sind hingegen sehr engmaschig vernetzt und weisen deshalb eine hohe Festigkeit, Steifigkeit und Härte auf. Sowohl Elastomere als auch Duromere können nicht mehr aufgeschmolzen werden. Duromere erweichen bis zu ihrer Zersetzung kaum. ^[16]

Thermoplaste sind linear oder verzweigt vernetzte Makromoleküle, welche untereinander keine chemischen Vernetzungsstellen aufweisen. Im Vergleich zu Duroplasten weisen sie meist eine höhere elastische Verformbarkeit auf. Sie besitzen die Fähigkeit, bei Erwärmung zu fließen und können so mehrere Formgebungsprozesse durchlaufen. ^[16]

Zusammenfassend weisen Duromere aufgrund ihrer vernetzten Struktur bessere mechanische Eigenschaften und eine hohe Beständigkeit auf, Thermoplaste können hingegen mehrfach verarbeitet werden. Aktuell werden deshalb Materialien erforscht, welche das Beste aus beiden Welten vereinigen können.

2011 veröffentlichten Montarnal, Capelot, Tournilhac und Leibler erstmals ihre Arbeit an einer neuen Klasse von Kunststoffen, den sogenannten Vitrimeren. Sie entwickelten Netzwerke auf Basis von Epoxidharz, welche die Fähigkeit besitzen, ihre Topologie durch Austauschreaktionen zu verändern, ohne dabei zu depolymerisieren. Bei ihrer Anwendungstemperatur besitzen sie gute mechanische Eigenschaften und sind beständig. Erreichen sie den Bereich der Topologie-Einfriertemperatur (T_v), folgt die Abnahme der Viskosität nach dem Arrhenius-Gesetz. Bei Temperaturen oberhalb von T_v kommt es zu einem viskoelastischen Fließen. ^[14] Aufgrund dieser Eigenschaften können Vitrimere intrinsisch geheilt sowie recycelt werden und weisen Formgedächtniseigenschaften auf.

2.4.2 Glasübergang und Topologie-Einfriertemperatur bei Vitrimeren

Amorphe thermoplastische Kunststoffe besitzen eine Glasübergangstemperatur (T_g). Dabei handelt es sich um jenen Übergang, bei dem sich große Bereiche der Polymerketten frei bewegen können. Der Kunststoff erweicht abrupt und wird gummiartig bis zähflüssig nach dem Williams-Landel-Ferry Model (WLF). Das viskoelastische Verhalten von Vitrimeren wiederum kann mit zwei Übergangstemperaturen beschrieben werden. Beim ersten Übergang handelt es sich wie bei klassischen Duomeren um die Glasübergangstemperatur. Die zweite Übergangstemperatur rührt allerdings von Austauschreaktionen innerhalb des Netzwerkes her, zum Beispiel via der oben bereits beschriebenen Umesterung. Diese zweite Übergangstemperatur wird als Topologie-Einfriertemperatur (T_v) bezeichnet. Die Viskosität ist dann hauptsächlich von diesen chemischen Austauschreaktionen abhängig und folgt dem Arrhenius Gesetz. ^[17]

Hypothetisch könnte T_v unterhalb von T_g liegen, was sich allerdings bis zu T_g kaum in der Viskositätskurve niederschlagen würde, da den Polymerketten die nötige Beweglichkeit für Austauschreaktionen fehlt. Ab T_g kommt es dann zu einer starken Abnahme der Viskosität (WLF). Bei Vitrimeren liegt T_v oberhalb von T_g , wodurch sie sich bis zu T_v wie Duomere verhalten. Ab T_v sind sie schweiß- und unformbar. Über die Katalysatorart, die chemischen Eigenschaften der Monomere und die Konzentration aller Komponenten kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Umesterung gesteuert werden und somit der T_v und dessen Übergangsbereich eingestellt werden. ^[18]

2.4.3 Spannungsrelaxation

Manche Kunststoffe besitzen die Fähigkeit, Spannungen durch Relaxationsvorgänge abzubauen. Für die Charakterisierung werden sie in einem Rheometer verdreht (wodurch sich eine Schubspannung aufbaut), erwärmt und das Drehmoment gemessen. Durch die Beweglichkeit der Ketten kommt es dann zu einem Abbau der Spannung über die Zeit. Bei thermoplastischen Kunststoffen erfolgt dies aufgrund von physikalischen Umstrukturierungsvorgängen.

Bei Vitrimeren findet die Spannungsrelaxation durch die chemische Umbildung von kovalenten Verbindungsstellen im Netzwerk statt, ein Vorgang, der ebenfalls im Zuge eines Spannungsrelaxationsversuches aufgezeichnet werden kann. ^[14]

2.4.4 Berechnung des T_v

Aus einer dynamisch mechanischen Analyse wird das Speichermodul E' im gummielastischen Bereich bestimmt. Bei einer angenommenen Inkompressibilität (Poissonzahl $\nu = 0.5$) ergibt sich der Schubmodul G' aus Formel 1.

$$G' = \frac{E'}{2(1 + \nu)}$$

Formel 1: Berechnung des Schubmoduls G' aus dem Speichermodul E' und der Poissonzahl ν .

Die Relaxationszeit τ^* ergibt sich aus Formel 2. Die Topologie Einfriertemperatur T_v korrespondiert zu einer Viskosität von $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$$\tau^* = \frac{\eta}{G'}$$

Formel 2: Berechnung der Relaxationszahl τ^ aus der Viskosität η und dem Schubmodul G' .*

Aus den Relaxationskurven bei verschiedenen Temperaturen wird der Arrheniusgraph für das jeweilige untersuchte Material gebildet. Aus der Geradengleichung (Arrheniusgleichung) kann T_v bestimmt werden.

$$\ln(\tau^*) = \frac{Ea}{R} * \frac{1000}{T_v} + c$$

Formel 3: Arrheniusgleichung

Wobei:

Gaskonstante $R = 8.314 \text{ (kg}\cdot\text{m}^2)/(\text{s}^2\text{mol}\cdot\text{K})$

$Ea =$ Aktivierungsenergie

Ea/R ...Ist die Steigung der Arrheniusgeraden

$T_v =$ Topologie-Einfriertemperatur

$C =$ Schnittpunkt zwischen der Arrheniusgeraden und der y -Achse

2.5 Formgedächtnis

Polymere mit Formgedächtnis besitzen die Fähigkeit ihre Form durch einen äußeren Reiz zu verändern. Im Zuge der Produktion erhält ein Bauteil seine permanente Form. Anschließend wird es in eine temporäre Form überführt und diese Form gespeichert. Dieser Schritt wird Programmieren genannt. Das Programmieren kann entweder durch Erwärmen, Verformen und anschließendes Abkühlen oder durch Kaltverformung erfolgen. Ein neuerliches Aufwärmen des Bauteils auf die Übergangstemperatur führt zu einem selbstständigen Umformen zurück in die permanente Form. Die wiederhergestellte Form kann abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Materials von der ursprünglichen permanenten Form abweichen. ^[19]

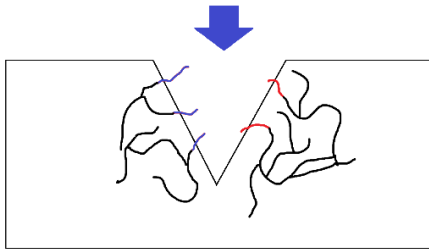
Um die Anwendungstemperatur sind die Polymerketten in Kunststoffen, mit Ausnahme von Elastomeren, stark in ihrer Bewegungsfähigkeit eingeschränkt. Erwärmt man das Bauteil, erhöht sich die Mobilität und die Polymerketten können sich neu anordnen. Bei Kunststoffen mit der Fähigkeit des Formgedächtnisses nützt man physikalische Verbindungspunkte zwischen den Ketten, um eine temporäre Form zu speichern. Dies kann zum Beispiel mittels Copolymeren oder eingebauten funktionalen Gruppen verwirklicht werden. ^[19]

2.5.1 Formgedächtnis unterstützte Selbstheilung

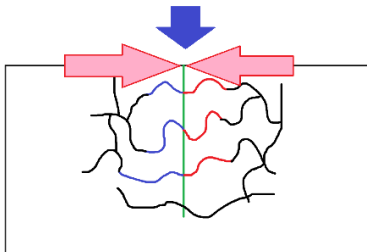
Eine besondere Technik für Selbstheilung ist die sogenannte Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung (zu Englisch: shape memory assisted self-healing, SMASH). Hierbei wird einem Material durch Erwärmen auf T_g eine gestreckte temporäre Form gegeben, welche anschließend durch Abkühlen unter T_g eingefroren wird. Kommt es nun zu einem Riss, wird das Material auf T_v erwärmt. Dadurch zieht es sich in einem ersten Schritt wieder in die permanente Form zusammen. Dieser Schritt ist wichtig, da dadurch die Flächen eines Risses ohne externe Krafteinwirkung aneinandergedrückt werden. Durch die Zusammenführung der Rissflächen ist eine Diffusion der einzelnen Polymerketten möglich (physikalische Heilung). Darüber hinaus führen Austauschreaktionen und die Ausbildung von neuen kovalenten Netzwerkbindungsstellen zu einer chemischen Heilung des Risses. Abbildung 5 zeigt beispielhaft die Prozessschritte von SMASH.



Durch Erwärmen kann das Objekt von seiner permanenten Form in eine temporäre Form überführt werden. Durch Abkühlen wird die temporäre Form beibehalten.



Das Objekt wird beschädigt.



Durch Erhitzen auf T_v zieht sich das Objekt wieder in seine permanente Form zusammen. Der Riss schließt sich.

Bei T_v kommt ebenfalls es zu einer chemischen Heilung durch reversible Bindungsaustauschreaktionen.

Abbildung 5: Schematische Darstellung von SMASH.

2.6 Photopolymerisation

Werden Monomere durch eine photochemische Reaktion polymerisiert, spricht man von einer Photopolymerisation. Diese kann radikalisch oder ionisch ablaufen. Bei der ionischen Photopolymerisation werden starke Säuren durch die photochemische Spaltung von Salzen, beispielsweise Diazonium- oder Sulfoniumsalze, erzeugt. Diese wiederum fungieren als Katalysatoren für die Polymerisation. ^[20]

Bei einer radikalischen Photopolymerisation wird ein Photoinitiator angeregt und zerfällt. Hierfür besitzen Photoinitiatoren funktionelle Gruppen (mit zum Beispiel einem konjugierten Pi-System), welche in der Lage sind, Licht zu absorbieren. Verschiedene Photoinitiatoren absorbieren in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen. Der Initiator wird photochemisch gespalten und es bilden sich Radikale, welche dann wiederum radikalisches Kettenwachstum initiieren. Aufgrund unterschiedlicher Mechanismen dieser photochemischen Spaltung unterscheidet man zwei Typen von Photoinitiatoren. Bei Typ I - Initiatoren bricht eine chemische Bindung direkt durch die Aufnahme von Photonen auf. Bei Typ II - Initiatoren wird ein Wasserstoffatom von einem benachbarten Molekül abstrahiert. Generell müssen Photoinitiatoren eine hohe Absorption im jeweiligen Wellenlängenbereich aufweisen, eine hohe Radikalausbeute liefern, gut im zu polymerisierenden Harz lösbar sein und eine lange Haltbarkeit aufweisen. ^[21]

Die radikalische Kettenwachstumsreaktion läuft schematisch wie folgt ab:

Photoinitiator: $PI \rightarrow 2R\bullet$ (Spaltung unter Licht oder Strahlung)

Startreaktion: $R\bullet + M \rightarrow IM\bullet$

Wachstumsreaktion: $RM\bullet + nM \rightarrow R[M]_nM\bullet$

Zu einem Abbruch der Polymerisation kommt es aufgrund von Rekombination oder Disproportionierung:

Rekombination: $R[M]_nM\bullet + X\bullet \rightarrow R[M]_nMX$

Disproportionierung: $R[M]_nM\bullet + R[M]_nM\bullet \rightarrow R[M]_nMH + R[M]_{(n-1)}CH=CH$

Wobei: PI...Photoinitiator, R...Radikal, •...Aktives Zentrum, M...Monomer, X...Beliebige andere Kette, H...Wasserstoff, C...Kohlenstoff

2.6.1 Polymerisation von Acrylaten

Die Polymerisation von Acrylaten ist komplex und wird erst seit etwa 20 Jahren genauer erforscht. Polyacrylate unterscheiden sich von vielen anderen Polymeren, da es während der Polymerisation nicht nur zu intermolekularen Austauschreaktionen kommt, sondern auch intramolekulare Reaktionen stattfinden. Bei einer radikalischen Polymerisation greift das Radikal typischerweise das schwächer substituierte Kohlenstoffatom an. Das dadurch gebildete neue Radikal ist stabiler, da das benachbarte Kohlenstoffatom höher substituiert ist. Das bedeutet, dass das benachbarte Kohlenstoffatom mit mehreren organischen Resten an Stelle von Wasserstoff verbunden ist. Dieses Zwischenradikal greift nun die Doppelbindung des Acrylats an und es beginnt ein Kettenwachstum. ^{[22][23]}

Die Reaktionsbedingungen haben einen großen Einfluss auf die Struktur des resultierenden Polymers. Bei Acrylaten wird die Struktur stark durch sogenannte "backbiting"-Vorgänge beeinflusst. Hierbei wandert das Radikal vom Ende der Kette an eine andere Stelle, während gleichzeitig ein Wasserstoffatom abstrahiert wird oder seine Position innerhalb des Moleküls wechselt. Diese intramolekulare Transferreaktion führt zu einem tertiären Radikal, welches wiederum Ausgangspunkt für eine Verzweigung ist. Obwohl durch intramolekulare Kettenaustauschreaktionen nur ein kleiner Anteil der Verzweigungsstellen gebildet wird, führen sie aufgrund von intermolekularer Kettenübertragung zu langen Verzweigungen. Diese haben einen großen Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften des Polymers. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt entweder durch Rekombination oder durch Disproportionierung. ^[23]

Während es sich bei der radikalischen Homopolymerisation von Acrylaten um eine Kettenwachstumsreaktion handelt, kommt es bei der Zugabe von Thiolvernetzern zusätzlich auch zu einem Stufenwachstum. Aus dieser Kombination von Stufen- und Kettenwachstum entsteht ein vernetztes Thiol-En Polymer. Genauer beschrieben wird dieser Vorgang im nachfolgenden Kapitel.

2.7 Click Chemie

Für die Polymerisation von Vitrimeren eignet sich die sogenannte Click-Chemie. Dabei handelt es sich um eine 2001 definierte Synthesestrategie, welche als Ziel die Findung neuer nützlicher Verbindungen hat. Nach Kolb, Finn und Sharpless gilt die Reaktion als Click-Reaktion, wenn folgende Punkte erfüllt sind: ^[24]

- Es muss eine modulare und breite Anwendung möglich sein.
- Die Reaktion muss zu einer hohen Ausbeute führen.
- Es dürfen hierbei keine störenden Nebenprodukte entstehen.
- Es handelt sich um eine stereospezifische Reaktion.
- Die Reaktion sollte unter einfachen Bedingungen ablaufen und unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff sein.
- Die Ausgangsreagenzien sollten leicht erhältlich sein.
- Es können handhabbare und leicht entfernbare Lösungsmittel verwendet werden.
- Eine einfache Isolierung der Produkte muss möglich sein.

Thiole können unter einfachen Bedingungen reagieren, weshalb sich verschiedene Thiol-Click Reaktionen etabliert haben. Zu ihnen zählen Thiol-Epoxy-, Thiourethan- und Thiol-Halogenreaktionen. ^[25] Im Weiteren wird auf die radikalisch induzierte Thiol-En und Thiol-In Reaktion, sowie auf die katalytischen Thiol-Michael Reaktion eingegangen.

2.7.1 Thiol-En Reaktion

Bei dieser radikalischen Reaktion reagiert ein Thiol (-SH) mit einem Alken (-C=C-). Nach dem homolytischen Zerfall eines (Photo)Initiators, abstrahieren die gebildete Radikale ein Wasserstoffatom von der Thiolgruppe und ein Thiyl-Radikal wird gebildet. Dieses Thiyl-Radikal ist in der Lage an die Kohlenstoffdoppelbindung des Alkens zu addieren. Es wird ein kohlenstoffzentriertes Radikal gebildet. Durch Kettenübertragung wird ein Wasserstoffatom von einem weiteren Thiol abstrahiert und ein neues Thiyl-Radikal entsteht. Die Wachstumsreaktion und die Kettenübertragung finden alternierend statt. Unter idealen Voraussetzungen sind Umsätze von nahezu 100% möglich, wenn es sich um eine reine Stufenwachstumsreaktion handelt. Der große Vorteil der Thiol-En Reaktionen ist die Möglichkeit, die Eigenschaften des resultierenden Polymers gezielt einstellen zu können. Hierbei findet durch Verwendung von multifunktionalen Thiolen und Alkenen mit elektronenziehenden Gruppen an der Kohlenstoffdoppelbindung (bspw. Bei Acrylaten und Methacrylaten) nicht nur eine Stufen- sondern auch eine Kettenwachstumsreaktion statt. Bei

einer Kettenwachstumsreaktion kommt es zu einer Homopolymerisation der Acrylate bzw. Methacrylate. Abbildung 6 zeigt schematisch die unterschiedlichen Reaktionskreisläufe. [26]

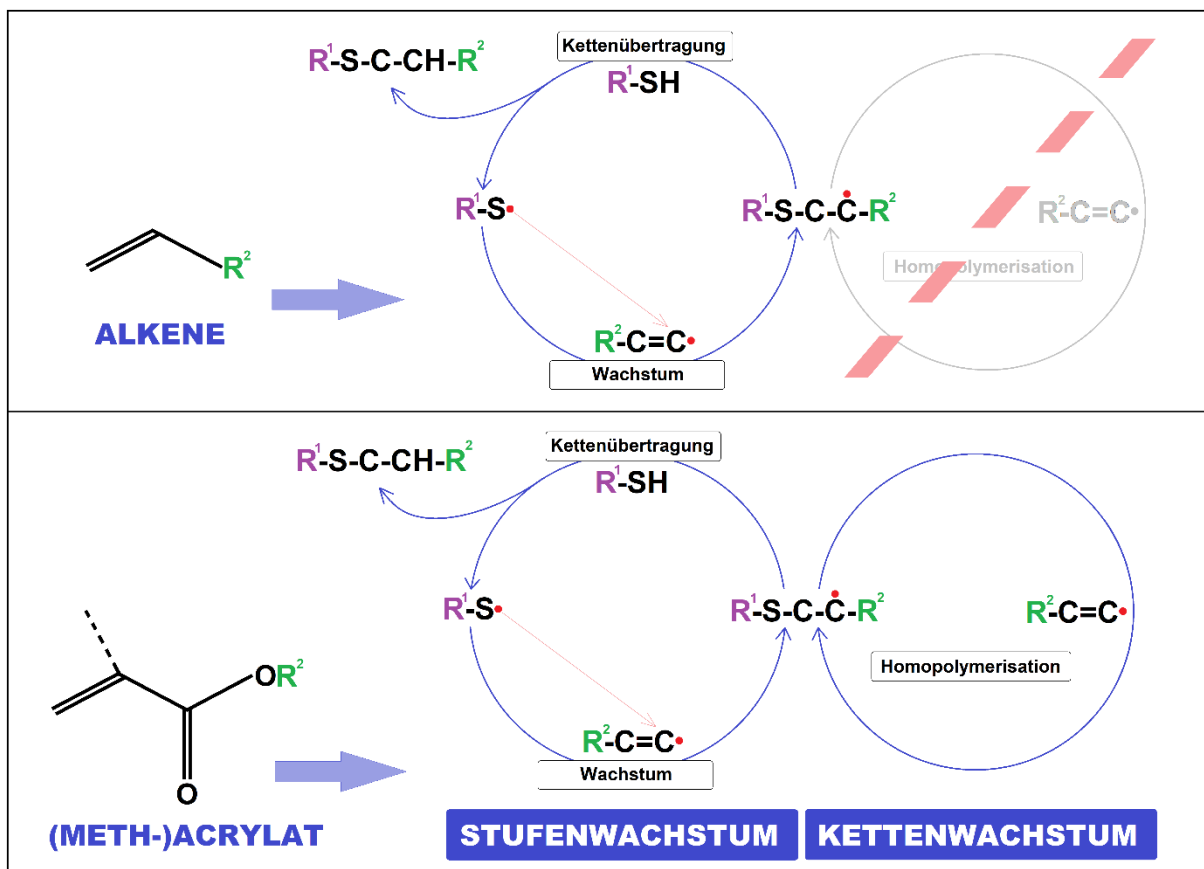


Abbildung 6: Thiol-En Reaktion zwischen einem Thiol und einem Alken (oben) und zwischen einem Thiol und einem (Meth)Acrylat (unten).

Aufgrund der raschen Reaktion und der hohen Polymerisationsgrade eignen sich Thiol-En Reaktionen für additive Drucktechniken wie zum Beispiel der Stereolithografie oder der "Digital Light Processing" Technik. [27] Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von "Microarrays", welche für molekularbiologische Untersuchungen benötigt werden. [28]

2.7.2 Thiol-Michael Reaktion

Bei der Thiol-Michael Reaktion handelt es sich um eine anionische Additionsreaktion. Neben einem Thiol und einem Alken mit elektronenziehenden Gruppen an der Kohlenstoffdoppelbindung (wie zum Beispiel einem Methacrylat) wird ein basischer Katalysator benötigt. [29] Dieser abstrahiert das Wasserstoffatom von einem Thiol. Das dadurch entstehende Thiolatanion greift die $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung des Alkens an. Unabhängig von der Struktur hat der Säuregehalt des Thiols den größten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

[30] Weitere wichtige Faktoren für die Geschwindigkeit sind das gewählte Lösungsmittel und die Alkalität des Katalysators. [29]

Mittels Thiol-Michael Additionsreaktion können zum Beispiel komplexe Formgedächtnispolymere aus mehreren multifunktionalen Monomeren mit unterschiedlicher Reaktivität hergestellt werden. Diese weisen zwei Glasübergangstemperaturen auf und können so bei steigender Temperatur drei verschiedene Formen durchlaufen (Stichwort: Triple Shape Memory). [31]

2.7.3 Thiol-In Reaktion

Bei dieser radikalisch induzierten Reaktion reagieren ein Thiol und ein Alkin (Kohlenstoffdreifachbindung) miteinander. Analog zur Thiol-En Reaktion werden im ersten Schritt Thiyl-Radikale nach Wasserstoffabstraktionen gebildet. Diese Thiyl-Radikale addieren an die Kohlenstoffdreifachbindung des Alkins. Es wird ein Vinylsulfid gebildet, das mit einem zweiten Thiyl-Radikal reagiert. Diese zweistufige Reaktion führt zu Polymeren mit einer sehr hohen Vernetzungsdichte. [32]

Kombiniert man die oben genannten Reaktionstypen, können so Polymere mit spezifisch einstellbaren (mechanischen) Eigenschaften hergestellt werden. Durch Thiol-In Reaktionen können zum Beispiel Membrane aus Polyvinylidenfluorid funktionalisiert werden. Solche Membranen werden unter anderem für Transplantate verwendet. [33]

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Verwendete Chemikalien

Das in dieser Arbeit beschriebene Harzsystem besteht aus einem Acrylat, Methacrylat und Thiol sowie einem Katalysator und einem Photoinitiator.

3.1.1 2-Hydroxy-3-Phenoxypropylacrylat (HPPA)

- Monofunktionales Acrylat mit einer OH-Gruppe,
- Hersteller: Sigma Aldrich
- Molare Masse: 222.24 g/mol
- Dichte: 1.16 g/mL

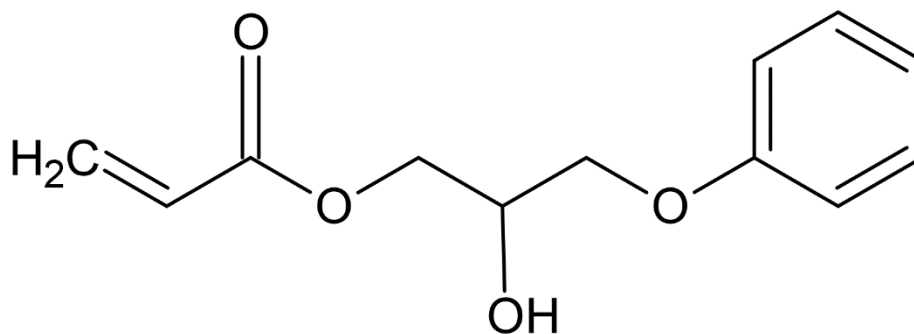


Abbildung 7: Chemische Struktur von HPPA.

3.1.2 Bisphenol A Glycerolat Dimethacrylat (bisGMA)

- Difunktionales Methacrylat mit OH-Gruppen,
- Hersteller: Sigma Aldrich
- Molare Masse: 512.59 g/mol
- Dichte: 1.161 g/mL

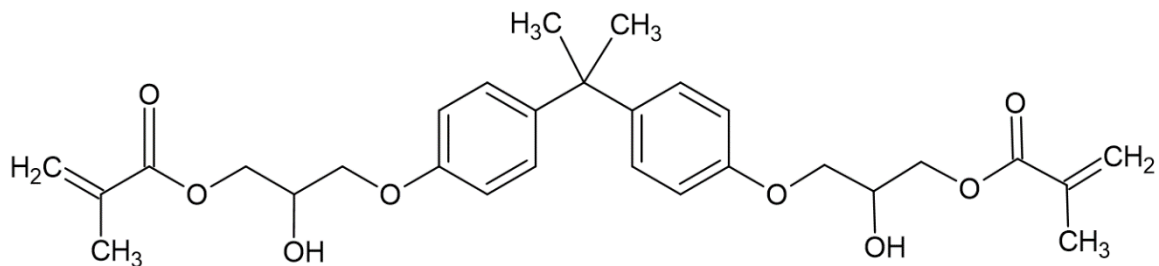


Abbildung 8: Chemische Struktur von bisGMA.

3.1.3 Trimethylolpropan Tris(3-Mercaptopropionat) (TMPMP)

- Tri-funktionales Thiol mit Ester-Gruppen,
- Hersteller: Firma Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH
- Molare Masse: 398.56 g/mol

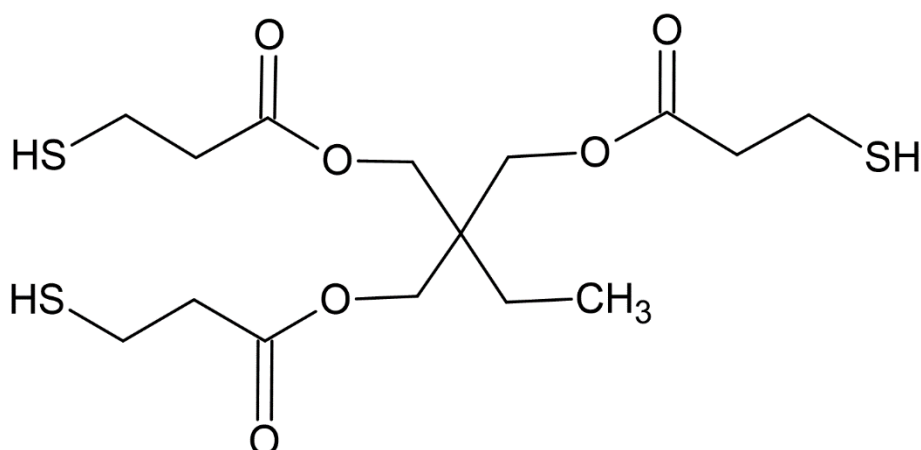


Abbildung 9: Chemische Struktur von TMPMP.

3.1.4 Miramer A99 (EGMP)

- Katalysator für die Umesterung mit einer Methacrylatgruppe,
- Hersteller: Miwon Austria Forschung und Entwicklung GmbH
- Die molare Masse wird vom Hersteller nicht bekanntgegeben.

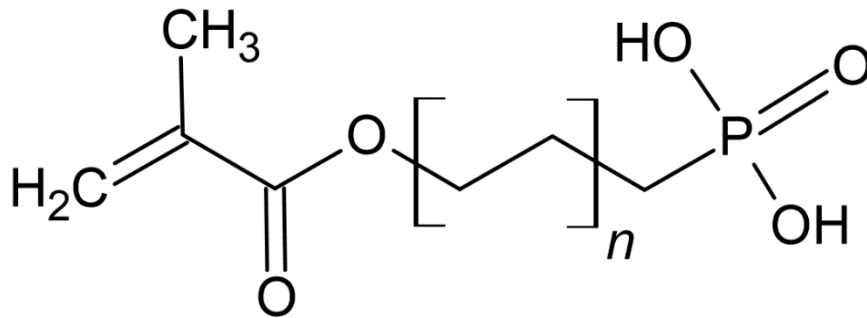


Abbildung 10: Strukturformel von Miramer A99. n ist nicht bekannt.

3.1.5 Phenylbis (2,4,6-Trimethylbenzoyl) Phosphinoxid (BAPO)

- Photoinitiator
- Lieferant: Schmid Rhyner AG
- Molare Masse: 418.46 g/mol

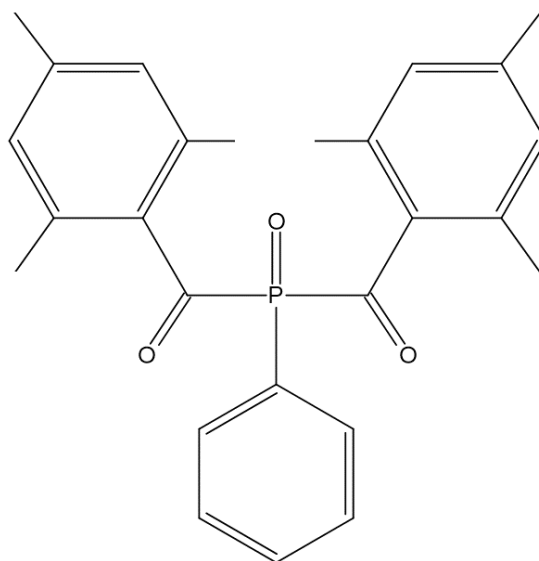


Abbildung 11: Strukturformel von BAPO.

3.1.6 Glycerol 1,3 Diglycerolat Diacrylat (GDGDA)

- Für Vorversuche beinhaltet die Formulierung GDGDA statt bisGMA. Es handelt sich hierbei um ein di-funktionales Acrylat mit OH-Gruppen
- Hersteller: Sigma Aldrich
- Molare Masse: 348.35 g/mol

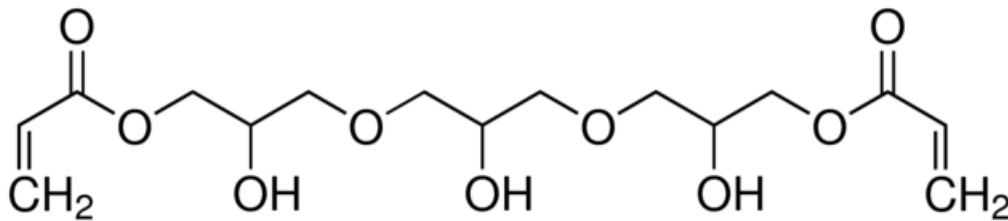


Abbildung 12: Chemische Struktur von GDGDA.

3.2 Formulierungen und deren Herstellung

Für diese Arbeit wurden vier verschiedene Formulierungen untersucht, die sich durch ihren jeweiligen Thiol-Gehalt unterscheiden. Sie wurden alle nach demselben Ablauf hergestellt, der nachfolgend im Detail beschrieben wird.

3.2.1 Probenbezeichnung

Abbildung 13 zeigt die Bestandteile, aus denen sich die Probenbezeichnung zusammensetzt.

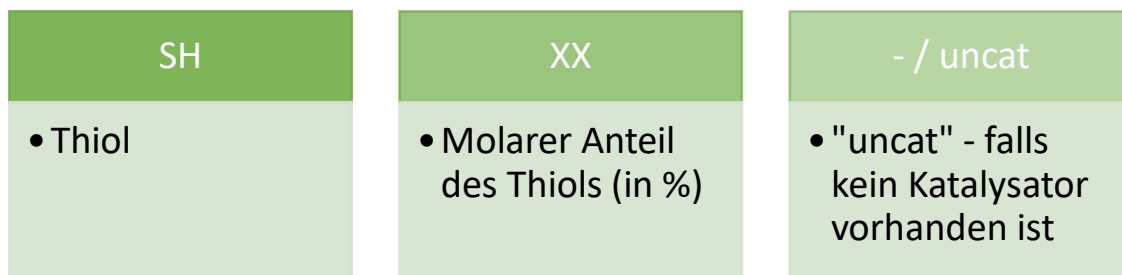


Abbildung 13: Zusammensetzung der Probenbezeichnung.

Beispiele:

- SH14 = Formulierung mit 14 mol % Thiol
- SH3.5uncat = Formulierung mit 3.5 mol % Thiol und ohne Katalysator

Für die Vorversuche wurden auch Formulierungen mit GDGDA statt bisGMA untersucht. Diese werden in weiterer Folge mit GDGDA-SH abgekürzt.

3.2.2 Mischungsverhältnisse

Die Mischungsverhältnisse der drei Monomere HPPA, bisGMA und TMPMP für die jeweiligen Formulierungen sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Tabelle 1: Prozentueller Anteil des molaren Gewichtes der einzelnen Monomere für die untersuchten Harzformulierungen.

Formulierung	SH0	SH3.5	SH7	SH14
Monomere	<i>mol%</i>	<i>mol%</i>	<i>mol%</i>	<i>mol%</i>
HPPA	85	80	80	74
bisGMA	15	16.5	13	12
TMPMP	0	3.5	7	14

3.2.3 Herstellungsprotokoll

BisGMA wird gekühlt gelagert und weist eine hohe Viskosität auf. Ein Erwärmen auf Raumtemperatur für eine einfachere Einwaage hat sich als praktikabel herausgestellt. Alle anderen Bestandteile sind niedrigviskos. Die Formulierungen wurden wie folgt hergestellt:

- 1.) Einwaage der Monomere bisGMA, HPPA und des Katalysators EGMP.
- 2.) Die Viskosität von bisGMA ist bei Raumtemperatur deutlich höher als die Viskosität der anderen Bestandteile. Für eine leichtere und schnellere Mischbarkeit wird die Formulierung für 10 Minuten auf 60°C erhitzt.
- 3.) Mischung der Bestandteile für 120 Sekunden in einem Vortex Mixer VM-200 bei 100% Leistung.
- 4.) Zugabe von TMPMP und BAPO.
- 5.) Homogenisieren für mindestens 15 Minuten im Ultraschallbad bei 100% Intensität und 60°C Wassertemperatur. Hierbei ist darauf zu achten, dass sich das Ultraschallbad nicht über 60°C erwärmt.

3.3 Prüfkörperherstellung

Als Ausgangsprobekörper diente ein 40x20x0.5 mm Probekörper, aus welchem in weiterer Folge die Prüfkörper für die jeweiligen Experimente zugeschnitten wurden. Hergestellt wurde dieser durch Formgießen. Bei der benutzten Form handelte es sich um eine Silikonform, zu sehen auf Abbildung 14.

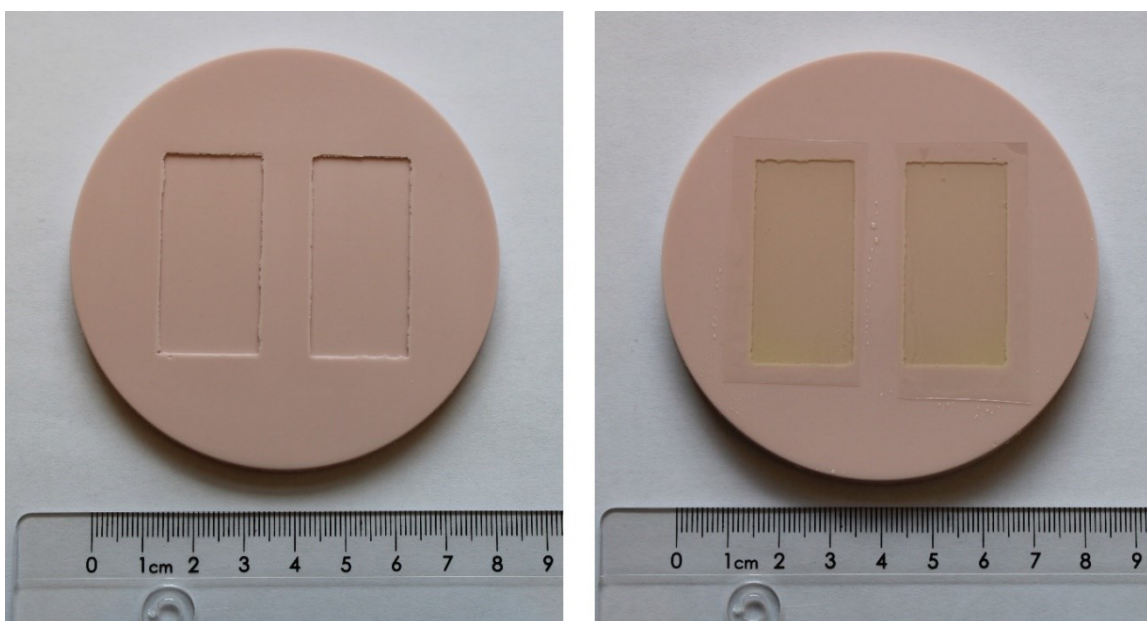


Abbildung 14: Benutzte Silikonform. Links in ungefülltem und rechts in befülltem Zustand.

Herstellungsverfahren des Prüfkörpers:

- 1.) Um die Viskosität zu senken und dadurch eine vollständige Benetzung der Form zu erleichtern, wird die Formulierung auf 40 °C erwärmt.
- 2.) Vollständige Füllung der Silikonform mittels Mikropipette.
- 3.) Luftblasen mit einer Kanüle aufstechen beziehungsweise an den Formenrand schieben, um spätere Messungen nicht zu beeinflussen.
- 4.) Die gesamte Kavität mit einer transparenten Kunststoffolie bedecken. Dadurch wird eine Meniskusbildung verhindert und eine gleichbleibende Probendicke gewährleistet. Überschüssiges Material wird dadurch entfernt.
- 5.) Die Form in einer Entfernung von 4 cm unter eine 405 nm LED-Lampe stellen und für 18 Minuten aushärten. Der Aufbau ist in Abbildung 15 zu sehen.
- 6.) Anschließend Folie entfernen, Probenkörper entformen und die Silikonform mit Ethanol reinigen.

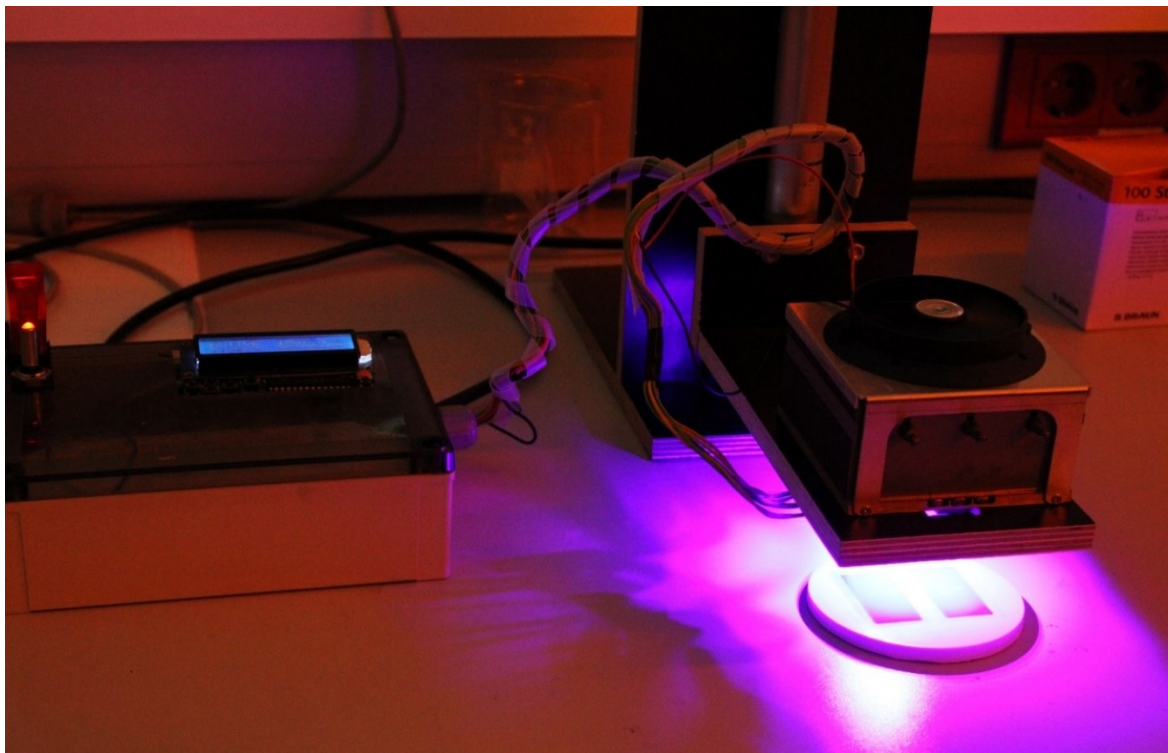


Abbildung 15: Allgemeiner Aufbau für die Aushärtung der Probenkörper.

In weiterer Folge wurde aus der Grundform der jeweils benötigte Prüfkörper geschnitten. Angestrebte Abmessungen:

- **Dynamisch-mechanische Analyse (DMA):** 30x0.5x4 mm
- **Zugversuch und Mikroskopie:** 40x0.5x13 mm. Das Herausschneiden aus der Grundform erfolgt mittels Schablone (siehe Abbildung 16).
- **Spannungsrelaxationsmessung:** Hierzu wurde ein rundes Plättchen mit einem Durchmesser von mindestens 10 mm (Dicke 0,5 mm) mittels Stanzeisen aus dem Grundkörper herausgetrennt (siehe Abbildung 17).
- **Thermogravimetrische Analyse (TGA):** Mindestens 10 mg schwere Fragmente welche kleiner als der Messtiegel sind. Sie sollten die Wand des Messtiegels nicht berühren.

Zur Verhinderung von möglichen Randeffekten ist vor allem für die DMA und den Zugversuch auf eine saubere und glatte Kante der Prüfkörper zu achten. Auch sollten direkt im Prüfungsbereich der Proben keine Luftblasen vorhanden sein.

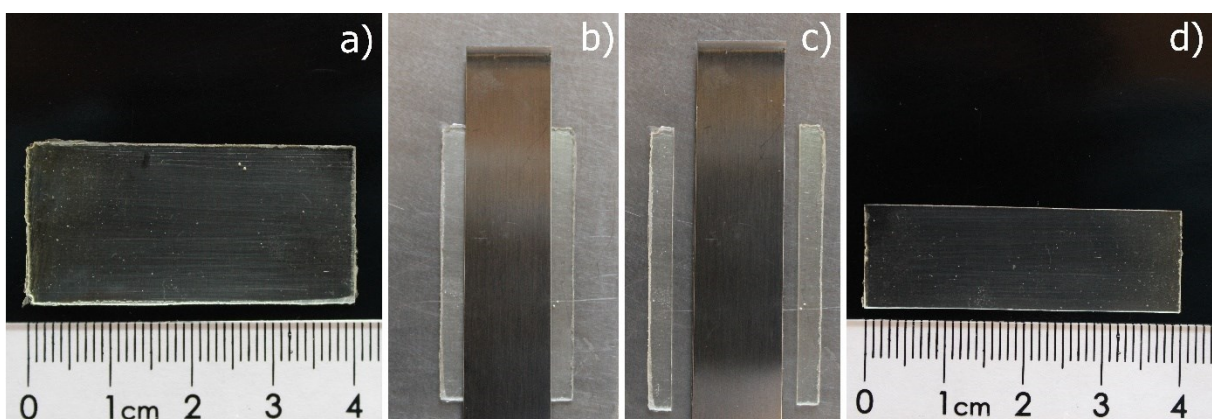


Abbildung 16: Zuschneiden des Prüfkörpers für die Mikroskopie und den Zugversuch.
a) Frische Grundform b) Auflegen der Schablone c) Zuschneiden d) fertiger Prüfkörper

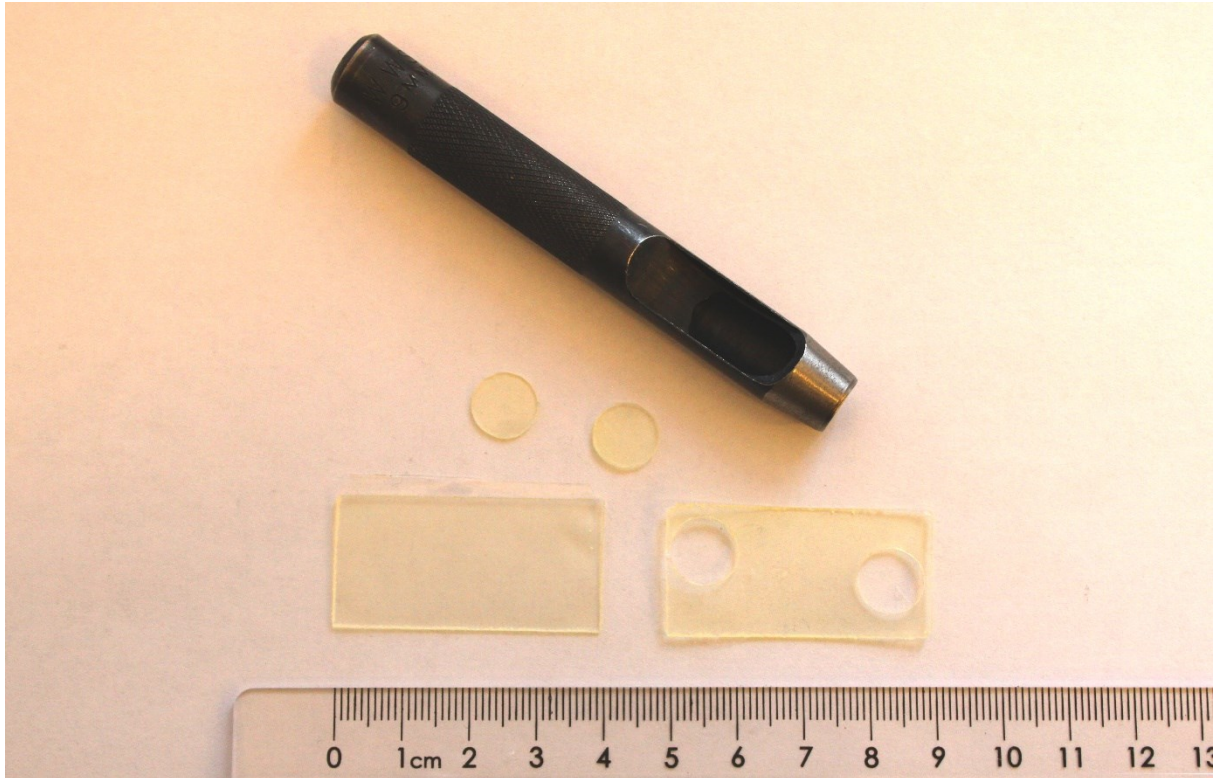


Abbildung 17: Präparation der Prüfkörper für den Spannungsrelaxationsversuch mittels Stanzeisen.

3.3.1 Benutzte Lampen für die Photopolymerisation

LED-Lampe für die Herstellung der Probenkörper

Für die Aushärtung der Probenkörper wurde eine LED-Lampe benutzt (siehe Abbildung 15)

Wellenlänge: 405 nm und einer

Intensität: 69.5 mW/cm² benutzt

UV-Lampe für Vorversuche

Für Vorversuche wurde eine Hg UV-Lampe benutzt.

Hersteller: Fusion UV (jetzt Heraeus Noblelight)

Modell: Lighthammer I6P3

Leistung: 200 W/cm

3.4 Heilungsprotokoll

Für die Zugversuche und die Untersuchungen unter dem Mikroskop mussten Prüfkörper den vollständigen Heilungsprozess durchlaufen (SMASH). Das für alle Prüfkörper angewandte Heilungsprotokoll sieht wie folgt aus:

- 1.) Der Prüfkörper wird auf die Glasübergangstemperatur (T_g) erwärmt, und bei dieser Temperatur auf 105% gedehnt.
- 2.) Anschließend die Form bei dieser Temperatur mit Hilfe von Klammern fixieren und anschließend wieder auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Der Prüfkörper hat jetzt seine temporäre Form und behält diese bei.
- 3.) Den Prüfkörper mit einem Messer kerben.

Anmerkung: Vor allem bei den Formulierungen von SH0 und SH3.5 kann das Kerben auch im noch warmen Zustand erfolgen, da sonst die Oberfläche sehr hart ist. Die Schnittkante ist dann eher brüchig. Bei den Formulierungen SH7 und SH14 ist nur eine geringe bzw. keine Erwärmung nötig, da sich die T_g in der Nähe der Raumtemperatur befindet. Bei diesen Temperaturen wird der Prüfkörper nur gedehnt und festgeklemmt und in diesem Zustand gekerbt.

- 4.) Die Klammern werden entfernt und der Prüfkörper für 5 h bei 180 °C in einem Umluftofen getempert, wo sich die permanente Form wieder einstellt und es zu einer Heilung kommt.

Abbildung 18 zeigt die benutzten Messer für den Kerbvorgang. Das hauptsächlich benutzte Messer stammt aus einem Mikrotom der Firma Leica. Die Kerben wurden händisch zugefügt. Abbildung 19 zeigt die Zielgeometrie der Kerbe. Die Konstruktion für die Streckung und Beschädigung des Prüfkörpers ist in Abbildung 20 zusammengefasst.

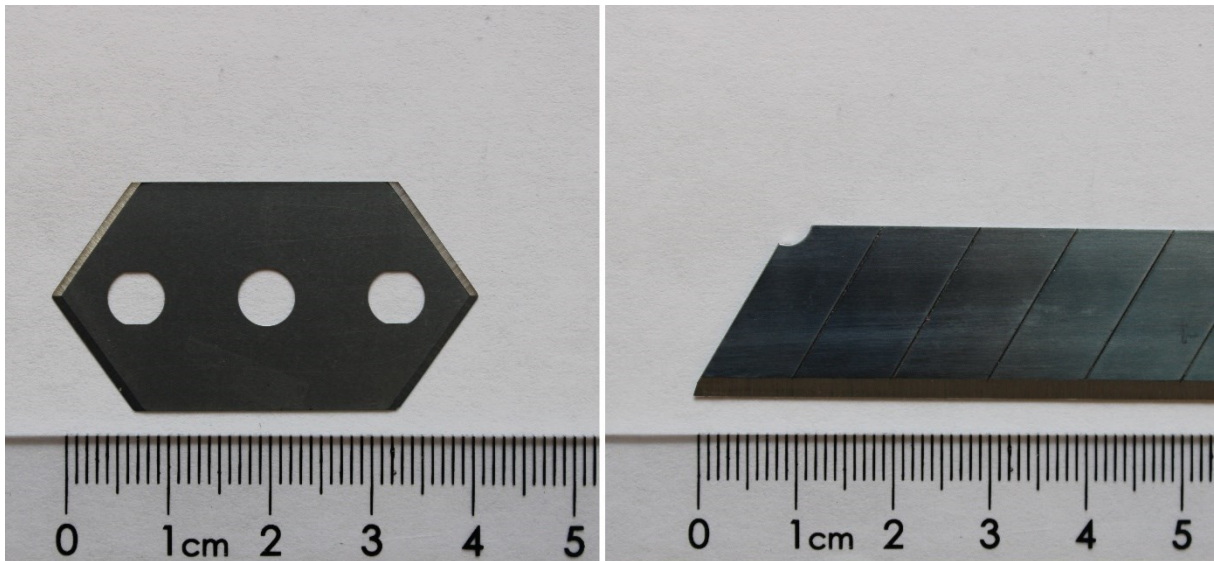


Abbildung 18: Benutzte Messer für das Kerben. Links: Leica-Klinge, Rechts: Cutter-Messer für breitere Schnitte.

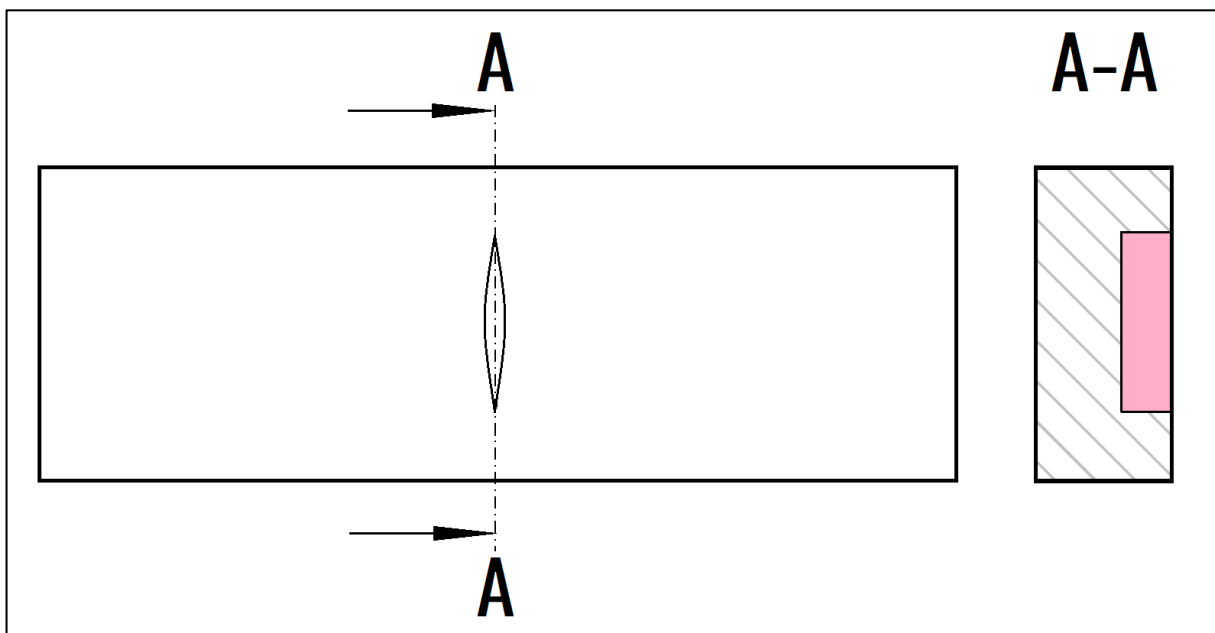


Abbildung 19: Zielgeometrie der Beschädigung in den Prüfkörpern.

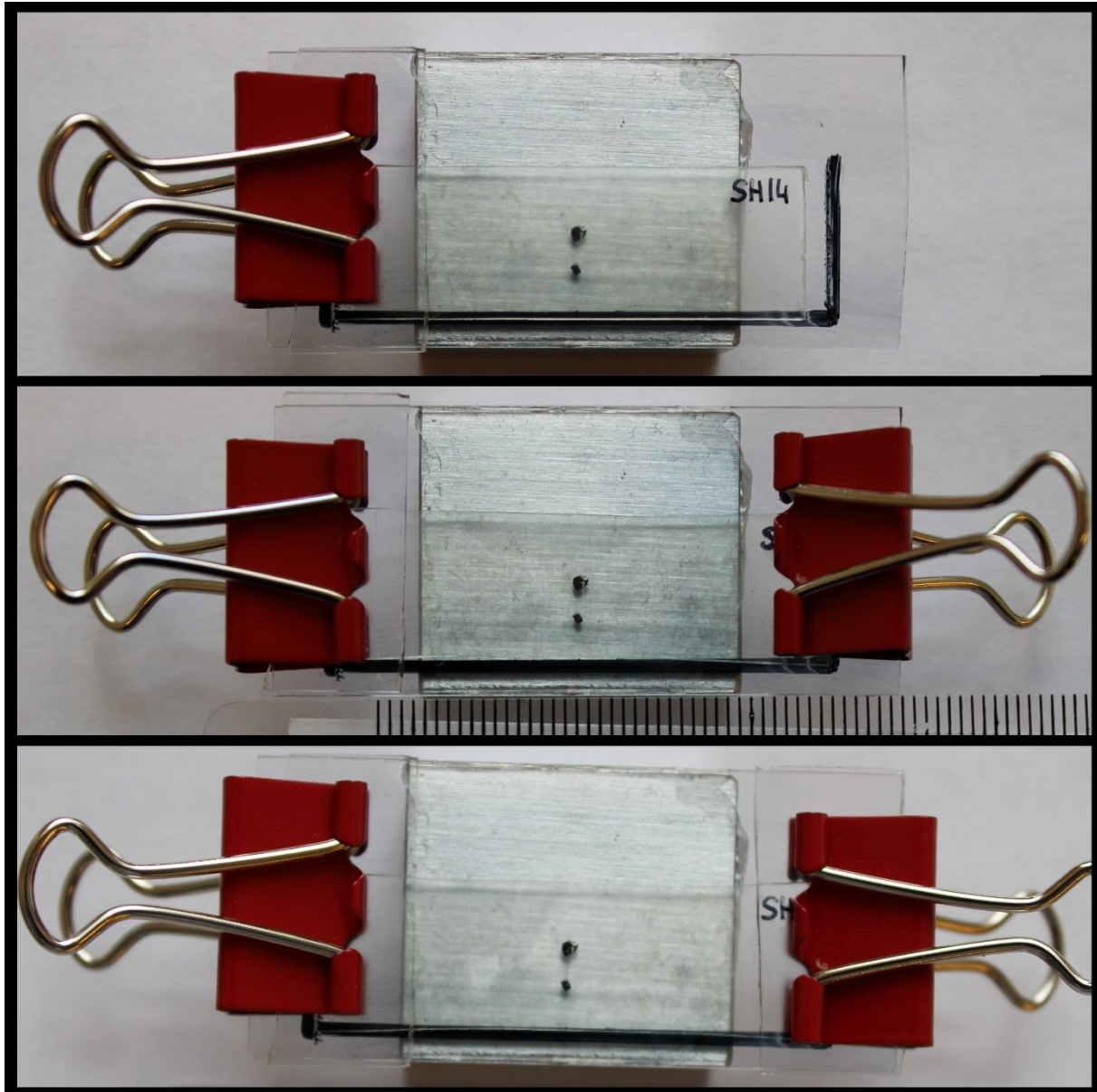


Abbildung 20: Allgemeine Konstruktion für die Streckung und Kerbung. Oben: Prüfkörper in ungedehntem Zustand, mittig: nach dem Erwärmen wird der Prüfkörper gestreckt und festgeklemmt, unten: Prüfkörper mit Kerbe.

3.5 Durchgeführte Versuche

Zugversuch

Die Zugversuche wurden auf einer Zwick/Roell Zugprüfmaschine der Type Xforce HP bei Raumtemperatur durchgeführt.

Einspannlänge: 10 mm

Zuggeschwindigkeit: 5 mm/min

Für weiche Proben (thermisch unbehandelte Prüfkörper)

Einspanndruck: 2 bar

Klemmen: Keramik

Für harte Proben (thermisch behandelte Prüfkörper)

Einspanndruck: 2 bar und nach dem Schließen der unteren Klemme Erhöhung auf 6 bar.

Klemmen: Metall, aufgeraut

Spannungsrelaxation

Die Spannungsrelaxationszeit wurde mittels eines Physica MCR 501 Platte-Platten-Rheometers der Firma Anton Paar bestimmt.

Erreichen des Gleichgewichts: 20 N Normalkraft für 20 Minuten

Torsionsdehnung: 3% bei 170, 180, 190 und 200 °C

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch mechanische Analyse wurde auf einer DMA/SDTA861e der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

Steuerung: Weggesteuert

Starttemperatur: -20 °C

Endtemperatur: 120 °C

Aufheizrate: 2 K/min

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermische gravimetrische Analyse wurde auf einem TGA/DSC1 thermogravimetrischen Analyser der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Das Temperaturgleichgewicht wurde nach 20 Minuten bei 25 °C erreicht.

Atmosphäre: Stickstoff (Flussrate: 50 ml/min)

Starttemperatur: 23 °C

Endtemperatur: 600 °C

Aufheizrate: 10 K/min

Schmelztiiegel: Aluminium

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Reaktionskinetik wurde auf einem Vertex 70 Spektrometer der Firma Bruker und mittels OPUS v7.5 Software untersucht. Für die Belichtung wurde dieselbe 405 nm LED-Lampe benutzt, wie für die Aushärtung der Probenkörper.

Bauweise: Transmission

Messbereich: 4000 cm⁻¹ bis 800 cm⁻¹ mit einer Auflösung von: 4 cm⁻¹

Optische Lichtmikroskopie

Die Proben wurden mit einem Lichtmikroskop der Firma Olympus unter Aufsicht untersucht.

Für Vorversuche wurden Prüfkörper aus GDGDA-SH14 hergestellt und untersucht. Für die Versuche Reaktionskinetik, TGA, DMA, Spannungsrelaxation und FTIR wurden alle Formulierungen, also SH0, SH3.5, SH7 und SH14, untersucht. Für die optische Lichtmikroskopie wurde zusätzlich noch eine SH10-Formulierung untersucht. Für die abschließenden Zugversuche wurden SH7, und SH14-Prüfkörper untersucht.

4 ERGEBNISSE

Hauptbestandteil der Formulierung ist einerseits das monofunktionale Acrylat HPPA und das di-funktionale Methacrylat bisGMA. Beide besitzen Ester- und OH-Gruppen für die Umesterungsreaktion, sowie eine C=C-Doppelbindung für die Polymerisation. Das Thiol TMPMP fungiert als Vernetzer und bildet mit HPPA und bisGMA im Zuge einer Thiol-En Photopolymerisation ein vernetztes Vitrimere. Auch das Thiol besitzt Estergruppen und kann somit ebenfalls an Umesterungsreaktionen partizipieren.

Durch die hohe Funktionalität des Thiols (tri-funktional) ist eine hohe resultierende Vernetzungsdichte zu erwarten. ^[34] Gleichzeitig sind SH-Verbindungsstellen flexibler als kovalente -C-C- Verknüpfungsstellen, wodurch ein höherer Thiolgehalt zu einem weicheren Netzwerk führen sollte.

Initiiert wird die Photopolymerisation durch den Photoinitiator BAPO. Als Katalysator für die Umesterung beinhaltet die Formulierung Miramer A99. Dieser Katalysator weist als Besonderheit eine Methacrylat-Gruppe auf und kann somit auch kovalent in das Netzwerk eingebaut werden.

Zu Beginn wurden an den Formulierungen Vorversuche durchgeführt, um den Einfluss der chemischen Komponenten, der Belichtungsart und der Temperatur zu untersuchen. Ziel war es, ein optimales Protokoll für die Erzeugung der Prüfkörper und die anschließende thermische Behandlung zu finden.

Beim Ansetzen der Formulierung konnte ausgehend von TMPMP der für Thiole typische Geruch nach Knoblauch festgestellt werden. ^[35] Nach dem Homogenisieren waren die Formulierungen mit Katalysator leicht gelblich.

Unmittelbar nach der Entnahme aus dem Ofen (180 °C) ging von den Proben ein leicht beißender Geruch aus, der sich allerdings nach 10 Minuten, beziehungsweise unter einem Abzug schnell verflüchtigte.

4.1 Reaktionskinetik

Um die Reaktionskinetik der Formulierungen zu untersuchen, wurden die Proben mit einem LED-Strahler (405 nm) belichtet und die Spektren nach definierten Zeiten mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometer gemessen. Über die gesamte Belichtungszeit wurde die Fläche unterhalb des Thiol-Peaks (2569 cm^{-1}) sowie des Acrylat-Peaks (1636 cm^{-1}) bestimmt und durch eine Referenzbande normiert und so anschließend der Umsatz des Thiols und der Acrylate berechnet. Abbildung 21 zeigt das Spektrum einer SH7 Formulierung vor der Belichtung und nach einer Belichtungsdauer von 200 Sekunden.

4. ERGEBNISSE

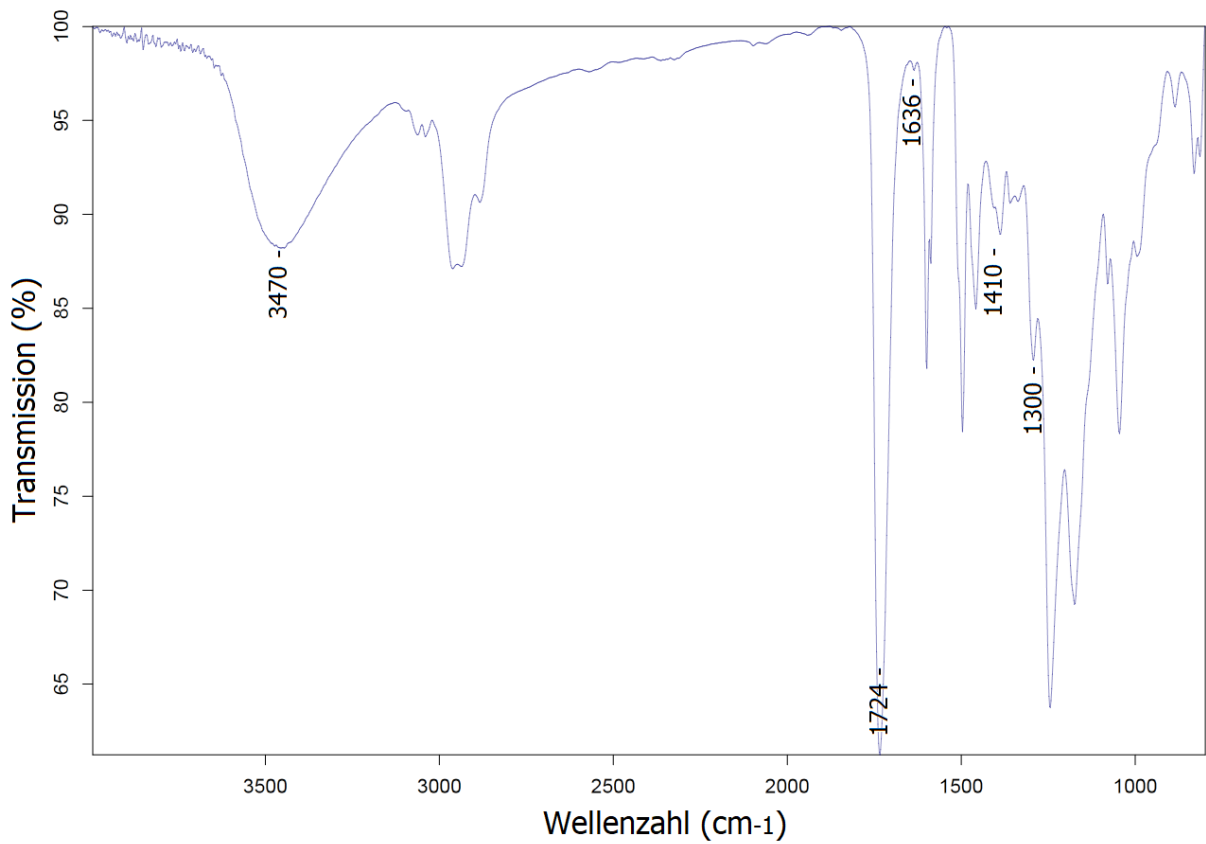
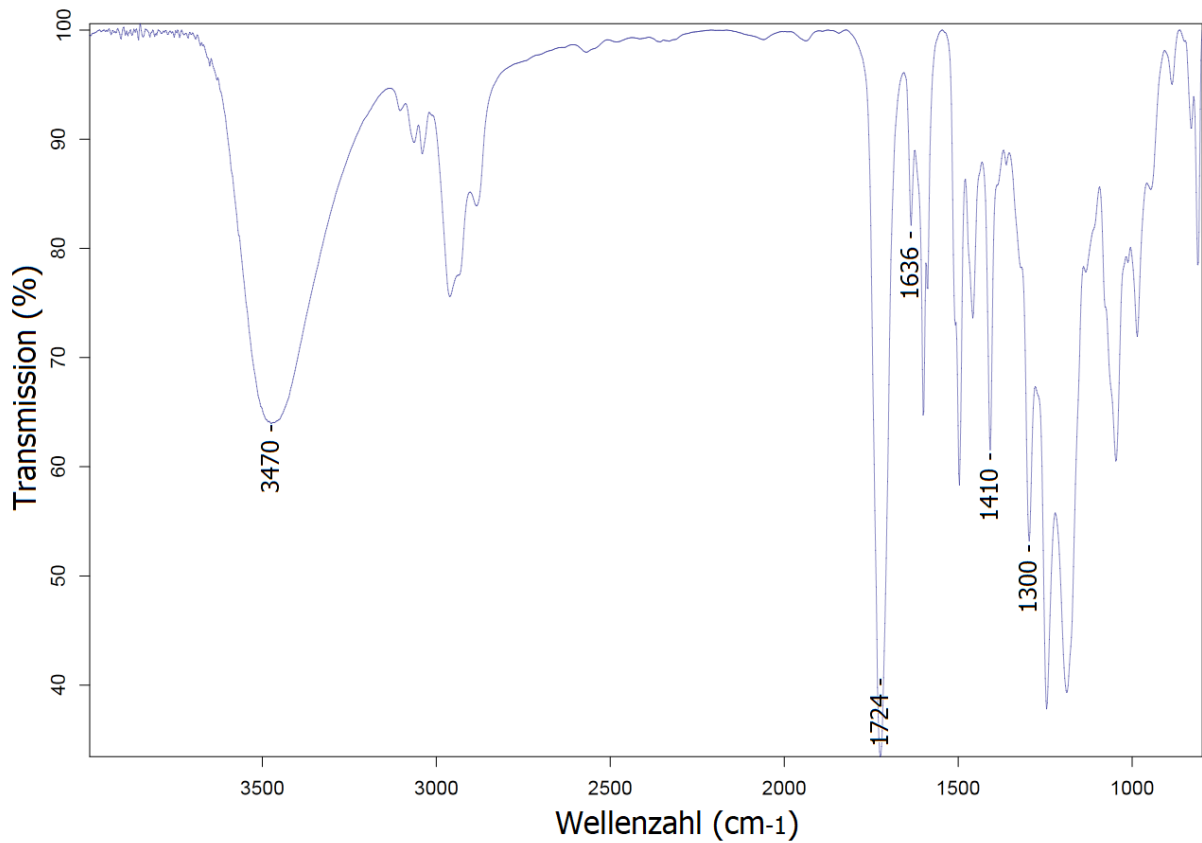


Abbildung 21: FTIR-Spektrum einer SH7-Formulierung vor der Belichtung (oben) und nach einer Belichtungsdauer von 200 Sekunden (unten).

4. ERGEBNISSE

Die wichtigsten erkennbaren Infrarotbanden sind in Tabelle 2 zusammengefasst. [36]

Tabelle 2: Erkennbare Banden im Spektrum

Banden in cm^{-1}	Funktionelle Gruppe	Schwingungsform
990-980	-C-H Acrylat	Drehschwingung
1280	=CH ₂	Schaukelschwingung
1325	=CH für Methacrylat	Schaukelschwingung
1290 – 1280 (Schulter bei 1300)	-C-O-C- Acrylat	Streckschwingung
1305 – 1295 (Schulter bei 1330)	-C-O-C- Methacrylat	Streckschwingung
1410	=CH ₂	Deformationsschwingung
1640 – 1630	-C=C- Acrylat	Streckschwingung
1725 – 1710	-C=O-	Streckschwingung
3470	-OH	Streckschwingung

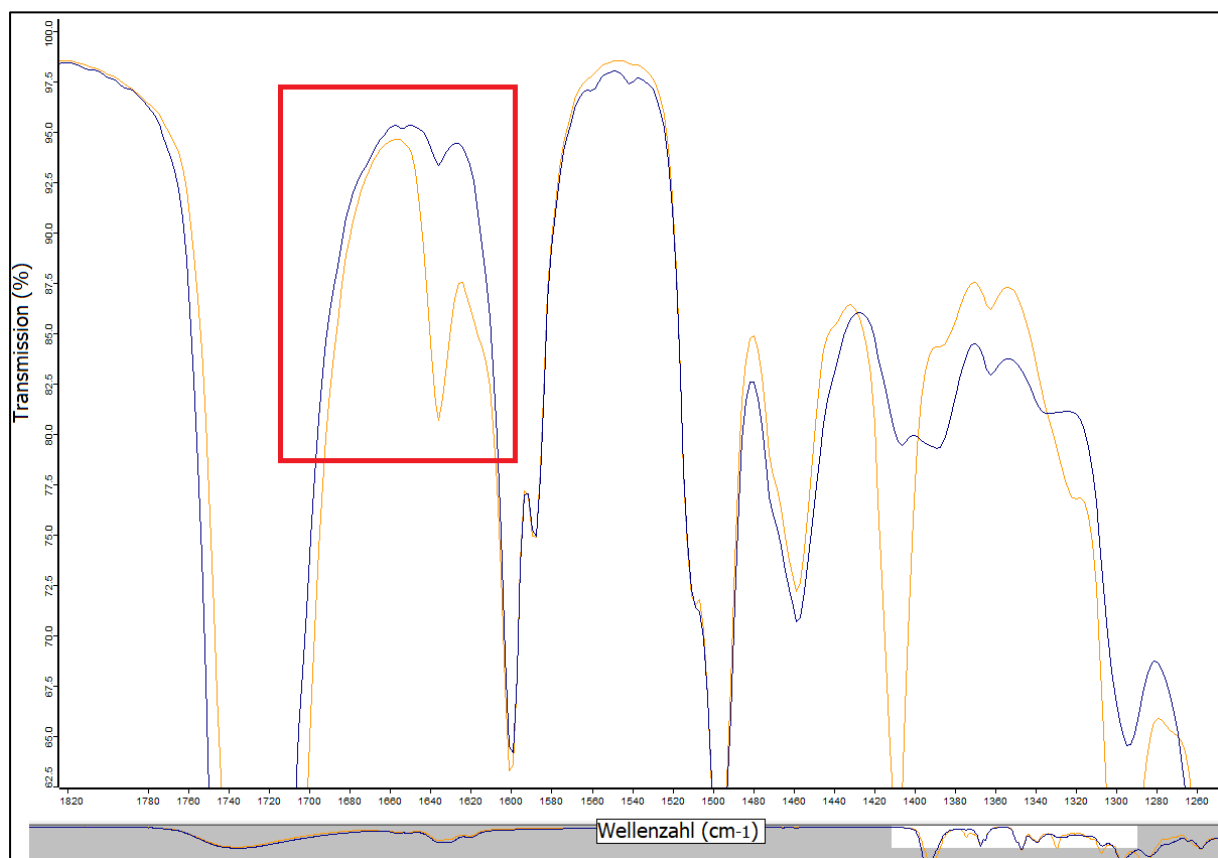


Abbildung 22: Abnahme des Acrylat-Peaks (orange Linie) nach 200 Sekunden Belichtung (blaue Linie).

Um festzustellen, ob es zu einer Polymerisation kommt, eignet sich vor allem der Acrylat-Peak bei einer Wellenzahl von 1636 cm^{-1} . Abbildung 22 zeigt rot markiert den Rückgang des Acrylat-Peaks. Dies bedeutet, dass die Anzahl der freien Acrylat-Gruppen (also Monomere) abnimmt, was einen Rückschluss auf die Photopolymerisation zulässt.

In den Diagrammen 23 bis 26 ist der Umsatzverlauf der einzelnen Formulierungen über die Zeit dargestellt. Dabei repräsentieren die -SH Bande den Umsatz des Thiol-Monomers (TMPMP) und die -C=C-Bande der Acrylat-Monomere (HPPA und bisGMA).

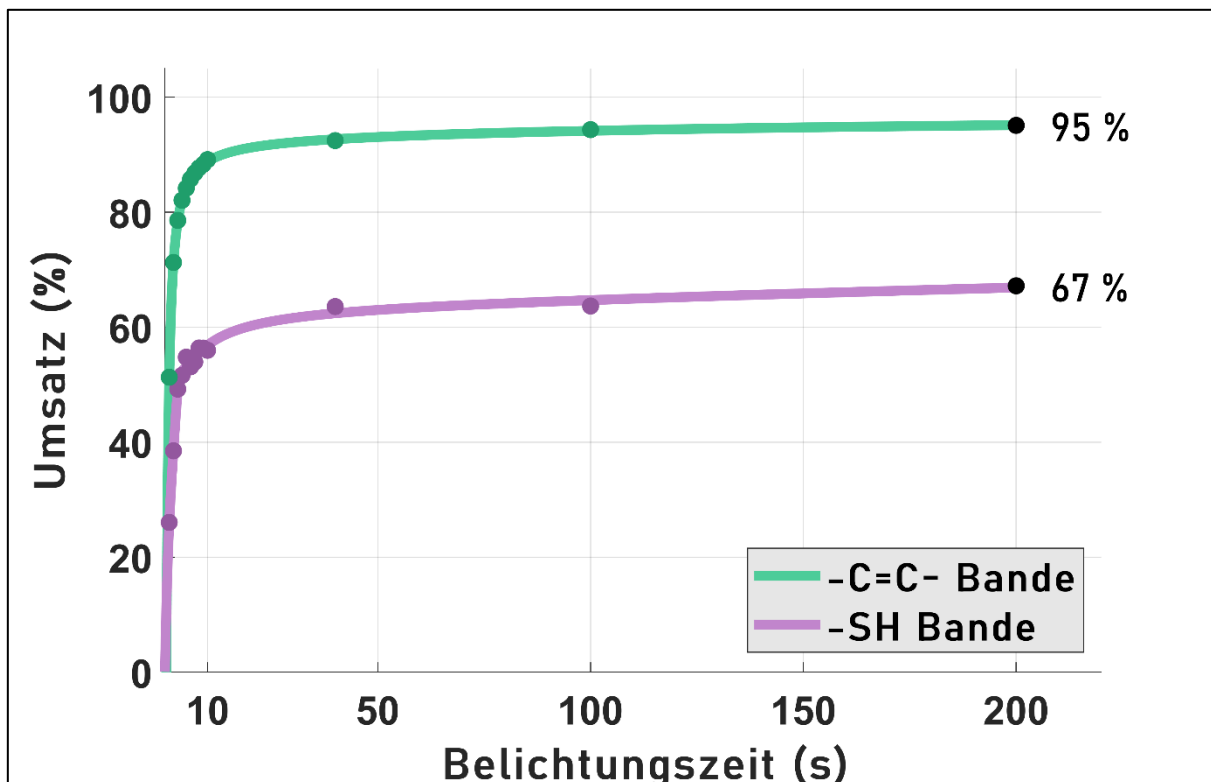


Abbildung 23: Reaktionskinetik von SH14.

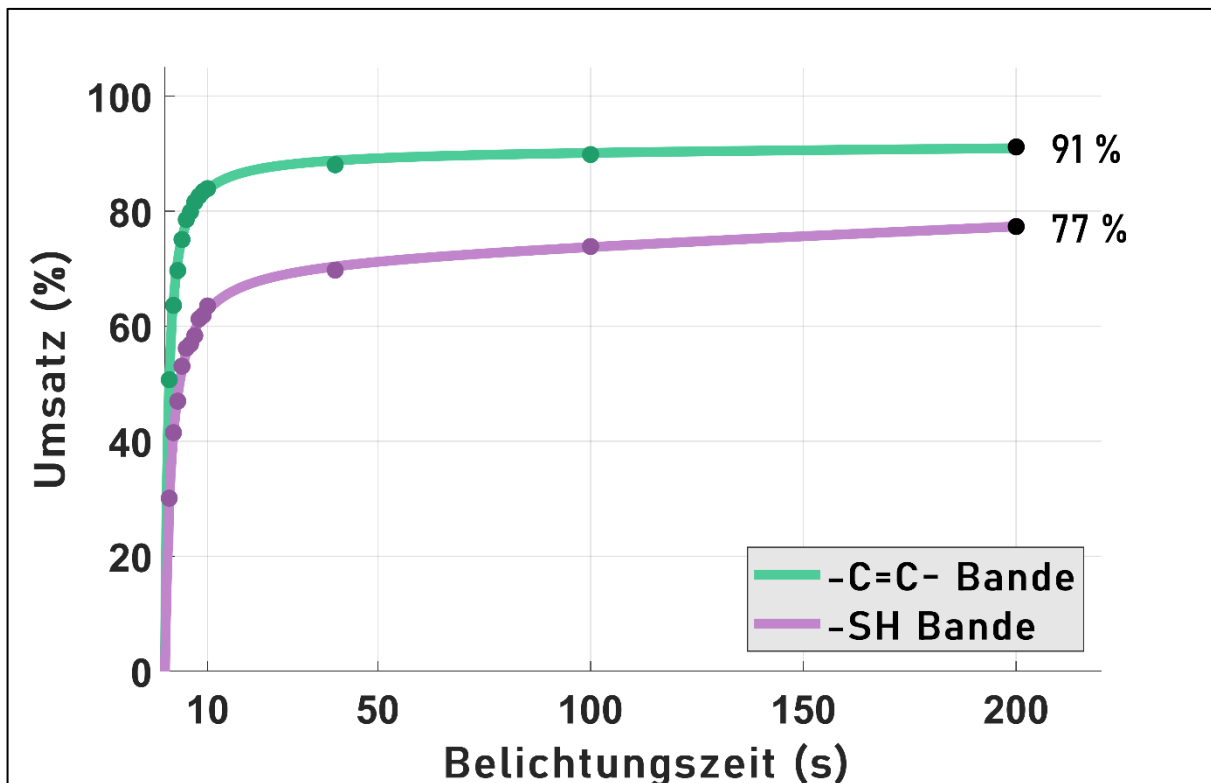


Abbildung 25: Reaktionskinetik von SH7.

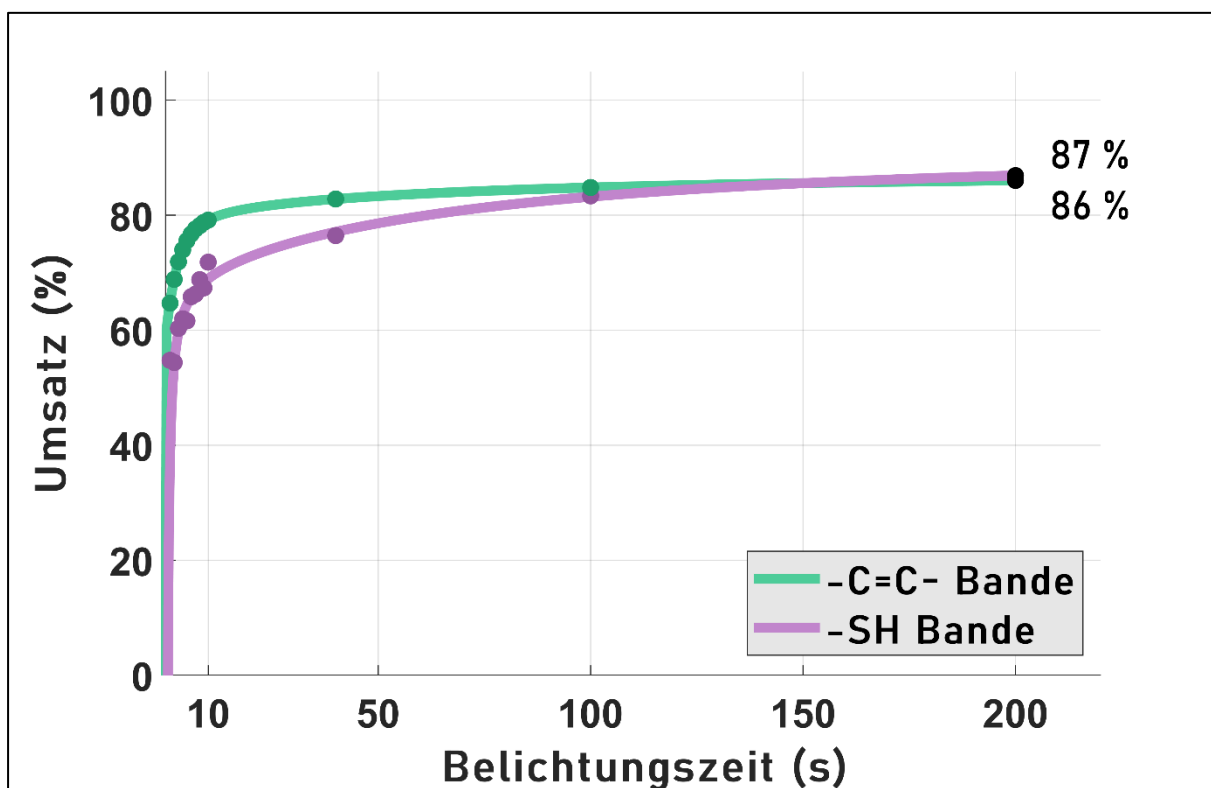


Abbildung 24: Reaktionskinetik von SH3.5.

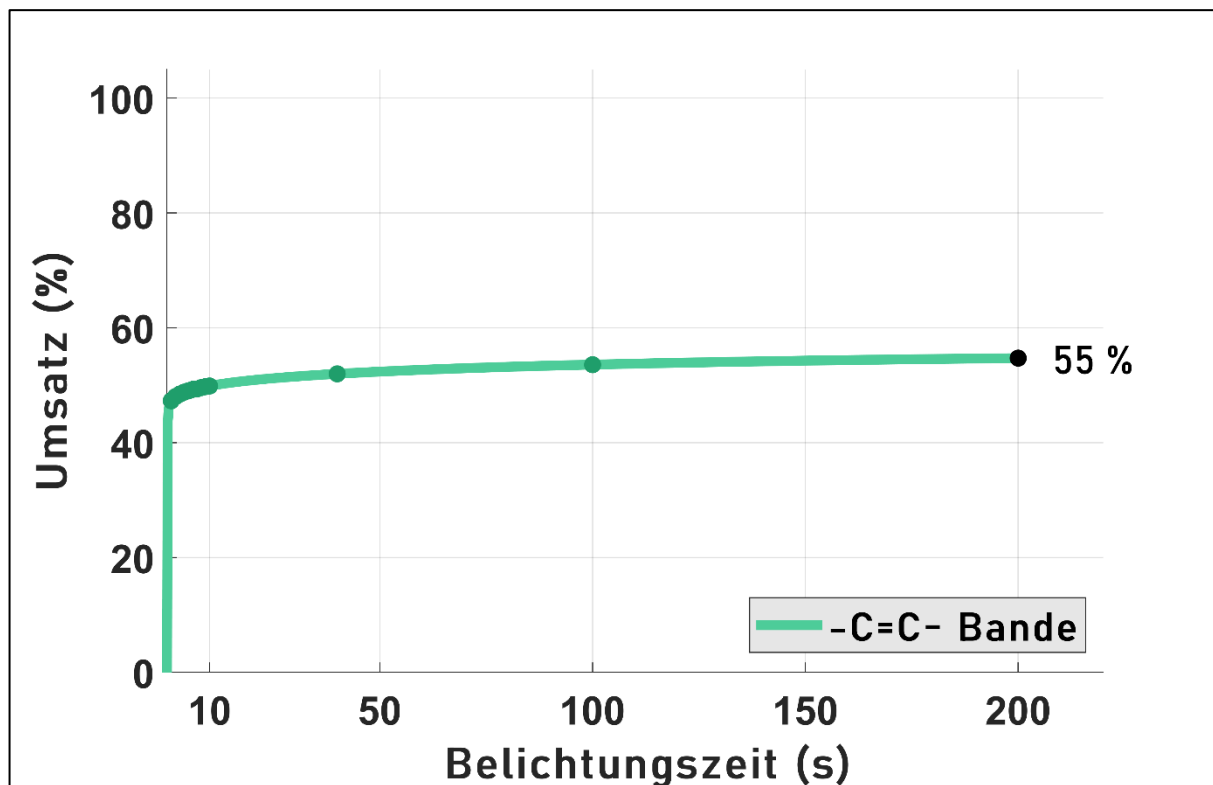


Abbildung 26: Reaktionskinetik von SH0.

Wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben, kommt es bei einer Thiol-en Reaktion, bei der (Meth)Acrylate eingesetzt werden, sowohl zu einem Kettenwachstum (Homopolymerisation), als auch durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Thiol zu einem Stufenwachstum. Die Geschwindigkeitskonstante für die Homopolymerisation (Acrylate) ist höher als für die Kettenübertragungsreaktion von einem Acryl-Radikal auf eine Thiolgruppe.^[37] Dementsprechend fällt der Umsatz der Thiol-Monomere geringer aus. Ähnliche Umsätze werden auch in anderen Publikationen beschrieben.^[38]

Tabelle 3: Erreichte Umsätze der Monomere in den untersuchten Formulierungen.

	SH0	SH3.5	SH7	SH14
-C=C- Bande	55 %	86 %	91 %	95 %
-SH Bande	-	87 %	77 %	67 %

4. ERGEBNISSE

In Tabelle 3 sind die erreichten Umsätze der untersuchten Photopolymere zusammengefasst. Mit steigendem Thiol-Gehalt steigt der Umsatz der Thiole und der Acrylate. Bei einem Anteil von 14 mol% Thiol wird ein Umsatz der Acrylat-Gruppen von 95 % erreicht. Thiole senken die Viskosität und erhöhen die Beweglichkeit aller involvierten Moleküle (Gelpunkt setzt durch Stufenwachstumsmechanismus erst bei höheren Umsätzen ein). Mit sinkendem Thiolgehalt liegt die Glasübergangstemperatur des Systems deutlich über Raumtemperatur, wodurch die Diffusion der funktionellen Gruppen stark behindert ist. ^[39]

Bei Formulierung SH0, also ohne Thiole, ist die Beweglichkeit durch die Kettenwachstumsreaktion so stark behindert, dass der Umsatz der Acrylat-Gruppen nur 55 % beträgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also nicht primär von der Konzentration der Monomere abhängig, sondern ist diffusionskontrolliert. ^[40]

Vorversuche konnten zeigen, dass die Art der Belichtung einen Einfluss auf die resultierende ausgehärtete Probe hat. Abbildung 27 zeigt GDGDA-SH Probenkörper unmittelbar nach der Belichtung. Wurde mit einer Hg UV-Lampe belichtet, wiesen die Prüfkörper einen deutlichen Gelbstich auf und ihre Oberfläche war nicht klebrig.

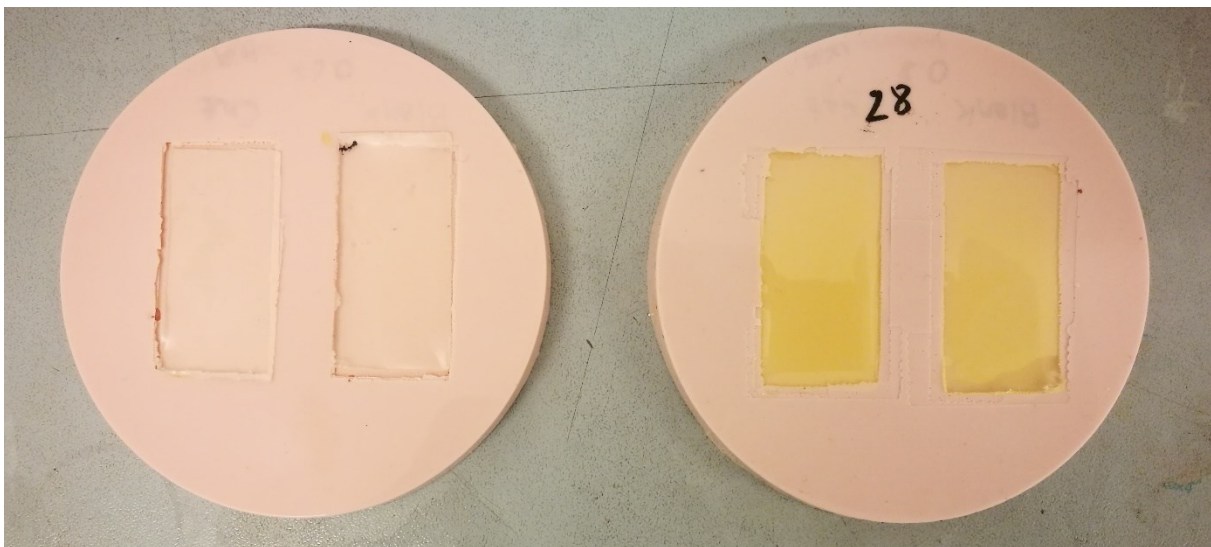


Abbildung 27: Effekt der Belichtungslampe auf die Aushärtung. Links: 10 min belichtet mittels 405 nm LED-Lampe, rechts: Belichtet in einer Hg UV-Lampe (2 Runden bei 40 % Leistung, 1 Runde bei 80 % - das entspricht einer Dosis von 2 J/cm² UVA, 2 J/cm² UVB und 0.5 J/cm² UVC).

Bei den Vorversuchen wurden auch einfache Schweißversuche durchgeführt. Hierbei wurden zwei ausgehärtete Proben übereinandergelegt, mit einem Gewicht beschwert und anschließend bei 160°C für 20 Stunden in einem Ofen gelagert. Proben, welche mit der 405 nm LED-Lampe belichtet wurden, waren anschließend untrennbar verschweißt. Mit der Hg UV-Lampe gehärtete Proben konnten jedoch wieder getrennt werden. Auch bei niedrigster Leistung der UV-Lampe erhöhte sich die Verschweißbarkeit nicht. Es kam der Verdacht auf, dass die hohe Intensität der UV-Lampe zu einer Oxidierung und somit Inaktivierung der Oberfläche führt. Durch die hohen Anteile an niederwelliger UV-Strahlung kann sich Ozon bilden, welches ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel ist. Der Verdacht, dass die Gelbfärbung und Inaktivierung der Oberfläche durch Oxidation verursacht wird, bestätigte sich bei Auslagerungsversuchen in Umluft- und Vakuumofen. Diese Versuche werden im nächsten Kapitel genauer erklärt.

4.2 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) eignet sich, um das Degradationsverhalten von Kunststoffen zu untersuchen. ^[41] Der Zweck dieses Versuches ist es sicherzustellen, dass die Proben bei der Verarbeitung und thermischen Nachbehandlung nicht degradieren. Laut dem Heilungsprotokoll (Kapitel 3.4) müssen die Prüfkörper 5 Stunden eine Temperatur von 180 °C schadlos überstehen. Abbildung 28 vergleicht die Masseverlustkurven aller Formulierungen. Der Masseverlust setzt bei allen untersuchten Formulierungen bei 203 °C aufgrund von flüchtigen Bestandteilen im Prüfkörper und beginnender Degradation ein. Die komplette chemische Zersetzung beginnt bei 334 °C (T_{ons2}).

Mittels der TGA konnte bewiesen werden, dass alle vier Formulierungen die thermische Behandlung überstehen können.

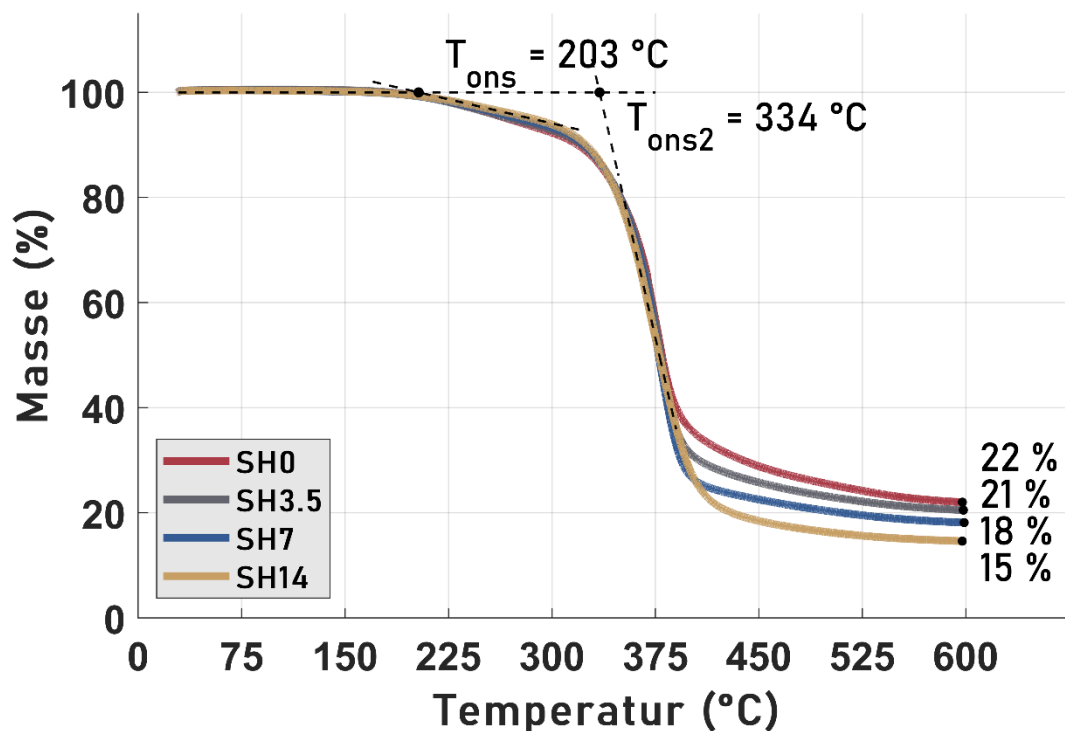


Abbildung 28: Thermisch gravimetrische Analyse aller untersuchten Systeme.

Der verbleibende Aschegehalt steigt mit sinkendem Thiol-Gehalt leicht an (SH14: 15 % Restmasse, SH0: 22 % Restmasse). Damit es zu einer vollständigen Degradierung kommt, lässt man den Versuch oftmals bis 900 °C laufen. Da im Rahmen dieser Arbeit nur der Beginn der Degradation relevant ist wurde der Versuch nur bis 600 °C geführt wodurch sich die verbliebene Restmasse erklären lässt. Die Haupteinflussfaktoren bei der TGA sind neben der chemischen Struktur die Heizrate und ob die Messung unter einer Luft- oder einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird. [42]

Für den Heilungsprozess werden die Proben in einem Umluftofen bei 180 °C für 5 h getempert. Eine Temperatur deutlich über T_v erleichtert die Diffusion der Polymerketten und beschleunigt dadurch die Umesterungsreaktion (und somit den Heilungsprozess). Zwar kommt es bei Temperaturen unterhalb von 200 °C laut der TGA zu keinem Masseverlust, es werden also keine flüchtigen Komponenten gebildet, allerdings zeigten Vorversuche eine Verfärbung und Schrumpfung der Prüfkörper während der thermischen Behandlung.

Nach der lichtinduzierten Härtung wurden zwei Prüfkörper aus der gleichen Formulierung GDGDA-SH14 hergestellt. Eine Probe wurde anschließend bei 160 °C und eine Probe bei 90°C über 20 Stunden gelagert. Nach einer Stunde konnte keine signifikante Verfärbung festgestellt werden. Nach 20 Stunden hingegen wies die bei 160°C gelagerte Probe einen deutlichen Gelbstich auf, zu sehen in Abbildung 29.

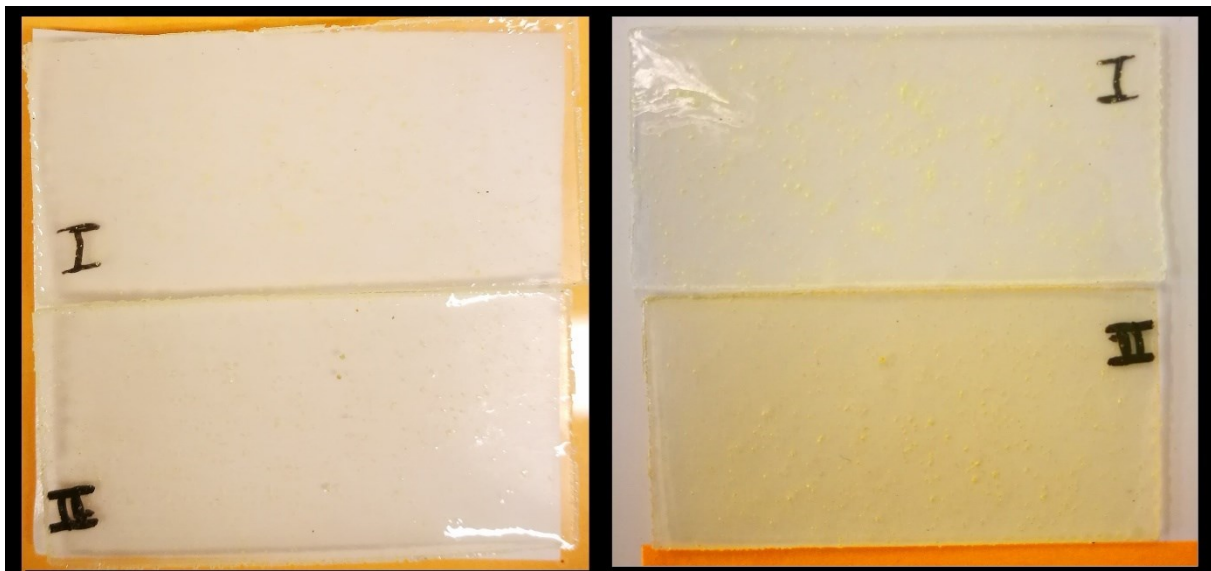


Abbildung 29: Temperatureinfluss auf GDGDA-SH14 Prüfkörper. links: nach einer Stunde, rechts: nach 20 h. Probe I wurde bei 90 °C, Probe II bei 160 °C gelagert.

Neben einer Verfärbung kam es bei 160 °C gelagerten Proben zu einer Schrumpfung. Die Probe ist um 5.2 % in der Länge und 4.0 % in der Breite geschrumpft. Die Maßänderungen sind in Tabelle 4 gegenübergestellt. Hauptursache für die Formänderung dürfte der Abbau von Eigenspannungen sein, die sich während der Aushärtung bilden. Durch die hohe Temperatur erhöht sich die Mobilität der Polymerketten und führt zu einem leichten Zusammenziehen. Auch Nachvernetzungsreaktionen, bzw. die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen können durch eine hohe Temperatur begünstigt werden. Dies konnte aber im Zuge einer FTIR-Messung nicht eindeutig bestätigt werden.

Tabelle 4: Maßänderung durch thermische Behandlung

Lagerungstemperatur	<u>LÄNGE</u>		<u>BREITE</u>	
	90°C	160°C	90°C	160°C
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
Nach 0 h	40.0	40.1	19.54	20.2
Nach 1 h	40.0	39.3	19.50	19.8
Nach 20 h	40.0	38.0	19.52	19.4
Schrumpfung:	0 %	5.2 %	0.11 %	4.0 %

Der Effekt der thermischen Behandlung konnte auch bei den SH-Formulierungen beobachtet werden. Abbildung 30 zeigt die Farbveränderung eines SH14 Prüfkörpers durch die thermische Behandlung, Abbildung 31 die Längenänderung von 4 cm auf 3.85 cm.

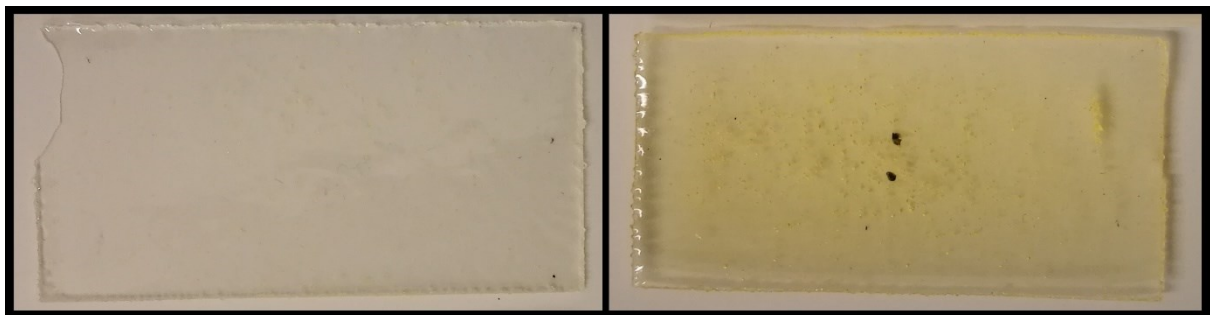


Abbildung 30: Farbveränderung eines SH14 Prüfkörpers durch die thermische Behandlung (160°C für 20h).

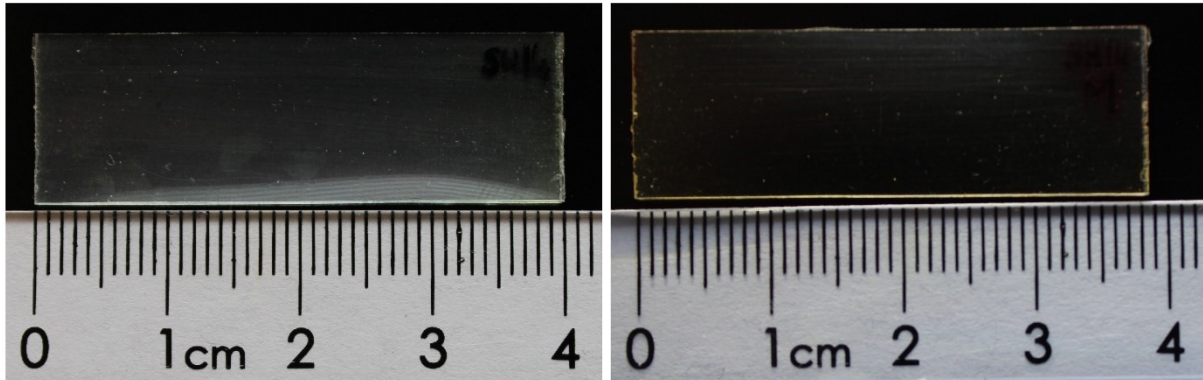


Abbildung 31: Geometrie eines SH14 Probenkörpers vor (links) und nach (rechts) der thermischen Behandlung.

Neben einer starken UV-Belichtung führen auch hohe Temperaturen vermutlich zu einem oxidativen Abbau an der Oberfläche der Prüfkörper. Um diese Theorie zu überprüfen, wurde je ein Prüfkörper gleicher Formulierung (SH14) bei 160 °C über 3 Tage in einem Umluftofen und einem Vakuumofen ausgelagert. Die unter Luftausschluss erhitzte Probe verfärbte sich nicht. Es bestätigt sich somit, dass die Oberfläche gegenüber Oxidation angreifbar ist. Abbildung 32 zeigt beide Prüfkörper nach der thermischen Behandlung bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen.



Abbildung 32: SH14-Probenkörper nach 3 Tagen bei 160 °C, links unter Luft, rechts unter Vakuum.

4.3 Spannungsrelaxation

Eine der Charakteristika von Vitrimeren ist ihre Fähigkeit der Spannungsrelaxation durch chemische adaptierbare Bindungen. ^[43]. In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind die Relaxationskurven bei den Temperaturen 200, 190, 180 und 170 °C dargestellt. Die „Referenz“ bezeichnet in beiden Fällen die Formulierung ohne Katalysator. Die Formulierungen mit Katalysator zeigen eine Verringerung des Relaxationsmoduls über die Zeit, während die nicht katalysierte Referenz kaum Spannungsrelaxation aufweist. Dadurch zeigt sich, dass der Katalysator essenziell für die Umesterung (sprich, der Umbildung kovalenter Netzwerkstellen) ist und nicht katalysierte SH-Formulierungen die Bedingung für Vitrimere nicht erfüllen. Ursache für den leichten Spannungsabbau der Referenzkurven sind vermutlich physikalische Relaxationen der Schrumpfspannung aus der Härtung.

Aus den besagten Diagrammen lassen sich die Zeitkonstanten ablesen und es kann der Arrheniusgraph gebildet werden. Die Masterkurven für die Formulierungen SH14 und SH7 sind in Abbildung 35 abgebildet. Es wurden folgende Topologie-Einfriertemperaturen berechnet:

$$\mathbf{T_v \text{ von SH14} = 74 \text{ °C}}$$

$$\mathbf{T_v \text{ von SH7} = 120 \text{ °C}}$$

Aus dem Arrheniusgraphen ergeben sich folgende Aktivierungsenergien (E_a):

$$\mathbf{E_a \text{ von SH14} = 73.7 \text{ kJ/mol}}$$

$$\mathbf{E_a \text{ von SH7} = 105.3 \text{ kJ/mol}}$$

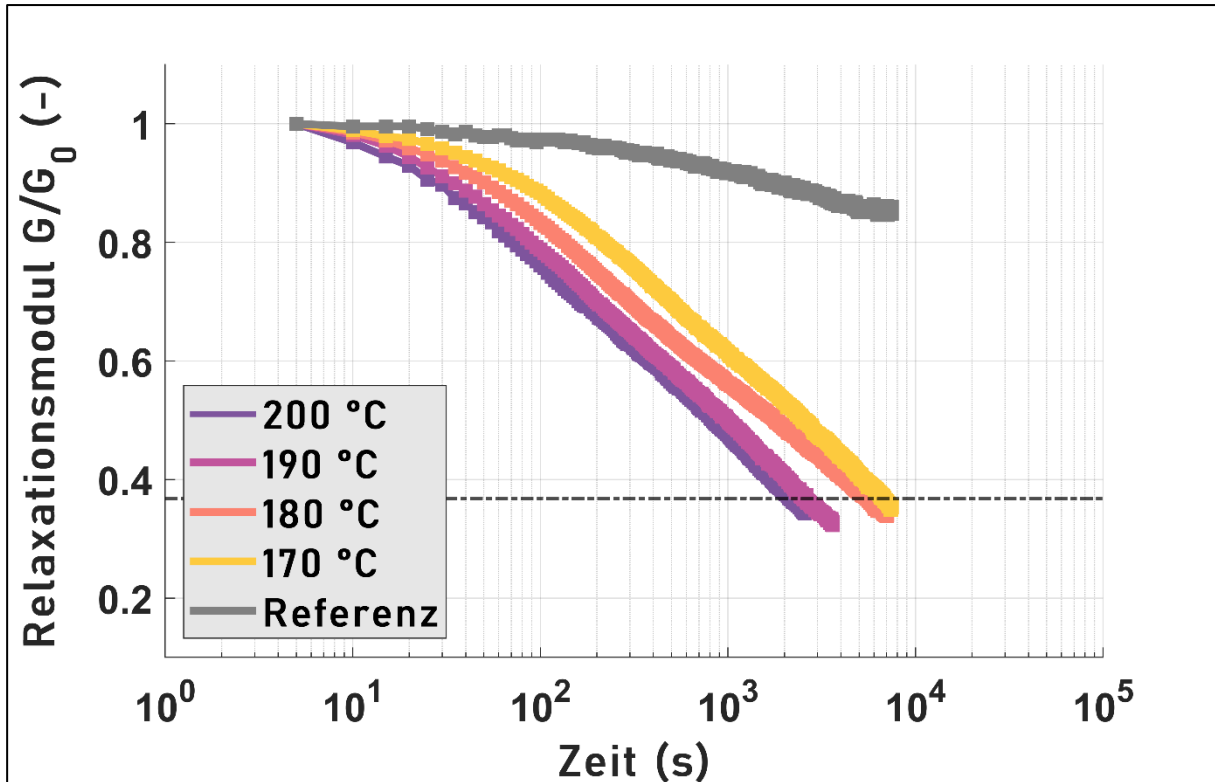


Abbildung 33: Spannungsrelaxationskurven von SH14.

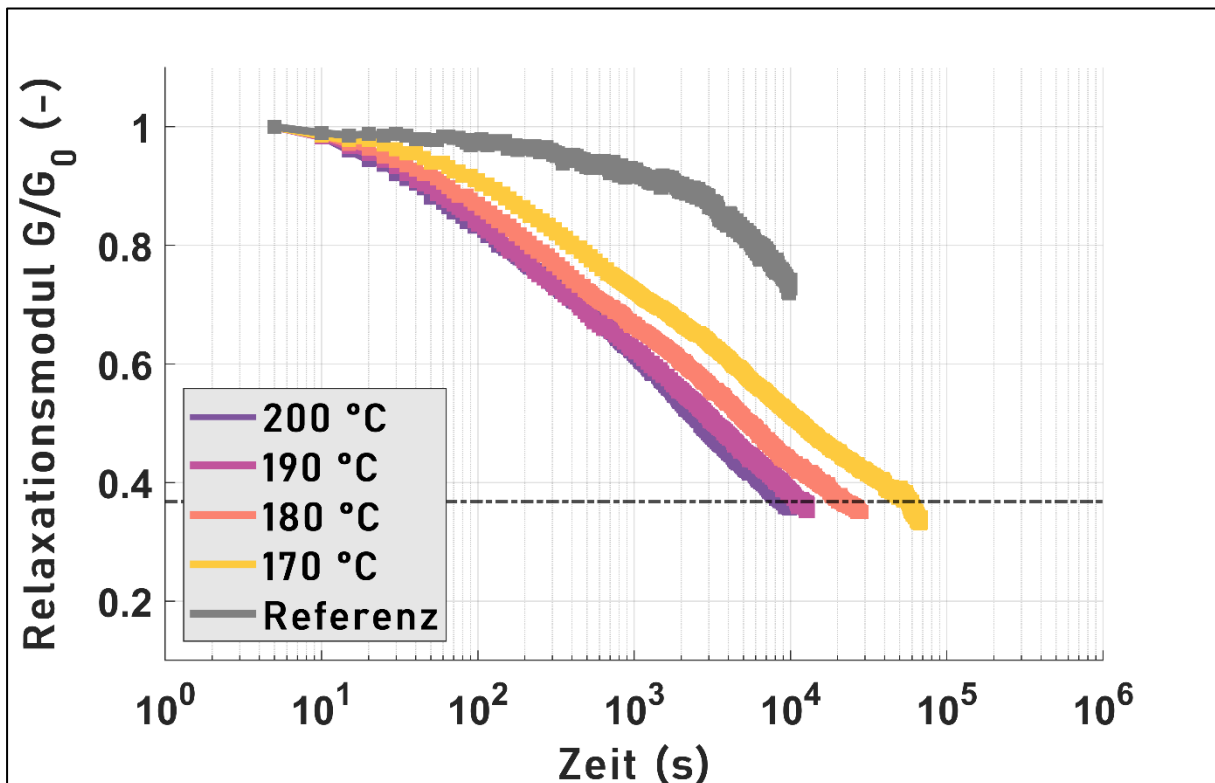


Abbildung 34: Spannungsrelaxationskurven von SH7

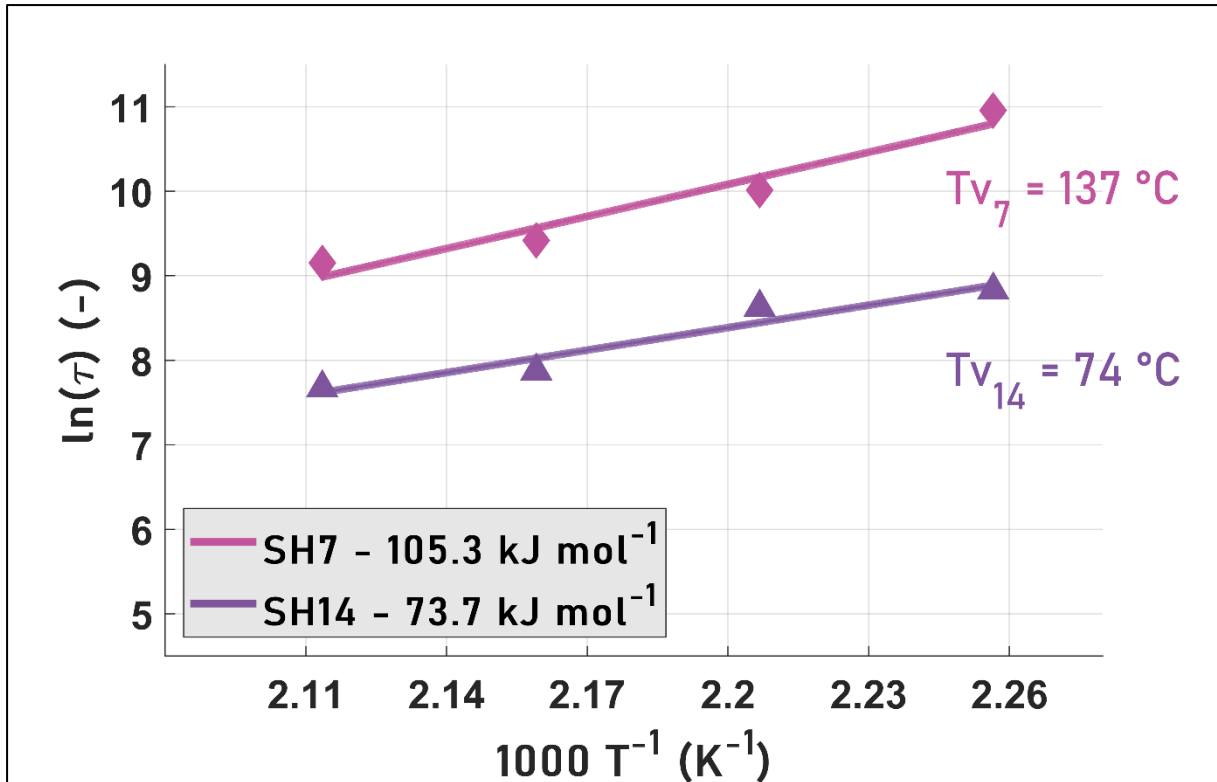


Abbildung 35: Arrheniusgraph für die Formulierungen SH14 und SH7.

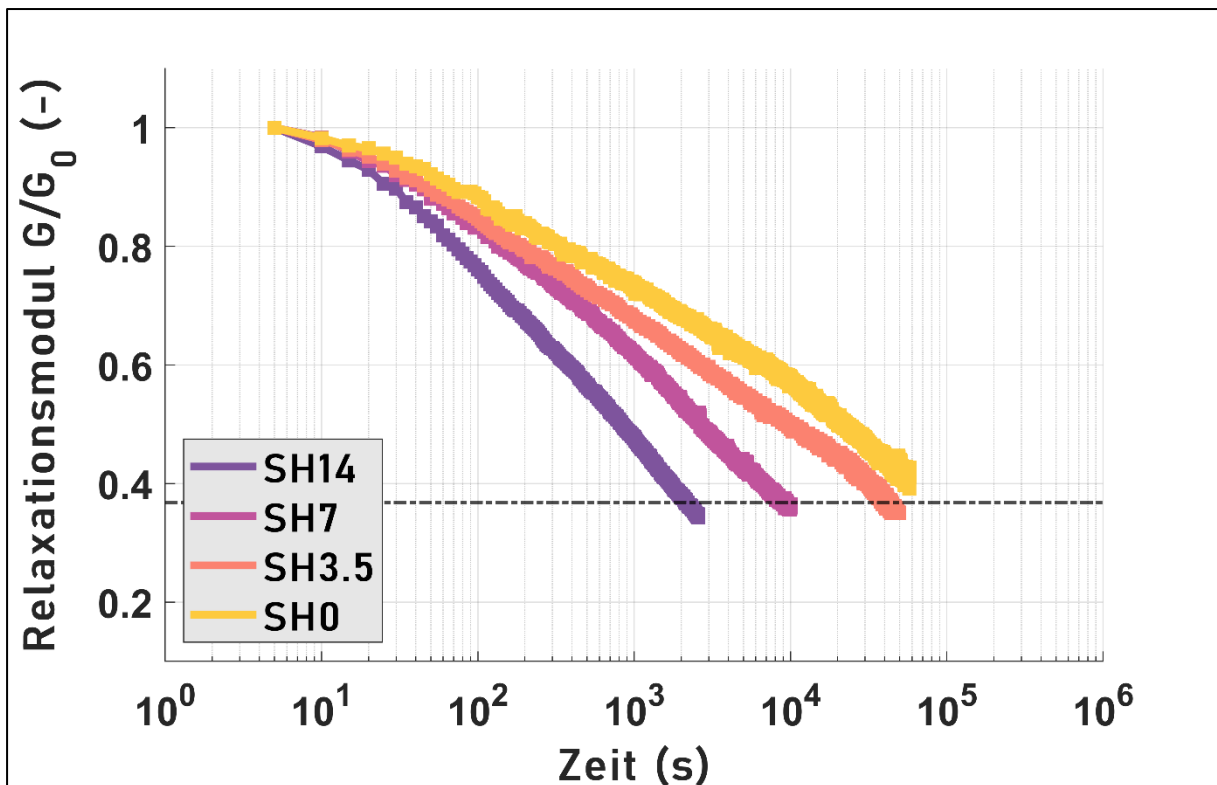


Abbildung 36: Spannungsrelaxationskurven aller Formulierungen bei 200 °C.

Abbildung 36 vergleicht die Spannungsrelaxationskurven der Formulierungen SH14, SH7, SH3.5 und SH0 bei 200 °C. Die Relaxationszeit von SH3.5 und SH0 ist deutlich länger, was auf die geringere Mobilität des Netzwerkes zurückgeführt werden kann (siehe nachfolgendes Kapitel zur dynamisch-mechanischen Analyse). Diese besitzen zwar vitrime Eigenschaften, sind aber aufgrund der sehr langsam vorstattgehenden Umtauschreaktionen für die Selbstheilung nicht geeignet. Aufgrund der Topologie-Einfriertemperaturen von SH14 und SH7 wurde für die Heilung eine Temperatur von 180 °C für eine Dauer von 5 Stunden ausgewählt. Die Spannungsrelaxationsversuche haben gezeigt, dass es bei dieser Temperatur und Zeit zu Umtauschreaktionen und somit einer Heilung kommen sollte. Die Glasübergangs- und die Topologie Einfriertemperaturen der Formulierungen SH7 und SH14 liegen deutlich unterhalb der erreichten Temperaturen beim Spannungsrelaxationsversuch. Die Mobilität der Polymerketten ist dadurch, im Vergleich zu Formulierungen mit geringerem Thiolgehalt, deutlich erhöht. Ein höherer Thiolgehalt führt also zu einer schnelleren Relaxation. Gleichzeitig weisen SH7 und SH14-Netzwerke ein homogeneres Netzwerk mit mehr SH-Netzpunkten auf. Dadurch sind die Umtauschreaktionen erleichtert und resultieren ebenfalls in einer schnelleren Relaxation.

4.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Die Glasübergangstemperatur ist in der Literatur unterschiedlich definiert. Je nach Industriestandard beziehungsweise benutzter Norm ist T_g definiert als Peak des Verlustfaktors ($\tan\delta$), Beginn des Abfalls des Speichermoduls (E') oder als Beginn des Anstiegs des Verlustmoduls (E''). [44]

Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur (T_g) erfolgte für alle Formulierungen mittels einer dynamisch-mechanische Analyse (DMA). Abbildung 37 zeigt den Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors für die Formulierungen SH0, SH3.5, SH7 und SH14. Ermittelt wird T_g über den Peak des Verlustfaktors ($\tan\delta$). [44]

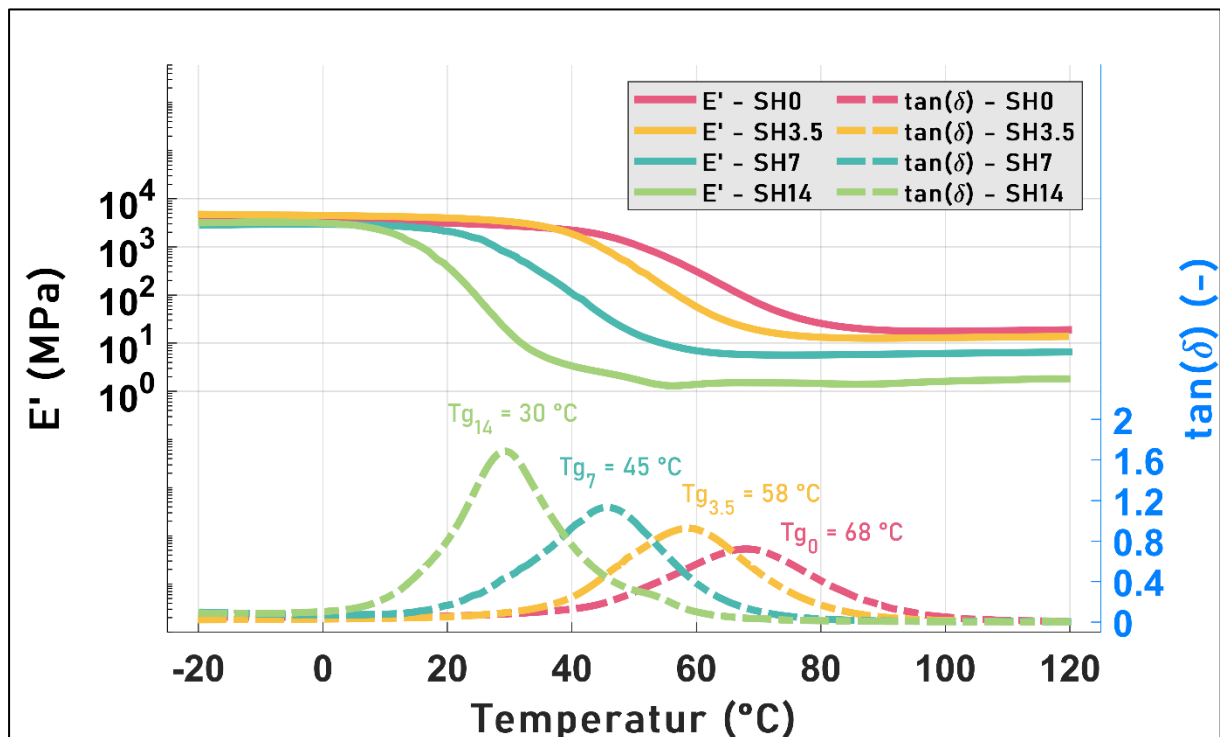


Abbildung 37: DMA-Kurven aller untersuchten Formulierungen.

Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse.

	T_g	E' max	E' min
<u>Formulierung</u>	(°C)	(MPa)	(MPa)
SH14	30	2.1 x 10 ³	20
SH7	45	1.9 x 10 ³	60
SH3.5	57	5 x 10 ³	130
SH0	68	3 x 10 ³	200

Bei niedrigem Thiolgehalt findet während der Polymerisation vermehrt Kettenwachstum statt. Dabei bilden sich sehr rasch hochvernetzte Mikrogel-Cluster aus Polymerketten mit hohem Molekulargewicht. Diese Cluster verbinden sich mit Regionen niedriger Vernetzungsdichte. Das Resultat ist ein heterogenes Netzwerk mit einem hohen T_g. Bei höherem Thiolgehalt ist der Anteil von Stufenwachstum höher und das Resultat ist ein homogeneres, weiches Netzwerk mit einem geringeren T_g. In der DMA zeigt sich das homogenere Netzwerk durch einen schmalen Glasübergangsbereich und einem stärkeren Abfall des Speichermoduls E'. [45] [46]

Die vermehrt vorhandenen SH-Verknüpfungsstellen sind flexibel und verursachen deshalb bei den Formulierungen mit höherem Thiolgehalt eine niedrigere T_g. Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Thiolgehalt und T_g, dargestellt in Abbildung 38.

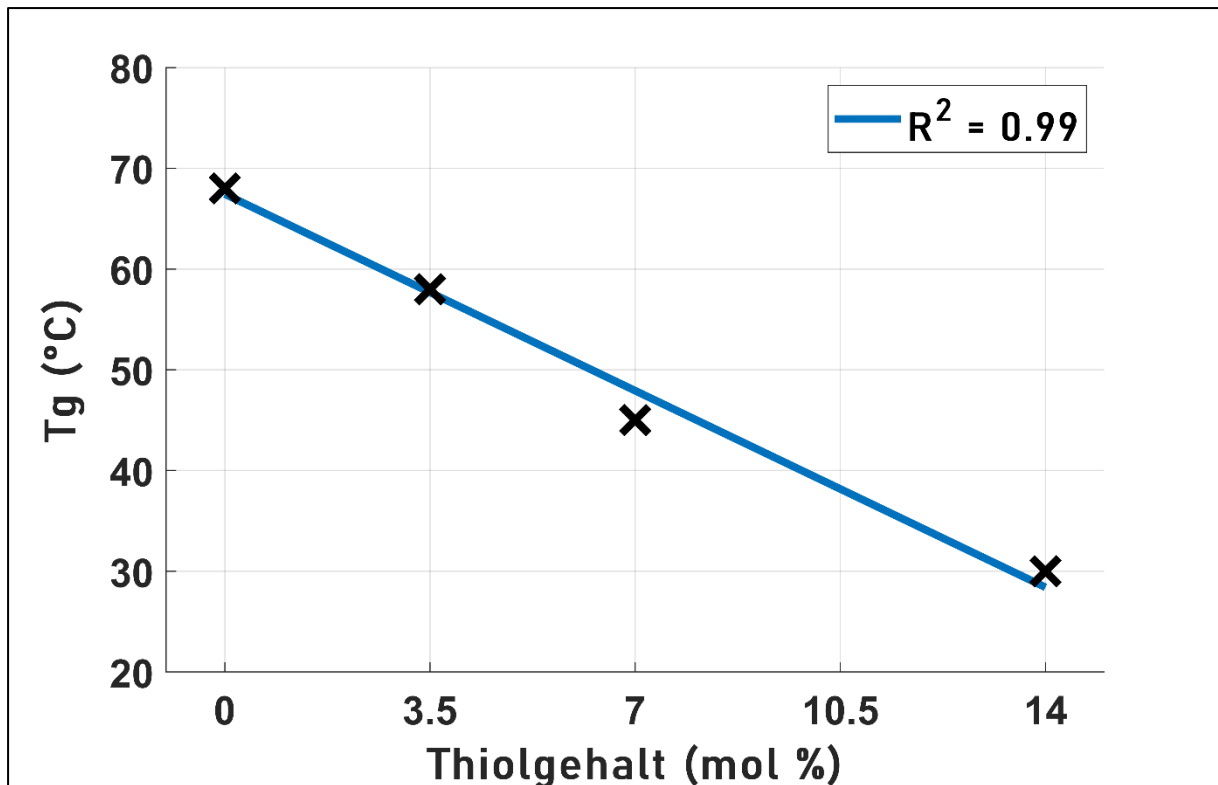


Abbildung 38: Lineare Korrelation zwischen T_g und dem Thiolgehalt

Die Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung ist dann möglich, wenn der T_v oberhalb von T_g liegt. Für die Formulierung SH14 liegt der T_g bei 30 °C und der T_v bei 74 °C. Für SH7 liegt T_g bei 45 °C und T_v bei 120 °C. Beide Systeme lassen sich also leicht für die Programmierung einer temporären Form erwärmen. Durch die thermische Behandlung bei 180 °C wird T_v überschritten und ermöglicht eine Adaptierung des chemischen Netzwerkes.

4.4.1 Mögliche Fehlerquellen bei der DMA

Aufgrund der kleinen Probenkörper wirkt sich jede Fehlstelle deutlich auf die DMA-Messung aus. Einige DMA-Messungen mussten mehrfach durchgeführt werden, da es entweder zu einem Bruch der Probe oder unsauberem Kurvenverläufen kam. Es wurden die folgenden möglichen Fehlerquellen festgestellt:

- Da die Prüfkörper verhältnismäßig klein sind, beeinflussen unsaubere Kanten die Messgenauigkeit. Vor allem bei den Formulierungen SH0 und SH3.5 kann es beim Zuschneiden zu spröden Ausbrüchen an den Kanten kommen. Zwar kann mithilfe von Schleifpapier versucht werden, die Kanten zu glätten, allerdings können trotzdem Mikrorisse beziehungsweise unterschiedliche Prüfkörperbreiten zu einer Verfälschung der Messung führen.
- Das Herstellungsverfahren Formgießen kann zu einer variierenden Probendicke innerhalb des Prüfkörpers führen.
- Eventuell unvernetzte Bereiche aufgrund einer schlechten Homogenisierung der Formulierung können zu Nachvernetzungen führen. Dies kann in der DMA durch einen erneuten Anstieg des Speichermoduls, bzw. eines zweiten Peaks in der Verlustfaktorkurve beobachtet werden.
- Es kann bei der Herstellung zu Lufteinschlüssen innerhalb der Probe kommen.

Eine Minimierung der Fehler wurde durch folgende Maßnahmen erreicht:

- Sichtkontrolle, ob sich in der Probe Lufteinschlüsse befinden.
- Abmessen der Probe an mehreren Stellen, um konsistente Prüfkörpermaße zu gewährleisten.
- Abschleifen der Kanten, um Ausbrüche und Unebenheiten zu glätten.

4.5 Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung

Die zwei wesentlichen Temperaturbereiche für Formgedächtnis bei Vitrimeren sind die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Topologie-Einfriertemperatur (T_v). Möchte man eine neue permanente Form programmieren, muss man den Prüfkörper zunächst in die gewünschte Form bringen. Anschließend wird dieser auf T_v erhitzt und für einige Stunden in dieser Form fixiert. Durch Umtauschreaktionen werden Eigenspannungen abgebaut und das chemische Netzwerk adaptiert sich an die neue Form. Wird der Prüfkörper abgekühlt, speichert sich diese permanente Form.

Erwärmt man das Material auf T_g , wird es weich und kann verformt werden. Bringt man es dann in eine gewünschte Form und kühlt es ab, speichert es diese Form als temporäre Form. Es handelt sich hierbei nicht um chemische Austauschreaktionen, sondern um physikalische Umstrukturierungen der Polymerketten.^[17] Wird das Material anschließend wieder erwärmt, nimmt es erneut seine permanente Form an.

Ein Formgedächtnis-Vorversuch wurde mit einem Probenkörper aus GDGDA-SH14 durchgeführt. Ein ausgehärteter Prüfkörper wurde seitlich an eine Glasschale angelehnt und bei 160 °C für 5 Stunden gelagert. Durch das Eigengewicht bog sich der Prüfkörper durch. 160°C liegt über T_v und somit kommt es zu einer Umbildung der Verknüpfungsstellen innerhalb des Netzwerkes.^[14] Der Prüfkörper wird anschließend bei Raumtemperatur in dieser neuen, gebogenen Form abgekühlt. Die Austauschreaktionen kommen zum Erliegen und der Prüfkörper hat eine neue, permanente Form. Anschließend wird der Prüfkörper auf die Glasübergangstemperatur erhitzt und wird weich. Die erhöhte Flexibilität ist im Bereich von T_g vor allem auf physikalische Umlagerungsbewegungen zurückzuführen – kühlt man den Prüfkörper anschließend wieder ab, behält er diese Form als temporäre Form bei. Abbildung 39 zeigt die Rückstellung des Prüfkörpers von der temporären in die permanente Form, während er mit einer Heißluftpistole erwärmt wird.



Abbildung 39: Übergang eines GDGDA-SH14 Prüfkörpers von seiner temporären Form (links) hin zu seiner permanenten Form (rechts). Der Prüfkörper wurde durch eine Heißluftpistole erwärmt.

Das Verschließen und die anschließende Heilung des zugefügten Schnittes (beschrieben in Kapitel 3.4) wurde unter dem Mikroskop untersucht und vermessen. Da die Formulierung SH14 einen Tg um Raumtemperatur hat, wird der Prüfkörper nur leicht erwärmt (40 °C) gestreckt, festgeklemmt, geritzt und anschließend diese temporäre Form in einem Kühlschrank bei 4 °C eingefroren. Anschließend wird der Prüfkörper aus dem Kühlschrank entnommen und die Rückstellung auf die permanente Form unter dem Mikroskop überprüft. Bei den Formulierungen mit niedrigem Thiolgehalt (SH7, SH3.5 und SH0) war kein aktives Abkühlen für die Speicherung der temporären Form notwendig und Tg wurde mithilfe einer Heißluftpistole erreicht.

Werden die Klemmen entfernt, kann unmittelbar danach eine leichte Rückstellung beobachtet werden. Diese findet aufgrund von elastischen Relaxationsvorgängen statt. Die Rückkehr zur permanenten Form setzt erst einige Minuten später ein, wenn der Prüfkörper wieder seine Glasübergangstemperatur erreicht. Das Verschließen des Risses geht dann sehr schnell vonstatten.

In Abbildung 40 sind Prüfkörper aus den vier untersuchten Formulierungen dargestellt. Die linke Spalte zeigt die Proben in ihrem gestreckten temporären Zustand unmittelbar nach dem Kerben. Die mittlere Spalte zeigt den Riss, nachdem die Probe erwärmt wurde und sich aufgrund des Formgedächtnisses zusammengezogen hat. Die rechte Spalte zeigt das Resultat der Heilung. Tabelle 6 fasst die Beobachtung unter dem Mikroskop zusammen.

Tabelle 6: Veränderung der Kerbe über den gesamten Heilungsprozess.

	Gekerbt	Verschlossen	Geheilt
SH14	65 µm	Nicht sichtbar	Nicht sichtbar
SH7	35 µm	3 µm	Kaum sichtbar
SH3.5	48 µm	3 µm	< 1 µm
SH0	54 µm	10 µm	1 µm

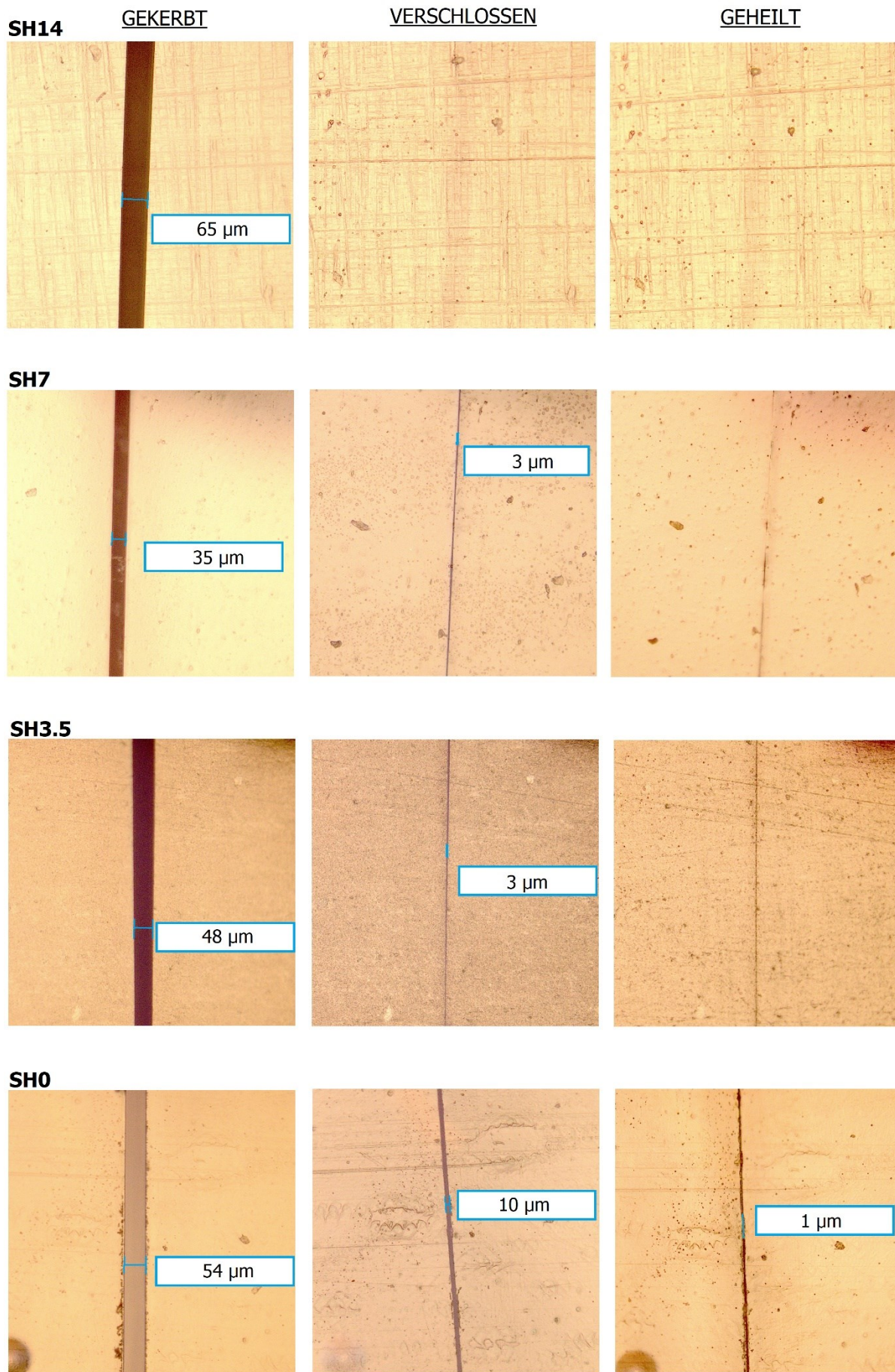


Abbildung 40: Mikroskopische Untersuchung der Rissheilung bei den untersuchten Formulierungen in Abhängigkeit des Thiolgehalts.

Die effektivste Rissverschließung konnte mit SH14 erreicht werden. Der 65 µm breite Schnitt war nach der Rückstellung kaum noch zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Schnittkanten perfekt aufeinander zu liegen gekommen sind. Bei den Formulierungen mit niedrigerem Thiolgehalt bleibt eine schwarze, markante Linie nach dem Zusammenziehen bestehen, das heißt der Spalt hat sich noch nicht vollständig geschlossen. Bei SH7 ist nach der Heilung teilweise kein Schnitt mehr erkennbar. Das bedeutet, dass auch hier die Schnittkanten während der thermischen Nachbehandlung ausreichend aneinandergespreßt wurden, um Austauschreaktionen zwischen den Bruchflächen zu ermöglichen.

Je breiter die Kerbe und je geringer der Thiolgehalt, desto erschwerter ist die Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung. Ein Trend, der in den Zugversuchen bestätigt werden konnte. Abbildung 41 zeigt die deutlich schlechtere Verschließung bei einem breiteren Riss (129 µm) und einem geringeren Thiolgehalt (10 mol%).

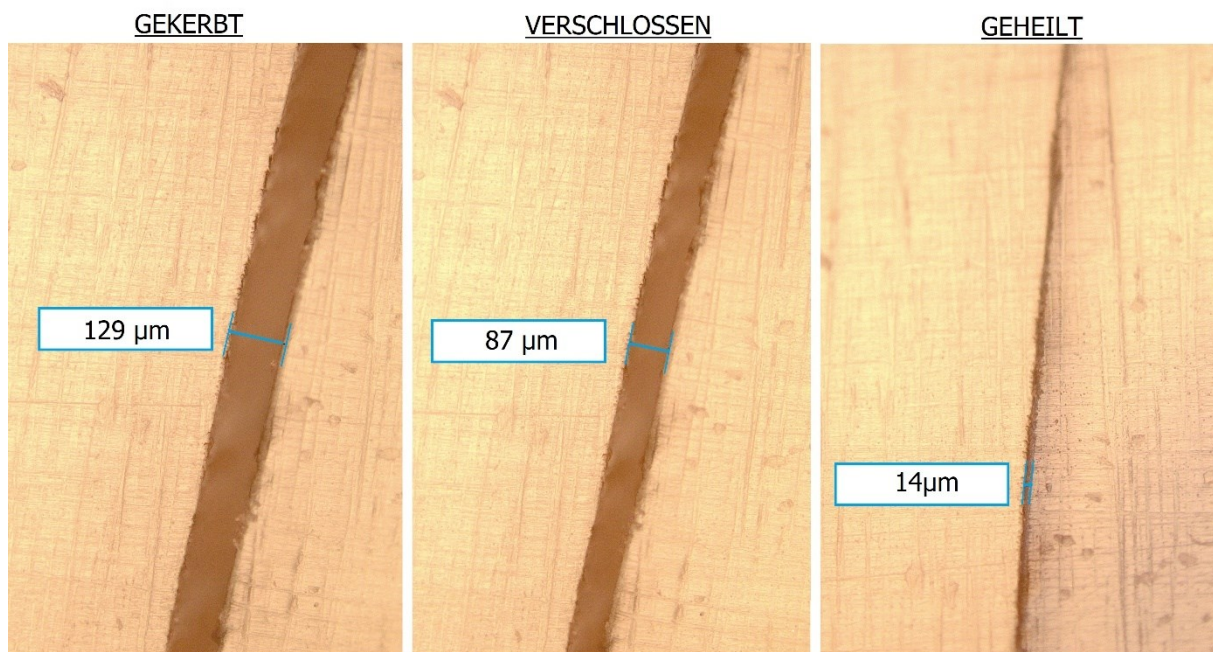


Abbildung 41: Rissheilung eines breiteren Risses bei einem SH10-Prüfkörper.

Neben einem erschwerten Formgedächtnis-Effekt sind Prüfkörper mit geringem Thiolgehalt auch deutlich härter. Die Schnittkanten werden dadurch brüchig und sind unregelmäßig. In diesem Fall sinkt die Heilungseffizienz.

4.6 Heilungseffizienz

Mittels Zugversuches wurde untersucht, ob ein Riss durch SMASH effizient genug geheilt werden kann, sodass er keine Schwachstelle mehr darstellt. Zuerst wurde der Effekt der Kerbe an thermisch unbehandelten Prüfkörpern überprüft. Dabei wurde auch untersucht, ob ein Verschließen des Risses durch Formgedächtnis, aber ohne Temperaturbehandlung, ausreicht, um diese Schwachstelle zu heilen. Danach wurde die Heilungseffizienz untersucht.

4.6.1 Unbehandelte Prüfkörper

Unbehandelte SH14-Prüfkörper

Abbildung 42 zeigt die Spannungs-Dehnungskurven für SH14-Prüfkörper. Unbeschädigte Proben erreichten eine maximale Zugfestigkeit von 1.6 MPa bei einer maximalen Rissdehnung von 210 %. Die maximale Zugfestigkeit sank bei beschädigten Proben auf 0.85 MPa. Mit Hilfe von Formgedächtnis, wurde der Riss geschlossen (Proben mit der Bezeichnung „geschlossen“). Es konnte bewiesen werden, dass das Schließen ohne Temperaturbehandlung keine Heilungsvorgänge indiziert. Die Zugfestigkeit erhöhte sich kaum auf 1 MPa. Weiter konnte gezeigt werden, dass die zugefügte Kerbe eine Schwachstelle darstellt.

Unbehandelte SH7-Prüfkörper

Abbildung 43 zeigt die Spannungs-Dehnungskurven für SH7-Prüfkörper. Im Vergleich zu SH14, ist die maximale Zugfestigkeit deutlich erhöht. Sie liegt bei 12 MPa. Die Rissdehnung liegt bei 145 % und ist geringer als bei SH14. Diese Ergebnisse bestätigen, dass ein höherer Thiolgehalt zu einem weicherem Thiol-En Netzwerk führt. Je geringer der Thiolgehalt, desto geringer ist der Anteil an Stufenwachstum bei der Polymerisation. Bei vermehrtem Kettenwachstum entstehen sehr feste hochvernetzte Bereiche in einem insgesamt heterogenen Netzwerk. Das Resultat ist eine höhere Festigkeit.

Auch bei SH7 verminderte eine Beschädigung des Prüfkörpers die Zugfestigkeit. Sie liegt bei beschädigten und verschlossenen Proben bei 7.5 MPa.

Dass das Verschließen des Risses zu einer leichten Steigerung der Rissfestigkeit und Rissdehnung führt, rührt vermutlich von physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Rissflächen her.

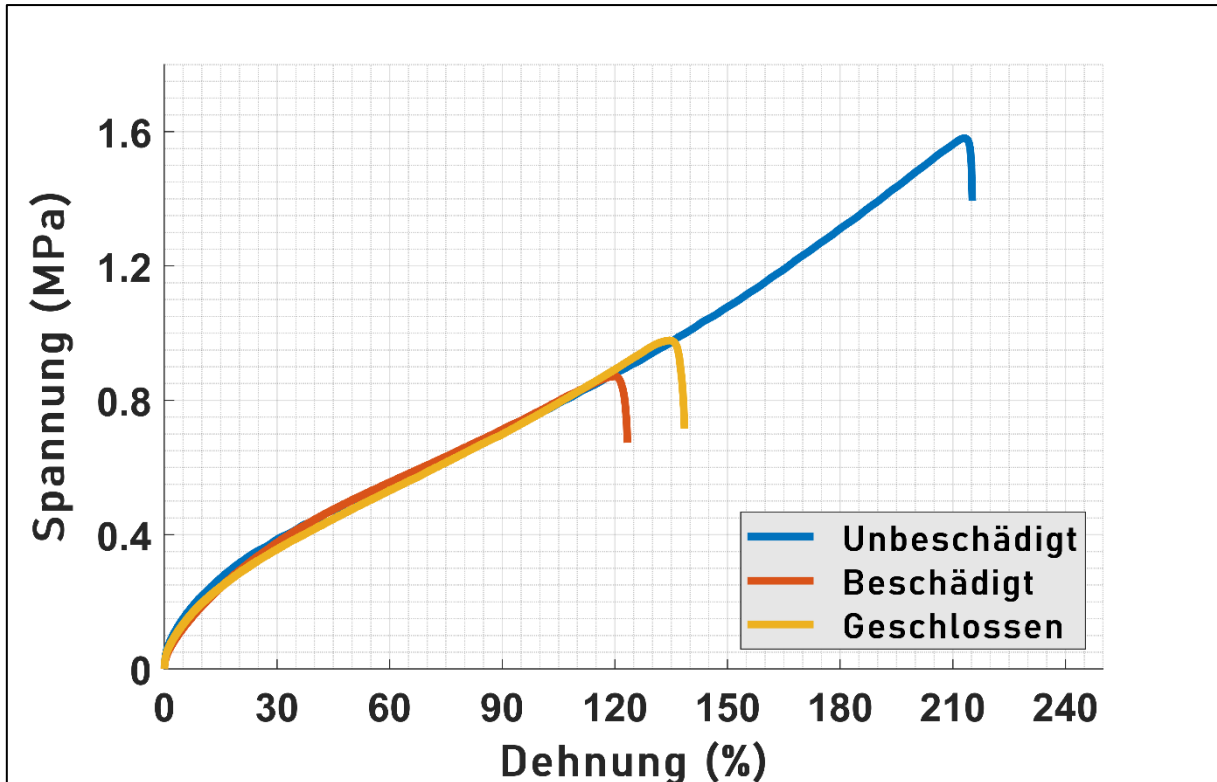


Abbildung 42: Zugversuch von thermisch unbehandelten SH14-Prüfkörpern.

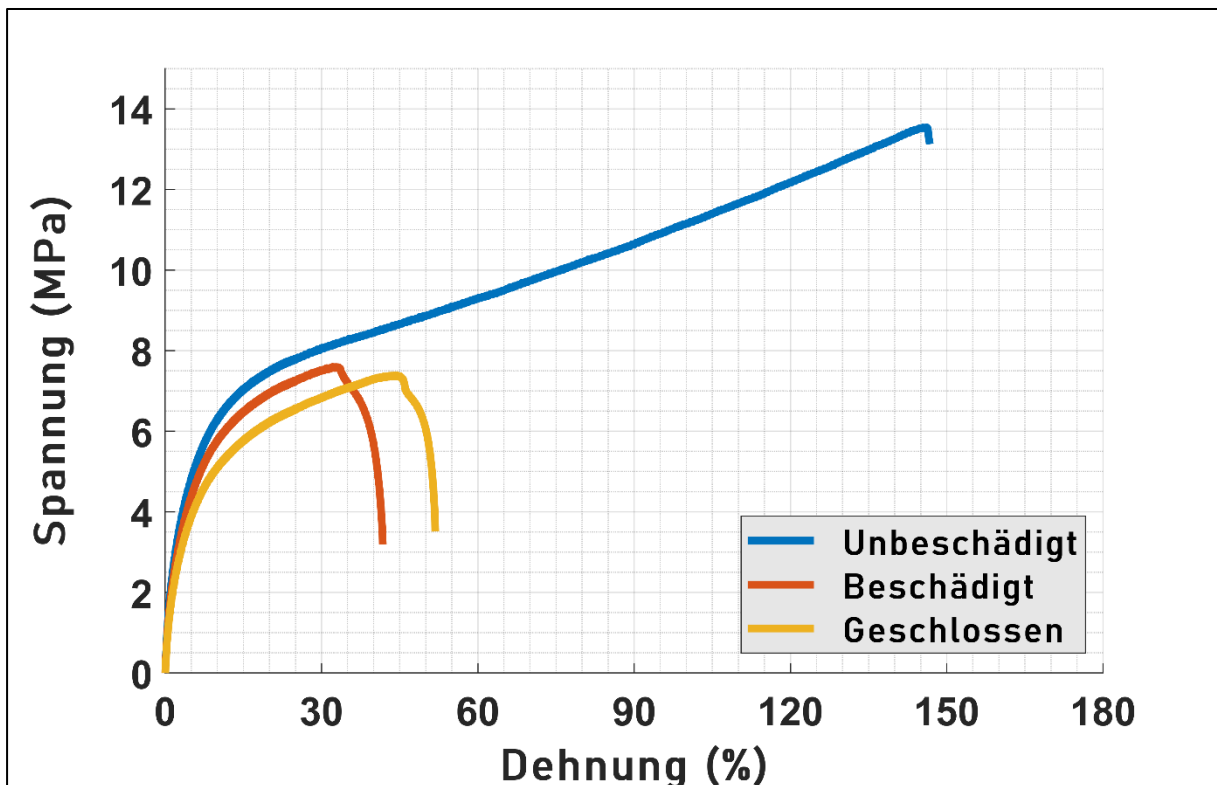


Abbildung 43: Zugversuch von thermisch unbehandelten SH7-Prüfkörpern.

4.6.2 Geheilte Prüfkörper

In einem nächsten Zugversuch wurde die Heilungseffizienz überprüft. Dazu wurden Prüfkörper auf T_g erwärmt, gestreckt und beschädigt. Anschließend wurden sie bei 180 °C für 5 Stunden gelagert. Verglichen wird die resultierende Zugfestigkeit mit jener von Prüfkörpern, die nicht beschädigt wurden, aber ebenfalls thermisch nachbehandelt wurden. Aus dem Verhältnis der beiden Zugfestigkeiten ergibt sich die Heilungseffizienz. ^[3]

Verglichen wurde auch der Effekt der thermischen Behandlung bei Prüfkörpern, die vorher nicht gestreckt wurden, sprich die Schließung des Defekts erfolgte nicht durch Formgedächtnis-unterstützte Heilung, sondern rein durch viskoelastisches Fließen des Materials (verursacht durch die Bindungsaustauschreaktionen über T_v). Es wurden auch Prüfkörper ohne Katalysator angefertigt, um festzustellen welchen Einfluss die thermische Behandlung auf beschädigte und unbeschädigte Prüfkörper hat.

Thermisch behandelte SH14-Prüfkörper

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven aller thermisch behandelten SH14-Proben sind in Abbildung 44 zu sehen. Es zeigte sich, dass die Lagerung bei 180 °C für 5h zu einem starken Anstieg der Festigkeit führt. Hauptursächlich hierfür dürfte der Abbau von inneren Spannungen durch Relaxationsvorgänge sein. Unbeschädigte Prüfkörper erreichten eine Festigkeit von 30 MPa (Im Vergleich: unbehandelte SH14-Proben hatten eine Zugfestigkeit von 1.6 MPa).

Geheilte Proben erreichten eine Zugfestigkeit von 27 MPa . Somit ergibt sich eine Heilungseffizienz von 90% . Proben, welche ohne Formgedächtnis geheilt wurden, weisen eine nahezu gleiche resultierende Zugfestigkeit auf. Das bedeutet, dass bei SH14 auch ohne Formgedächtnis eine Heilung möglich wird. Das viskoelastische Fließen des Netzwerkes über T_v ist ausreichend hoch, sodass der Riss auch ohne ein aktives zusammenpressen der Rissflächen verschlossen werden kann. Gleichzeitig stattfindende Umesterungen führen zu einer chemischen Heilung der defekten Stelle.

Bei den nicht katalysierten Proben kommt es durch die Wärmebehandlung zu keiner Versteifung. Sie erreichen eine Zugfestigkeit von 4 MPa , bei einer deutlich höheren Rissdehnung von 200% . Die beschädigten Proben weisen die identen mechanischen Kennwerte auf. Es wird vermutet, dass diese Festigkeiten nicht auf Umesterungsreaktionen beruhen, sondern auf Wasserstoff-Brückenbindungen und dipolare Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

Thermisch behandelte SH7-Prüfkörper

Die Erhöhung der Festigkeit, bei niedrigerem Thiolgehalt, zeigte sich auch nach der thermischen Behandlung von SH7-Prüfkörpern. Abbildung 45 zeigt die Spannungs-Dehnungskurve besagter Prüfkörper. Die maximale Zugfestigkeit für unbeschädigte Proben liegt bei 65 MPa. Im Gegensatz zu SH14 hat das Formgedächtnis bei diesen steiferen Systemen einen Einfluss auf die Heilungseffizienz. Diese liegt für geheilte Prüfkörper mit Formgedächtnis bei 55 %. Ohne Formgedächtnis wird eine Heilungseffizienz von 30 % erreicht. Es lässt sich somit festhalten, dass bei geringerem Thiolgehalt eine Heilung, ohne eine Unterstützung durch Formgedächtnis, nicht möglich ist.

Die Ausbildung von physikalischen Wechselwirkungen ist durch den geringen Thiolgehalt erschwert. Ersichtlich wird dies bei beschädigten, nicht katalysierten Prüfkörpern. Diese erreichen, trotz Wärmebehandlung, nur ein Fünftel der Rissdehnung unbeschädigter, nicht katalysierter Proben. Vergleicht man die Ergebnisse von SH14 und SH7 lassen sich drei wesentliche Trends zusammenfassen:

- 1.) Ein höherer Thiolgehalt führt zu einer geringeren Festigkeit.
- 2.) Die Heilungseffizienz nimmt mit abnehmendem Thiolgehalt ab.
- 3.) Bei geringerem Thiolgehalt führt Formgedächtnis zu einer besseren Heilungseffizienz.

Diese Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen der dynamisch-mechanischen Analyse und der Untersuchung der Reaktionskinetik. Ein höherer Thiolgehalt erhöht den Anteil an Stufenwachstumsreaktionen während der Aushärtung. Resultat ist ein homogeneres Netzwerk mit mehr Thioetherbindungen. Diese ergeben ein weiches Netzwerk mit geringeren Festigkeiten. Im Zuge der Wärmebehandlung bauen sich in den katalysierten Prüfkörpern Eigenspannungen ab. Resultat ist eine Erhöhung der Festigkeit. Zusätzlich kommt es vermutlich zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die die Festigkeit zusätzlich erhöhen.

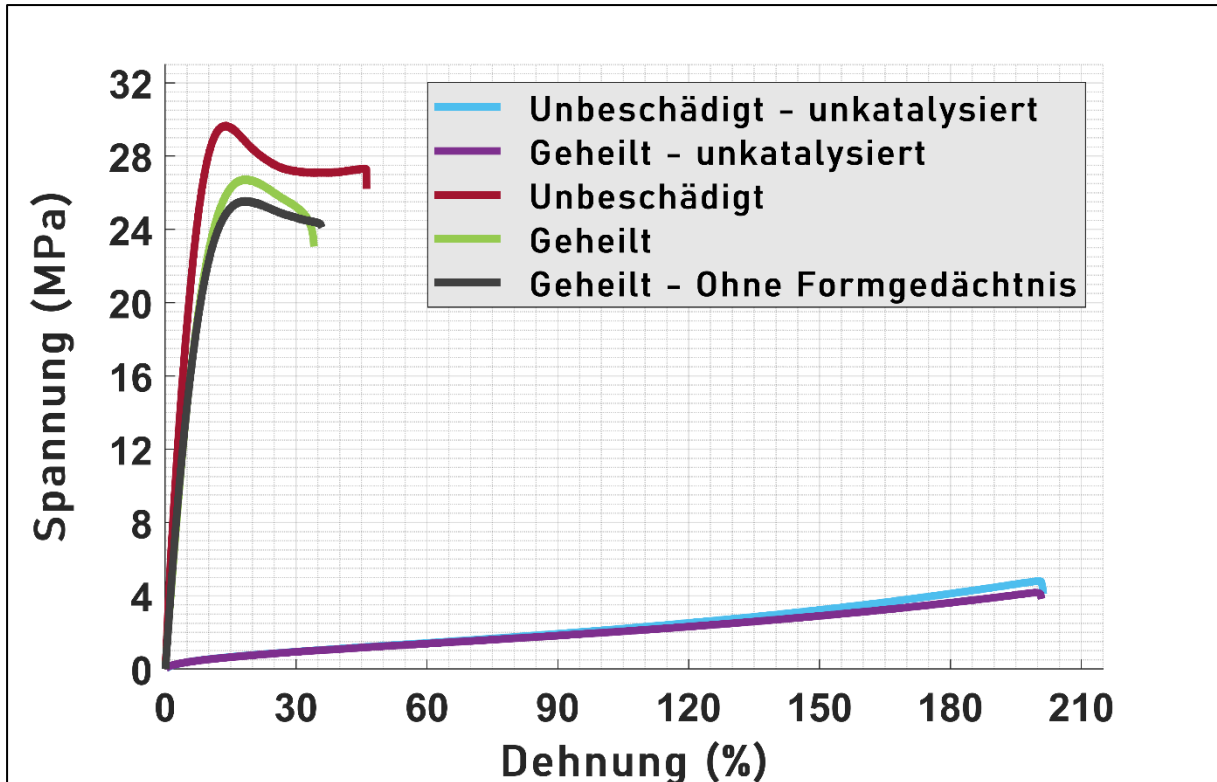


Abbildung 44: Zugversuch von thermisch behandelten SH14-Prüfkörpern (katalysiert und nicht katalysiert).

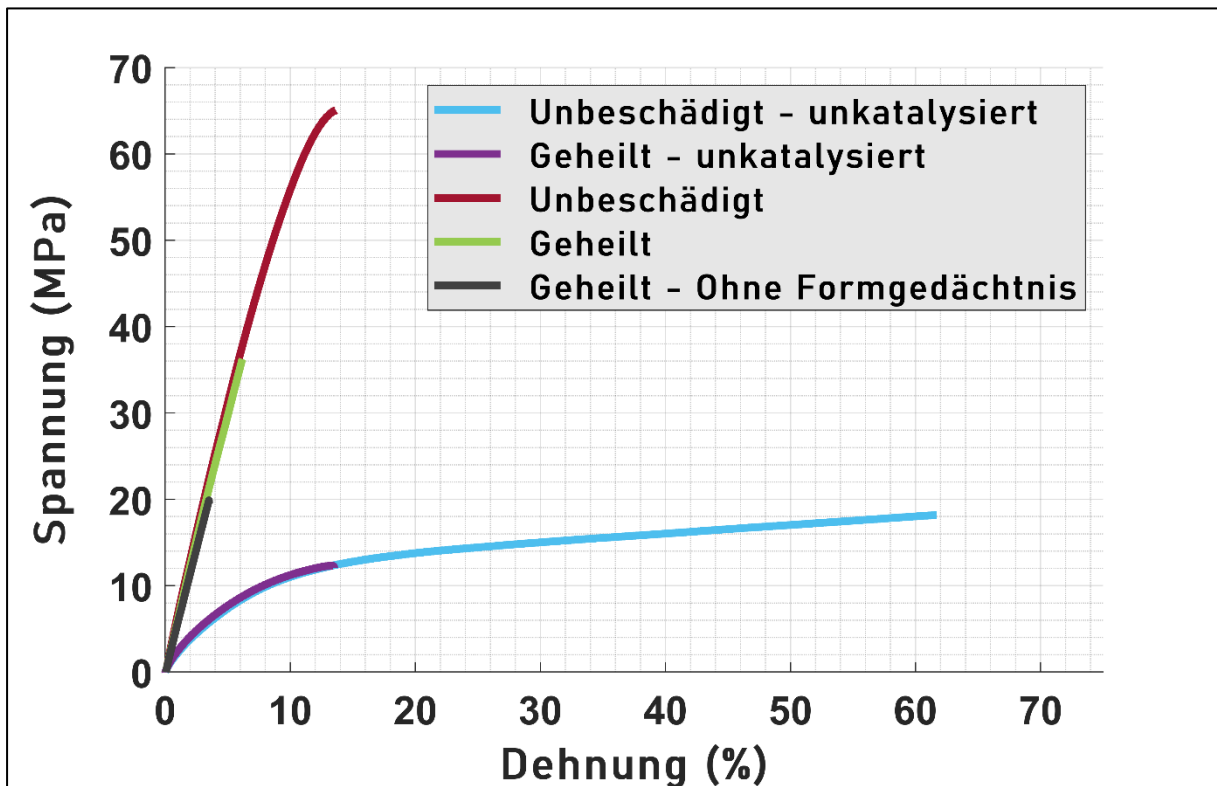


Abbildung 45: Zugversuch von thermisch behandelten SH7-Prüfkörpern (katalysiert und nicht katalysiert)

4.6.3 Einfluss des Katalysatorgehalts

Abschließend wurden noch SH14-Formulierungen mit unterschiedlichem Katalysatorgehalt getestet (siehe Abbildung 46). Es zeigte sich, dass eine Erhöhung des Katalysatorgehalts zu einer höheren Festigkeit führt. Vermutlich bilden sich mithilfe des Katalysators mehr Wasserstoffbrücken aus, was in einer Erhöhung der Festigkeit resultiert. Auch könnte ein höherer Katalysatorgehalt Umtauschreaktionen beschleunigen und so Eigenspannungen leicht und schneller abgebaut werden. Die Heilungseffizienz wurde durch einen höheren Katalysatorgehalt jedoch nicht beeinflusst. Die Besonderheit bei diesem Katalysator ist, dass er eine Methacrylatgruppe besitzt. Ein höherer Anteil an Methacrylat führt zusätzlich zu einer Erhöhung der Festigkeit. Darüber hinaus können durch die freien -OH Gruppen im Phosphatrest verstärkt Wasserstoffbrücken im Netzwerk gebildet werden.

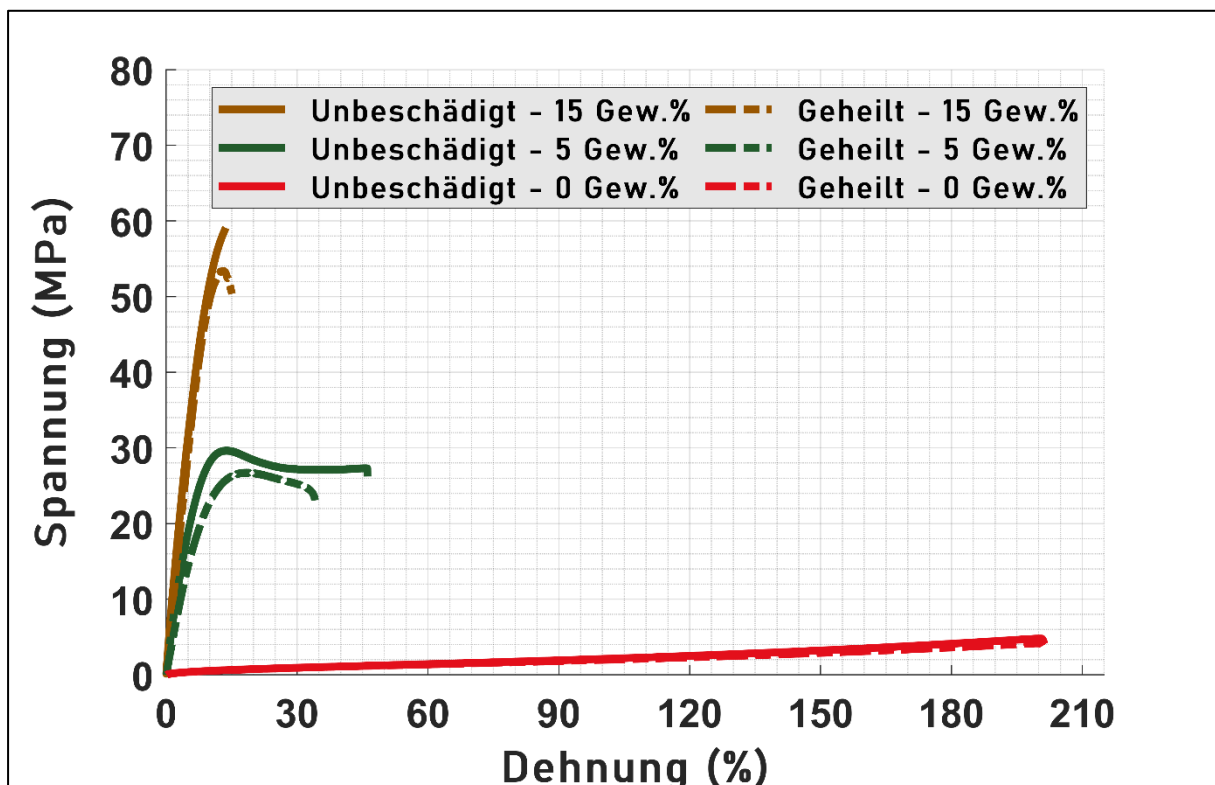


Abbildung 46: Gegenüberstellung von Spannungs-Dehnungskurven von SH14-Prüfkörpern bei unterschiedlichem Katalysatorgehalt.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit zeigt die Anwendbarkeit eines Thiol-en-Systems für Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung. Beim Umgang mit diesem System sind sehr viele Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Zu hohe Temperaturen, eine intensive UV-Belichtung oder eine lange Lagerung an der Luft führen zu einer Inaktivierung der Oberfläche durch Oxidation. Um das volle Potential der Thiol-En-Formulierungen zu erforschen, wurden die Prüfkörper für den Zugversuch möglichst rasch nach dem Kerben der thermischen Heilung zugeführt. Damit wurde vermieden, dass die Bruchoberflächen im Vorfeld oxidiert und reaktive funktionelle Gruppen an mobilen Kettenenden in das Innere des Geschädigten Films migrieren.

Alle Systeme wiesen, unabhängig von ihrem Thiolgehalt, eine sehr hohe Vernetzungsgeschwindigkeit und hohe Umsätze der Monomere während der Polymerisation auf. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Thiolgehalt und der Glasübergangstemperatur gezeigt werden, womit sich für eine spätere Anwendung die gewünschte Glasübergangstemperatur gezielt einstellen ließe. Es wurde gezeigt, dass alle Formulierungen eine thermische Nachbehandlung ohne Degradation überstehen können. Die Austauschreaktionen im kovalenten adaptierbaren Netzwerk werden durch einen geringen Thiolgehalt verlangsamt. Zwar weisen die Systeme SH0 und SH3.5 einen hohen Tg und einen hohen Tv auf, und wären somit für Anwendungen bei hohen Temperaturen geeignet, die Diffusion der Polymerketten und die Austauschreaktionen sind aber stark behindert. SH0 und SH3.5 sind deshalb ohne die Zugabe von Additiven für SMASH nicht geeignet. Je geringer der Thiolgehalt, desto höher ist der Anteil an Kettenwachstumsreaktionen während der Polymerisation. Dadurch bilden sich hochvernetzte, sehr feste Bereiche in einem heterogenen Netzwerk. Formulierungen mit niedrigem Thiolgehalt sind also deutlich fester und haben eine geringere Mobilität, was sich in einem höheren Tg und Tv widerspiegelt.

SH14 zeigte ausgezeichnete Selbstheilungseigenschaften und benötigte für kleine Risse keine Unterstützung durch ein Formgedächtnis. Bei dem steiferen SH7-Netzwerk konnte die Heilung jedoch mithilfe von Formgedächtnis deutlich verbessert werden.

Große Kratzer, beziehungsweise brüchige Risskanten behindern die Heilung signifikant. Bezogen auf einen Zugversuch ist es schwierig, einen Riss als Schwachstelle auszulöschen. Bei anderen Anwendungen, wie zum Beispiel dem Korrosionsschutz, kann allerdings schon ein teilweises Verschließen eine große Verbesserung mit sich bringen. Es bedarf allerdings noch einiger Forschungsarbeit, um das Potential von chemischer Heilung voll auszuschöpfen.

Es konnten drei wesentliche Trends innerhalb von Thiol-En basierten Photopolymeren für Formgedächtnis-unterstützte Selbstheilung gefunden werden:

- 1.) Ein höherer Thiolgehalt führt zu einer geringeren Festigkeit.
- 2.) Die Heilungseffizienz nimmt mit abnehmendem Thiolgehalt ab.
- 3.) Bei geringerem Thiolgehalt führt Formgedächtnis zu einer besseren Heilungseffizienz.

Zusammenfassend zeigte sich, dass alle Formulierungen Vitrimere sind. Mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Rissdehnung, sowie Materialeigenschaften (T_g , T_v) lassen sich durch den Thiolgehalt einstellen. Glatte Risskanten und ein nicht zu breiter Riss ($<100 \mu\text{m}$) ermöglichen eine optimale Heilung. Für eine Formgedächtnis-unterstützte Heilung von Rissen eignete sich die Formulierung mit 14 mol% Thiol am besten.

Alle Prüfkörper wurden mittels Formgießen hergestellt. Aufgrund der niedrigen Viskosität der Formulierungen wären allerdings auch 3D-gedruckte Bauteile möglich. Somit könnten aus diesen Formulierungen Bauteile gedruckt werden, die sowohl ein Formgedächtnis als auch selbstheilende Eigenschaften aufweisen. Mögliche Anwendungen wären zum Beispiel Greifarme für die Robotik, sehr kleine Elektronikbauteile oder der Einsatz in Verbundwerkstoffen. Auch als Bestandteil von Lackierungen bietet eine sich selbstheilende Schicht eine überlegene Schutzwirkung. Interessant wäre auch, mehrere Formulierungen zu kombinieren. Beispielsweise würde eine untere Schicht aus einer Formulierung mit niedrigem Thiolgehalt gute mechanische Eigenschaften mit sich bringen und ließe sich leicht programmieren. Darüber könnte man eine Formulierung mit hohem Thiolgehalt aufbringen. Diese wäre flexibler und bietet hervorragende selbstheilende Eigenschaften. Den Gehalt der einzelnen Bestandteile der Formulierung zu variieren, einzelne Komponenten zu ergänzen oder zu ersetzen und die Möglichkeit Additive hinzuzufügen, ebnet den Weg für zukünftige Forschungsansätze.

6 LITERATURANGABEN

- [1] S. K. Ghosh (Hrsg.) *Self-healing materials. Fundamentals, design strategies, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [2] J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 978.
- [3] T. C. Mauldin, M. R. Kessler, *International Materials Reviews* **2010**, *55*, 317.
- [4] S. K. Ghosh (Hrsg.) *Self-healing materials. Fundamentals, design strategies, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [5] B. J. Blaiszik, S. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 179.
- [6] E. N. Brown, S. R. White, N. R. Sottos, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 1703.
- [7] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown & S. Viswanathan, *Nature* **2001**, 794.
- [8] K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Nature materials* **2007**, *6*, 581.
- [9] S. J. Garcia, *European Polymer Journal* **2014**, *53*, 118.
- [10] C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2643.
- [11] J. M. Winne, L. Leibler, F. E. Du Prez, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 6091.
- [12] W. Alabiso, S. Schögl, *Polymers* **2020**, *12*.
- [13] J. Otera, *Chem. Rev.*, *1993*, 1449.
- [14] Damien Montarnal, Mathieu Capelot, François Tournilhac, Ludwik Leibler*, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, *334*, 965.
- [15] J. L. Self, N. D. Dolinski, M. S. Zayas, J. Read de Alaniz, C. M. Bates, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 817.
- [16] H.-J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [17] W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chemical science* **2016**, *7*, 30.
- [18] M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 789.
- [19] Andreas Lendlein Dr., Steffen Kelch Dr., *Angewandte Chemie internationale Edition* **2002**, 2034.
- [20] Spektrum der Chemie (Hrsg.) *Photopolymerisation. Aufgerufen am 19.05.2021 um 17:00*.
- [21] N. S. Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *100*, 101.
- [22] Polymer database, "Polymerization of acrylic and methacrylic esters. Aufgerufen am 20.05.2021 um 17:20", zu finden unter www.polymerdatabase.com.
- [23] N. Ballard, J. M. Asua, *Progress in Polymer Science* **2018**, *79*, 40.
- [24] Hartmuth C. Kolb, M. G. Finn und K. Barry Sharpless, *Angew. Chem.*, *113* **2001**, 2056.
- [25] D. P. Nair, M. Podgórski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. R. Fenoli, C. N. Bowman, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 724.
- [26] Charles E. Hoyle, Christopher N. Bowman, *Angewandte Chemie* **2010**, 1540.
- [27] H. Leonards, S. Engelhardt, A. Hoffmann, L. Pongratz, S. Schriever, J. Bläsius, M. Wehner, A. Gillner in *SPIE Proceedings* (Hrsg.: H. Helvajian, A. Piqué, M. Wegener, B. Gu), SPIE, **2015**, 93530F.
- [28] N. Gupta, B. F. Lin, L. M. Campos, M. D. Dimitriou, S. T. Hikita, N. D. Treat, M. V. Tirrell, D. O. Clegg, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Nature chemistry* **2010**, *2*, 138.
- [29] G.-Z. Li, R. K. Randev, A. H. Soeriyadi, G. Rees, C. Boyer, Z. Tong, T. P. Davis, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1196.
- [30] A. Gennari, J. Wedgwood, E. Lallana, N. Francini, N. Tirelli, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131637.
- [31] S. Chatani, C. Wang, M. Podgórski, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4949.
- [32] A. B. Lowe, C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4745.

- [33] T. Cai, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4258.
- [34] M. Sahin, S. Ayalur-Karunakaran, J. Manhart, M. Wolfahrt, W. Kern, S. Schlögl, *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1600620.
- [35] M. Node, T. Kajimoto, *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 572.
- [36] George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* **2001**.
- [37] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3311.
- [38] Y. Jian, Y. He, Y. Sun, H. Yang, W. Yang, J. Nie, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4481.
- [39] Q. Li, H. Zhou, C. E. Hoyle, *Polymer* **2009**, *50*, 2237.
- [40] Peter Atkins, *Physical Chemistry (6th ed.)*, Oxford University Press, USA, **2013**.
- [41] H. A. Papazian, *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, *16*, 2503.
- [42] S. Ray, R. P. Cooney in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, **2018**, S. 185–206.
- [43] W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, T. Xie, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2017**, *29*.
- [44] K. P. Menard, N. Menard in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**, S. 1–25.
- [45] B. H. Jones, T. M. Alam, S. Lee, M. C. Celina, J. P. Allers, S. Park, L. Chen, E. J. Martinez, J. L. Unangst, *Polymer* **2020**, *205*, 122783.
- [46] M. Ecker, V. Danda, A. J. Shoffstall, S. F. Mahmood, A. Joshi-Imre, C. L. Frewin, T. H. Ware, J. R. Capadona, J. J. Pancrazio, W. E. Voit, *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600331.

7 ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

CAN = covalent adaptable network

SMASH = shape memory assisted self-healing

T_g = Glasübergangstemperatur

T_v = Topologie Einfriertemperatur

DMA = dynamisch-mechanische Analyse

TGA = thermogravimetrische Analyse

SH = Thiol

FTIR = Fourier-Transform-Infrarotspektrometer

°C = Grad Celsius

h = Stunde

min = Minute

s = Sekunde

W = Watt

J = Joule

m = Meter

mm = Millimeter

cm = Zentimeter

cm² = Quadratzentimeter

µm = Mikrometer

nm = Nanometer

g/mol = Gramm pro Mol

mg = Milligramm

mL = Milliliter

UV = Ultraviolettes Licht

m = Masse

MW = Molmasse

n = Stoffmenge

wt% = Gewichtsprozent

mol% = Molprozent

8 TABELLENVERZEICHNIS

<i>Tabelle 1: Prozentueller Anteil des molaren Gewichtes der einzelnen Monomere für die untersuchten Harzformulierungen.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabelle 2: Erkennbare Banden im Spektrum.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 3: Erreichte Umsätze der Monomere in den untersuchten Formulierungen.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabelle 4: Maßänderung durch thermische Behandlung.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabelle 5: Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabelle 6: Veränderung der Kerbe über den gesamten Heilungsprozess.....</i>	<i>55</i>

9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>Abbildung 1: Unterschiedliche Mechanismen der Selbstheilung in Anlehnung an [3], [4].</i>	3
<i>Abbildung 2: Einteilung der intrinsischen Selbstheilungsmechanismen.</i>	6
<i>Abbildung 3: Unterschiedliche Reaktionswege bei dissoziativen und assoziativen anpassungsfähigen Netzwerken. Bei den assoziativen Austauschreaktionen bleibt die Vernetzungsdichte während des Zwischenschrittes nahezu konstant (rot eingekreister Bereich).</i>	7
<i>Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Umesterungsreaktion in Anlehnung an [12].</i>	8
<i>Abbildung 5: Schematische Darstellung von SMASH.</i>	13
<i>Abbildung 6: Thiol-En Reaktion zwischen einem Thiol und einem Alken (oben) und zwischen einem Thiol und einem (Meth)Acrylat (unten).</i>	17
<i>Abbildung 7: Chemische Struktur von HPPA.</i>	19
<i>Abbildung 8: Chemische Struktur von bisGMA.</i>	20
<i>Abbildung 9: Chemische Struktur von TMPMP.</i>	20
<i>Abbildung 10: Strukturformel von Miramer A99. n ist nicht bekannt.</i>	21
<i>Abbildung 11: Strukturformel von BAPO.</i>	21
<i>Abbildung 12: Chemische Struktur von GDGDA.</i>	22
<i>Abbildung 13: Zusammensetzung der Probenbezeichnung.</i>	23
<i>Abbildung 14: Benutzte Silikonform. Links in ungefülltem und rechts in befülltem Zustand.</i>	24
<i>Abbildung 15: Allgemeiner Aufbau für die Aushärtung der Probenkörper.</i>	25
<i>Abbildung 16: Zuschneiden des Prüfkörpers für die Mikroskopie und den Zugversuch.</i>	26
<i>Abbildung 17: Präparation der Prüfkörper für den Spannungsrelaxationsversuch mittels Stanzeisen.</i>	27
<i>Abbildung 18: Benutzte Messer für das Kerben. Links: Leica-Klinge, Rechts: Cutter-Messer für breitere Schnitte.</i>	29
<i>Abbildung 19: Zielgeometrie der Beschädigung in den Prüfkörpern.</i>	29
<i>Abbildung 20: Allgemeine Konstruktion für die Streckung und Kerbung. Oben: Prüfkörper in ungedehntem Zustand, mittig: nach dem Erwärmen wird der Prüfkörper gestreckt und festgeklemmt, unten: Prüfkörper mit Kerbe.</i>	30
<i>Abbildung 21: FTIR-Spektrum einer SH7-Formulierung vor der Belichtung (oben) und nach einer Belichtungsdauer von 200 Sekunden (unten).</i>	35
<i>Abbildung 22: Abnahme des Acrylat-Peaks (orange Linie) nach 200 Sekunden Belichtung (blaue Linie).</i>	36
<i>Abbildung 23: Reaktionskinetik von SH14.</i>	37
<i>Abbildung 24: Reaktionskinetik von SH3.5.</i>	38
<i>Abbildung 25: Reaktionskinetik von SH7.</i>	38
<i>Abbildung 26: Reaktionskinetik von SH0.</i>	39
<i>Abbildung 27: Effekt der Belichtungslampe auf die Aushärtung. Links: 10 min belichtet mittels 405 nm LED-Lampe, rechts: Belichtet in einer Hg UV-Lampe (2 Runden bei 40 % Leistung, 1 Runde bei 80 % - das entspricht einer Dosis von 2 J/cm² UVA, 2 J/cm² UVB und 0.5 J/cm² UVC).</i>	40
<i>Abbildung 28: Thermisch gravimetrische Analyse aller untersuchten Systeme.</i>	42
<i>Abbildung 29: Temperatureinfluss auf GDGDA-SH14 Prüfkörper. links: nach einer Stunde, rechts: nach 20 h. Probe I wurde bei 90 °C, Probe II bei 160 °C gelagert.</i>	43
<i>Abbildung 30: Farbveränderung eines SH14 Prüfkörpers durch die thermische Behandlung (160°C für 20h).</i>	44
<i>Abbildung 31: Geometrie eines SH14 Probenkörpers vor (links) und nach (rechts) der thermischen Behandlung.</i>	45
<i>Abbildung 32: SH14-Probenkörper nach 3 Tagen bei 160 °C, links unter Luft, rechts unter Vakuum.</i>	45
<i>Abbildung 33: Spannungsrelaxationskurven von SH14.</i>	47
<i>Abbildung 34: Spannungsrelaxationskurven von SH7.</i>	47
<i>Abbildung 35: Arrheniusgraph für die Formulierungen SH14 und SH7.</i>	48
<i>Abbildung 36: Spannungsrelaxationskurven aller Formulierungen bei 200 °C.</i>	48
<i>Abbildung 37: DMA-Kurven aller untersuchten Formulierungen.</i>	50
<i>Abbildung 38: Lineare Korrelation zwischen Tg und dem Thiolgehalt.</i>	52

Abbildung 39: Übergang eines GDGDA-SH14 Prüfkörpers von seiner temporären Form (links) hin zu seiner permanenten Form (rechts). Der Prüfkörper wurde durch eine Heißluftpistole erwärmt..... 54

Abbildung 40: Mikroskopische Untersuchung der Rissheilung bei den untersuchten Formulierungen in Abhängigkeit des Thiolgehalts..... 56

Abbildung 41: Rissheilung eines breiteren Risses bei einem SH10-Prüfkörper..... 57

Abbildung 42: Zugversuch von thermisch unbehandelten SH14-Prüfkörpern..... 59

Abbildung 43: Zugversuch von thermisch unbehandelten SH7-Prüfkörpern..... 59

Abbildung 44: Zugversuch von thermisch behandelten SH14-Prüfkörpern (katalysiert und nicht katalysiert)..... 62

Abbildung 45: Zugversuch von thermisch behandelten SH7-Prüfkörpern (katalysiert und nicht katalysiert)..... 62

Abbildung 46: Gegenüberstellung von Spannungs-Dehnungskurven von SH14-Prüfkörpern bei unterschiedlichem Katalysatorgehalt..... 63

10 ANHANG

10.1 Soll-Einwaage für katalysierte Probenkörper (4 Stück)

SH14	<i>m</i> [g]	<i>MW</i> [g/mol]	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	2	222,24	0,008999	54,00	72,85
<i>BisGMA</i>	0,734	512,59	0,001432	19,82	11,59
<i>TMPMP</i>	0,69	398,56	0,001731	18,63	14,01
<i>BAPO</i>	0,08	418,46	0,000191	2,16	1,55
<i>Mirammer A99</i>	0,2			5,40	0,00

SH7	<i>m</i> [g]	<i>MW</i> [g/mol]	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	2,2	222,24	0,009899	59,72	78,30
<i>BisGMA</i>	0,84	512,59	0,001639	22,80	12,96
<i>TMPMP</i>	0,36	398,56	0,000903	9,77	7,14
<i>BAPO</i>	0,084	418,46	0,000201	2,28	1,59
<i>Mirammer A99</i>	0,2			5,43	0,00

SH3.5	<i>m</i> [g]	<i>MW</i> [g/mol]	<i>s</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	2,2	222,24	0,009899	60,11	79,24
<i>BisGMA</i>	1	512,59	0,001951	27,32	15,62
<i>TMPMP</i>	0,18	398,56	0,000452	4,92	3,62
<i>BAPO</i>	0,08	418,46	0,000191	2,19	1,53
<i>Mirammer A99</i>	0,2			5,46	0,00

SH0	<i>m</i> [g]	<i>MW</i> [g/mol]	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	2,4	222,24	0,010799	65,22	83,45
<i>BisGMA</i>	1	512,59	0,001951	27,17	15,07
<i>TMPMP</i>	0	398,56	0,000000	0,00	0,00
<i>BAPO</i>	0,08	418,46	0,000191	2,17	1,48
<i>Mirammer A99</i>	0,2			5,43	0,00

10.2 Soll-Einwaage für nicht katalysierte Probenkörper (2 Stück)

SH14uncat	<i>m [g]</i>	<i>MW [g/mol]</i>	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	1	222,24	0,004500	57,08	72,85
<i>BisGMA</i>	0,367	512,59	0,000716	20,95	11,59
<i>TMPMP</i>	0,345	398,56	0,000866	19,69	14,01
<i>BAPO</i>	0,04	418,46	0,000096	2,28	1,55
<i>Miramer A99</i>	0			0,00	0,00

SH7uncat	<i>m [g]</i>	<i>MW [g/mol]</i>	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	1,1	222,24	0,004950	63,15	78,30
<i>BisGMA</i>	0,42	512,59	0,000819	24,11	12,96
<i>TMPMP</i>	0,18	398,56	0,000452	10,33	7,14
<i>BAPO</i>	0,042	418,46	0,000100	2,41	1,59
<i>Miramer A99</i>	0			0,00	0,00

SH3.5uncat	<i>m [g]</i>	<i>MW [g/mol]</i>	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	1,1	222,24	0,004950	63,58	79,24
<i>BisGMA</i>	0,5	512,59	0,000975	28,90	15,62
<i>TMPMP</i>	0,09	398,56	0,000226	5,20	3,62
<i>BAPO</i>	0,04	418,46	0,000096	2,31	1,53
<i>Miramer A99</i>	0			0,00	0,00

SH0uncat	<i>m [g]</i>	<i>MW [g/mol]</i>	<i>n</i>	<i>wt%</i>	<i>mol%</i>
<i>HPPA</i>	1,2	222,24	0,005400	68,97	83,45
<i>BisGMA</i>	0,5	512,59	0,000975	28,74	15,07
<i>TMPMP</i>	0	398,56	0,000000	0,00	0,00
<i>BAPO</i>	0,04	418,46	0,000096	2,30	1,48
<i>Miramer A99</i>	0			0,00	0,00