



Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Dissertation



Neuartige Harze und Komposite mit  
volumetrischer Expansion während der  
Härtung

Philipp Marx

Dezember 2020



**MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN**  
www.unileoben.ac.at

**EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

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

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

Datum 03.12.2020

---

Unterschrift Verfasser/in  
Philipp Marx

## Danksagung

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde im K-Projekt PolyTherm 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, des Politecnico di Torino, der Technischen Universität Delft, der Universität Southampton, der Technischen Universität Dortmund und der Technischen Universität Graz erstellt und mit Mitteln des Bundes und des Landes Steiermark gefördert.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Univ. Prof. Mag. Dr. techn. Wolfgang Kern sowie meinem Mentor und verehrten Lehrer Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Univ. Dr. rer. nat. Frank Wiesbrock für die interessante Themenstellung dieser Arbeit sowie die exzellente Betreuung während der gesamten Arbeit in einer Umgebung größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheit bedanken.

Prof. Marco Sangermano und seiner Arbeitsgruppe danke ich für freundliche Aufnahme und Unterstützung während meines Forschungsaufenthalts am Politecnico di Torino. Für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet des 3D-Drucks expandierender Monomere möchte ich mich besonders bei Dr. Ignazio Roppolo und Angelo Romano bedanken.

Für die dielektrische Charakterisierung der hergestellten Materialien und die wertvollen Diskussionen zur Interpretation der Ergebnisse möchte ich mich bei Prof. Alun Vaughan, Dr. Thomas Andritsch und Sunny Chaudhary von der Universität Southampton sowie Prof. Johan, J. Smit, Dr. Huifei Jin und Dr. Ionnanis-Alexandros Tsekmes von der Technischen Universität Delft bedanken.

Mein Dank geht außerdem an Prof. Martin Pfof von der Technischen Universität Dortmund für die gelungene Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Gradienten-Komposite. Bei Dr. Mario Gschwandl bedanke ich mich für die LFA Messungen und bei Dr. Matthias Morak für die Simulation der Wärmeleitung in Gradienten-Kompositen.

Die Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung der (Pseudo)-Polyamide sind in Kooperation mit Fabio Blaschke von der TU Graz entstanden, bei dem ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit bedanken möchte.

Für die Hilfe bei zahlreichen Messungen möchte ich mich bei nachfolgenden Personen bedanken: Prof. Roland Fischer danke für die Kristallstrukturanalyse des Spiroorthoesters, Dr. Inge Mühlbacher für Kontaktwinkel- und Zeta-Potential-Messungen, Dr. Angela Chemelli für Nanoindentations-Messungen, Dr. Karin Wewerka für TEM-Aufnahmen sowie Andrea Anusic und Dr. Helena Weingrill für die Hilfe bei der Bedienung des DSC-Geräts. Besonderer Dank geht auch an Franz Grassegger für die Hilfe in allen handwerklichen Angelegenheiten.

Den ehemaligen und aktuellen Kollegen meiner Arbeitsgruppe, Dr. Inge Mühlbacher, Dr. Robin Hofmann, Dr. Ilona Plesa, Alexander Eibel, Martin Rausch, Elisabeth Rossegger, Matthias Windberger, Sarah Rendl, Lukas Heupl, Fabio Blaschke, Stefan Hirner und Daniel Vetter danke ich für die entspannte Atmosphäre in und außerhalb der Arbeit. Außerdem möchte ich all meinem Kollegen des PCCL und der Montanuniversität Leoben für die kollegiale Zusammenarbeit danken.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine Freunde Markus Pschenitza, Pauline Fischer, Rike Adams, Sebastian Helmbrecht und Andrea Wanner, die mein Studium in München und die anschließende Promotion in Leoben zu einer unvergesslichen Zeit gemacht haben.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern und meiner Familie für ihre bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen danken.

## Publikationen

Nachfolgend sind die Publikationen aufgelistet, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstanden sind.

### Publikationen in Fachzeitschriften

- 1) F. Blaschke, **P. Marx**, F. Wiesbrock: Dual/Bi-Stage Curing of Nanocomposites from Renewable Resources upon Volumetric Expansion. *Proceedings* **2020**, 4, im Druck (8 Seiten).
- 2) **P. Marx**, A. Romano, I. Roppolo, A. Chemelli, I. Mühlbacher, W. Kern, S. Chaudhary, T. Andritsch, M. Sangermano, F. Wiesbrock: 3D-Printing of High- $\kappa$  Thiol-Ene Resins with Spiro-Orthoesters as Anti-Shrinkage Additive. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 304(12), 1900515:1-1900515:10.
- 3) F. Wiesbrock, A. Eibel, **P. Marx**, R. Hofmann: Merging dielectric stability and ubiquitous adhesion: Poly(2-oxazoline)s in microelectronics and high voltage engineering. *Abstracts of Papers / American Chemical Society* **2019**, POLY-0152 (1 Seite).
- 4) **P. Marx**, A. Romano, R. Fischer, I. Roppolo, M. Sangermano, F. Wiesbrock: Dual-Cure Coatings: Spiroorthoesters as Volume-Controlling Additives in Thiol-Ene Reactions. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 304(4), 1800627:1-1800627:5.
- 5) **P. Marx**, A. Romano, R. Fischer, I. Roppolo, M. Sangermano, F. Wiesbrock: Dual-Cure Coatings: Spiroorthoesters as Volume-Controlling Additives in Thiol-Ene Reactions. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 304(4), 201970009 (1 Seite; Cover).
- 6) M. Morak, **P. Marx**, M. Gschwandl, P. Fuchs, M. Pfof, F. Wiesbrock: Heat Dissipation in Epoxy/Amine-Based Gradient Composites with Alumina Particles: A Critical Evaluation of Thermal Conductivity Measurements. *Polymers* **2018**, 10 (10), 1131:1-1131:13.

- 7) **P. Marx**, A. Wanner, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of surface interactions on the insulating properties of epoxy composites. *Abstracts of Papers / American Chemical Society* **2018**, POLY-77 (1 Seite).
- 8) A. Eibel, **P. Marx**, H. Jin, I. Tsekmes, I. Mühlbacher, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Enhancement of the Insulation Properties of Poly(2-oxazoline)-co-Polyester Networks by the Addition of Nanofillers. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, 39(6), 1700681:1-1700681:6.
- 9) **P. Marx**, M. Morak, M. Gschwandl, P. Fuchs, T. Antretter, M. Pfof, W. Kern, F. Wiesbrock: Gradient polymer composites for optimum heat dissipation. *Abstracts of papers / American Chemical Society* **2018**, PMSE-722 (1 Seite).
- 10) F. Wiesbrock, A. Eibel, **P. Marx**, H. Jin, I. Tsekmes, R. Kochetov, J. J. Smit: High-voltage insulators based on polymers and nanocomposites derived from natural resources. *Abstracts of papers / American Chemical Society* **2018**, PMSE-704 (1 Seite).
- 11) **P. Marx**, A. Wanner, Z. Zhang, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of Interfacial Polarization and Water Absorption on the Dielectric Properties of Epoxy-Nanocomposites. *Polymers* **2017**, 9 (6), 195:1-195:16.

### Beiträge in einem Buch oder Tagungsband

- 1) **P. Marx**, M. Morak, M. Gschwandl, P. Fuchs, M. Pfof, F. Wiesbrock: Finite-Elemente-Analyse der Wärmeabfuhr in Gradienten-Kompositen. *28. Leobener Kunststoff-Kolloquium: Simulation in der Kunststofftechnik* **2019**, Band 9, S. 140-141, ISBN: 978-3-9503248-9-1.
- 2) **P. Marx**, A. Eibel, M. S. Windberger, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, I. Mühlbacher, W. Kern, F. Wiesbrock: Verbesserte dielektrische Eigenschaften von poly(2-oxazolin)-basierenden Oberflächenbeschichtungen durch Zugabe von nanoskalierten Additiven. *27. Leobener Kunststoff-Kolloquium: Print & Coat - Polymere in Druck- und Beschichtungstechnologien* **2018**, Band 8, S. 281-282, ISBN: 978-3-9503248-4.

- 3) **P. Marx**, A. Wanner, Z. Zhang, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of Nanoparticle Functionalization and Air Humidity on the Dielectric Performance of Epoxy-Based Nanocomposites. *Danube Vlatva Sava Polymer Meeting: DVSPM 2017* **2017**, OP-25 (1 Seite), ISBN: 978-3-9504017-6-9.
- 4) **P. Marx**, A. Wanner, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Epoxidharz Nanokomposite: Einfluss der Nanopartikeloberfläche auf die Materialeigenschaften. *26. Leobener Kunststoff Kolloquium: Innovative Spritzgießtechnologie - Trends und aktuelle Entwicklungen* **2017**, Band 7, S. 255-256, ISBN: 978-3-9503248-6-0.

### **Poster im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung**

- 1) F. Blaschke, **P. Marx**, F. Wiesbrock: Dual/Bi-Stage Curig of Nanocomposites from Renewable Resources upon Volumetric Expansion. The First International Conference on "Green" Polymeric Materials, Online-Konferenz, 5-25.11.2020.
- 2) **P. Marx**, M. Morak, M. Gschwandl, P. Fuchs, M. Pfof, F. Wiesbrock: Finite-Elemente-Analyse der Wärmeabfuhr in Gradienten-Kompositen. 28. Leobener Kunststoff-Kolloquium, Leoben, Österreich, 25.04.2019.
- 3) L. Heupl, S. Rendl, **P. Marx**, F. Wiesbrock: Thiol-En Klick-Reaktionen zur kovalenten Einbettung von Additiven und Nanopartikeln in Polymer-Netzwerken. Postersitzung präsentiert bei IKTR: IK 2018 - "Biozide - Materialien, Anwendungen und Trends", Weißandt-Gölsau, Deutschland, 25.09.2018.
- 4) **P. Marx**, F. Wiesbrock: Nanokomposite als Hochleistungs-Dielektrika für elektronische Anwendungen. Postersitzung präsentiert bei Silicon Alps Spotlight, Leoben, Österreich, 17.05.2018.
- 5) **P. Marx**, A. Eibel, M. S. Windberger, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, I. Mühlbacher, W. Kern, F. Wiesbrock: Verbesserte dielektrische Eigenschaften von poly(2-oxazolin)-basierenden Oberflächenbeschichtungen durch Zugabe von nanoskalierten Additiven. 27. Leobener Kunststoff-Kolloquium, Leoben, Österreich, 19.04.2018.

6) **P. Marx**, A. Wanner, Z. Zhang, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of Nanoparticle Functionalization and Air Humidity on the Dielectric Performance of Epoxy-Based Nanocomposites. Danube Vlatva Sava Polymer Meeting: DVSPM, Wien, Österreich, 07.09.2017.

7) **P. Marx**, A. Wanner, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Epoxidharz Nanokomposite: Einfluss der Nanopartikeloberfläche auf die Materialeigenschaften. 26. Leobener Kunststoff Kolloquium, Leoben, Österreich, 20.04.2017.

### **Vorträge im Rahmen einer wissenschaftlichen Konferenz**

1) F. Wiesbrock, A. Eibel, **P. Marx**, R. Hofmann: Merging dielectric stability and ubiquitous adhesion: Poly(2-oxazoline)s in microelectronics and high voltage engineering. 257<sup>th</sup> ACS Spring meeting, Orlando, USA, 01.04.2019.

2) **P. Marx**, M. Morak, M. Gschwandl, P. Fuchs, T. Antretter, M. Pfof, W. Kern, F. Wiesbrock: Gradient polymer composites for optimum heat dissipation. 256<sup>th</sup> ACS Fall Meeting, Boston, USA, 23.08.2018.

3) F. Wiesbrock, A. Eibel, **P. Marx**, H. Jin, I. Tsekmes, R. Kochetov, J. J. Smit: High-voltage insulators based on polymers and nanocomposites derived from natural resources. 256<sup>th</sup> ACS Fall Meeting, Boston, USA, 22.08.2018.

4) **P. Marx**, A. Wanner, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of surface interactions on the insulating properties of epoxy composites. 256<sup>th</sup> ACS Fall Meeting, Boston, USA, 19.08.2018.

5) **P. Marx**, A. Eibel, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Influence of Surface Interactions on the Dielectric Properties in Poly(2-oxazoline)-co-Polyester Nanocomposites. Polymers - Design, Function, and Application, Barcelona, Spanien, 22.03.2018.

6) **P. Marx**, A. Wanner, Z. Zhang, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of Nanoparticle Functionalization and Air Humidity on the Dielectric Performance of Epoxy-Based Nanocomposites. Danube Vlatva Sava Polymer Meeting: DVSPM, Wien, Österreich, 06.09.2017.

### **Vorträge im Rahmen eines Workshops oder Seminars**

- 1) **P. Marx**, F. Wiesbrock: Novel Resins and Composites that Exhibit Expansion During Curing. Seminar for PhD students in the Field of Development and Characterization of Polymers, Leoben, Österreich, 28.02.2018.
- 2) **P. Marx**, I. Tsekmes, F. Wiesbrock: Tailoring the Permittivity of Polymer-Based Composites (involving renewable resources). Thermoplasts for Applications in High-Voltage Engineering and Microelectronics, Leoben, Österreich, 22.11.2017.
- 3) **P. Marx**, M. Gschwandl, P. Fuchs, M. Pfof, F. Wiesbrock, W. Kern: Gradient Polymer Composites for Optimal Heat Dissipation, Thermoplasts for Applications in High-Voltage Engineering and Microelectronics, Leoben, Österreich, 22.11.2017.

**Inhaltsverzeichnis**

<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>I</b>
<b>PUBLIKATIONEN</b> .....	<b>III</b>
Publikationen in Fachzeitschriften .....	III
Beiträge in einem Buch oder Tagungsband .....	IV
Poster im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung.....	V
Vorträge im Rahmen einer wissenschaftlichen Konferenz .....	VI
Vorträge im Rahmen eines Workshops oder Seminars.....	VII
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>VERZEICHNIS HÄUFIG VERWENDETER ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>1</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>2</b>
<b>2 ZIELSETZUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>3 BISHERIGER KENNTNISSTAND</b> .....	<b>7</b>
<b>3.1 Methoden zu Reduktion des volumetrischen Schrumpfs bei Polymerisationen</b> .....	<b>7</b>
3.1.1 Komposite mit hohem Füllstoffgehalt.....	7
3.1.2 Verwendung von Oligomeren und Präpolymeren .....	8
3.1.3 Expandierende Monomere.....	9
3.1.3.1 <i>Cycloalkane und Cycloalkene</i> .....	9
3.1.3.2 <i>Spiroorthoester</i> .....	11
3.1.3.3 <i>Spiroorthocarbonate</i> .....	12
3.1.3.4 <i>Zyklische Carbonate</i> .....	14
3.1.3.5 <i>Benzoxazine</i> .....	15

---

<b>3.2</b>	<b>Messmethoden zur Bestimmung der Volumenexpansion .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Dielektrische Materialien .....</b>	<b>20</b>
3.3.1	Allgemeine Grundlagen .....	20
3.3.2	Polarisationsmechanismen in Polymeren .....	22
<b>3.4</b>	<b>Aktuell eingesetzte Polymere und Harze für Dielektrika.....</b>	<b>23</b>
3.4.1	Polyolefine .....	23
3.4.2	Epoxidharze.....	23
3.4.3	Weitere Harze für den Einsatz als Dielektrika .....	24
3.4.4	Klick-Reaktionen zur Herstellung von Dielektrika .....	25
<b>3.5</b>	<b>Aktuelle F&amp;E-Trends bei Dielektrika.....</b>	<b>26</b>
3.5.1	Miniaturisierung und Umweltaspekte .....	26
3.5.2	Nanokomposite.....	27
3.5.3	Wärmeleitfähigkeit .....	28
3.5.3.1	<i>Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch Füllstoffe .....</i>	<i>28</i>
3.5.3.2	<i>Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.....</i>	<i>30</i>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Dielektrische Eigenschaften von Epoxid-Aminharz-Nanokompositen</b>	<b>32</b>
4.1.1	Auswahl und Funktionalisierung der Nanopartikel .....	32
4.1.2	Präparation der Nanokomposite .....	35
4.1.3	Dielektrische Charakterisierung der Nanokomposite .....	38
4.1.4	Quantifizierung der Wasseraufnahme.....	45
<b>4.2</b>	<b>Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharz-Kompositen .....</b>	<b>47</b>
4.2.1	Präparation von Gradienten-Kompositen.....	47
4.2.2	Messung der Wärmeleitfähigkeit: Ein kritischer Vergleich zwischen GHFM- und LFA-Messungen.....	48
4.2.3	Simulation der Wärmeabfuhr in Gradienten-Kompositen.....	52
4.2.4	Modellstudie der Wärmeleitfähigkeit von kationisch gehärteten Epoxid-Bornitrid-Kompositen .....	58

<b>4.3 Copolymerisation von Thiol-En-Harzen und Spiroorthoestern unter Volumensexpansion .....</b>	<b>60</b>
4.3.1 Synthese der Spiroorthoester .....	60
4.3.2 Entwicklung eines Dual-Cure Systems zur Copolymerisation des SOEs mit Thiol-En-Harzen.....	63
4.3.3 Bestimmung der Volumenexpansion bei photochemischer Aushärtung	66
<b>4.4 Präparation von <i>high-k</i> Dielektrika auf der Basis von Polyethern ..</b>	<b>67</b>
4.4.1 Auswahl der Monomere und Präparation der Polymernetzwerke .....	67
4.4.2 Kinetik der photochemischen Vernetzungsreaktion .....	69
4.4.3 Oberflächenpolarität der Polymernetzwerke .....	71
4.4.4 Dielektrische Charakterisierung der Polymernetzwerke.....	72
4.4.5 Thermomechanische Charakterisierung der Polymernetzwerke.....	75
4.4.6 3D-Druck der Harzformulierungen .....	77
<b>4.5 <i>Dual-Curing</i> von (Pseudo)-Polyamiden mit reduziertem Schrumpfwährend der Aushärtung.....</b>	<b>79</b>
4.5.1 Materialauswahl.....	79
4.5.2 Wärmeleitfähigkeit der Polymernetzwerke.....	82
4.5.3 Dielektrische Charakterisierung der Polymernetzwerke.....	85
4.5.4 Quantifizierung der Volumenexpansion .....	90
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>92</b>
<b>6 AUSBLICK .....</b>	<b>101</b>
<b>7 KURZFASSUNG .....</b>	<b>102</b>
<b>8 ABSTRACT .....</b>	<b>104</b>
<b>9 EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>106</b>
9.1 Verwendete Chemikalien .....	106
9.2 Verwendete Geräte und Analysemethoden.....	107

---

<b>9.3</b>	<b>Präparation der Epoxid-Aminharz-Nanokomposite.....</b>	<b>111</b>
9.3.1	Funktionalisierung der Nanopartikel.....	111
9.3.2	Präparation der Nanokomposite .....	112
<b>9.4</b>	<b>Präparation der Gradienten-Komposite .....</b>	<b>112</b>
<b>9.5</b>	<b>Präparation der kationisch gehärteten Epoxidharz-Komposite ....</b>	<b>113</b>
<b>9.6</b>	<b>Präparation der Thiol-En-Netzwerke.....</b>	<b>113</b>
9.6.1	Synthese der Spirooerthoester .....	113
9.6.1.1	<i>2-((Allyloxy)methyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan .....</i>	<i>113</i>
9.6.1.2	<i>2-(Phenoxymethyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan .....</i>	<i>114</i>
9.6.2	Synthese der Netzwerke .....	116
<b>9.7</b>	<b>Präparation der high-<math>\kappa</math> Dielektrika .....</b>	<b>116</b>
<b>9.8</b>	<b>Präparation der (Pseudo)-Polyamide-Komposite.....</b>	<b>117</b>
9.8.1	Synthese der Monomere.....	117
9.8.1.1	<i>2-Nonyl-2-oxazolin.....</i>	<i>117</i>
9.8.1.2	<i>2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin.....</i>	<i>117</i>
9.8.2	Synthese des Copolymers Poly(2-nonyl-2-oxazolin) <sub>80</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> .....	118
9.8.3	Präparation der Polymernetzwerke und Komposite.....	119
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>123</b>
<b>11</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>133</b>
<b>12</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>138</b>

## Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

3 SH	Trimethylolpropan-tris-(3-mercaptopropionat)
4 SH	Pentaerythritol-tetrakis-(3-mercaptopropionat)
AEAP	1-(2-Aminoethylamino)-2-propanol
AlN	Aluminiumnitrid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
BN	Bornitrid
BPA-diallyl	Bisphenol-A Diallylether
DETA	Diethylentriamin
DGEBA	Bisphenol-A Diglycidylether
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Differenzkalorimetrie
GHFM	guarded heat flow meter
HMDS	Hexamethyldisilazan
LFA	laser flash analysis
POx	Poly(2-oxazolin)
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SOC	Spiroorthocarbonat
SOE	Spiroorthoester
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMS	Trimethylsilyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VCP	Vinylcyclopropan

## 1 Einleitung

Aufgrund des weltweit steigenden Bedarfs an elektrischer Energie haben sich die Energieerzeugung, die Energiespeicherung und der Energietransport zu Schlüsseltechnologien der modernen Gesellschaft entwickelt [1]. Die Liste der verwendeten Technologien und Bauteile in diesem Bereich ist umfangreich. Beispielsweise werden zur Erzeugung elektrischer Energie Generatoren verwendet, zum Energietransport sind Transformatoren und Hochspannungskabel von Bedeutung, und zur Energiespeicherung finden Akkumulatoren und Kondensatoren Anwendung.

Die Gemeinsamkeit aller elektronischen Bauteile ist dabei, dass neben leitenden bzw. halbleitenden Komponenten auch Polymere als dielektrische Materialien zur Isolierung benötigt werden. Die Anforderungen an die dielektrischen Eigenschaften des Polymers sind dabei je nach Anwendung verschieden: *High-k* Dielektrika mit hoher Permittivität werden beispielsweise in Kondensatoren verwendet, während *low-k* Dielektrika mit niedriger Permittivität zur Vermeidung von Streukapazitäten in der Mikroelektronik benötigt werden [2]. Neben Thermoplasten wie Polyolefinen, Polyestern und Polyamiden werden, aufgrund ihrer hohen Temperatur- und mechanischen Beständigkeit, oft Harze wie beispielsweise Epoxide oder Silicone verwendet, welche bei der Aushärtung duromere Netzwerke bilden [3].

Ein wesentlicher Nachteil von Harzen ist der während der Vernetzungsreaktion auftretende volumetrische Schrumpf, welcher aus der Verkürzung eines van-der-Waals Abstands zweier Monomere zu dem einer kovalenten Bindung resultiert [4]. Nach Erreichen des Gelpunkts führt dieser Schrumpf zu mechanischen Spannungen im Polymernetzwerk, und es kann zur Bildung von Mikrorissen und Hohlräumen sowie zur Delamination kommen [5,6]. Dadurch wirkt sich der Schrumpf negativ auf die Isolationseigenschaften von Dielektrika aus und kann zum Versagen von elektronischen Bauelementen führen, beispielsweise durch elektrischen Durchschlag [7].

Eine in der Literatur beschriebene Strategie zur Reduktion des volumetrischen Schrumpfs ist die Verwendung expandierender Monomere [4]. Hierbei handelt es

sich üblicherweise um bicyklische Monomere wie Spiroorthoester und Spiroorthocarbonate, die durch doppelte Ringöffnung unter Volumenexpansion polymerisieren. Durch den Einsatz dieser expandierenden Monomere als Additiv zur Schrumpfreduktion konnte beispielsweise der Schrumpf von Epoxid-, Oxetan- und Acrylat-Harzen kompensiert werden bzw. sogar leichte volumetrische Expansion erzielt werden [8–11]. Folglich sind expandierende Monomere auch zur Schrumpfreduktion und zur Herstellung fehlerfreier Dielektrika von Interesse. Der Einfluss expandierender Monomere auf die dielektrischen Eigenschaften von Polymernetzwerken wurde allerdings in der Literatur bisher kaum beschrieben.

Aufgrund des Trends zur Miniaturisierung elektronischer Bauteile steigt die Leistungsdichte und die Menge produzierter Wärme pro Volumeneinheit stetig an. Neben den dielektrischen Eigenschaften spielen folglich auch die thermischen Eigenschaften der als Dielektrika verwendeten Polymere eine entscheidende Rolle. Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Dielektrika werden deshalb anorganische, elektrisch-isolierende Partikel mit hoher Wärmeleitfähigkeit als Füllstoff eingesetzt [12]. In den letzten zwei Jahrzehnten wird dabei besonders an der Verwendung von Nanopartikeln geforscht, da auf Grund der großen Grenzfläche zwischen Partikel und Polymermatrix nicht nur die Wärmeleitfähigkeit erhöht werden kann, sondern auch die dielektrischen Eigenschaften wie Permittivität, Verlustfaktor und Durchschlagsfestigkeit beeinflusst werden können [13].

## 2 Zielsetzung

Aufgrund der zunehmenden Leistungsdichte elektronischer Bauelemente müssen die als Dielektrika verwendeten Polymere immer höheren Anforderungen genügen. Eine entscheidende Herausforderung bei der Verwendung von Polymernetzwerken ist der während der Härtung auftretende volumetrische Schrumpf, welcher zu Mikrorissen, Hohlräumen und Delamination und somit zur Verschlechterung der Isolationsfähigkeit und, in letzter Konsequenz, einer verkürzten Lebensdauer der Bauelemente führt.

Neben der Reduktion des volumetrischen Schrumpfs während der Polymerisation und/oder polymeranalogen Vernetzung ist die Präparation sogenannter Nanodielektrika eine weitere Strategie zur Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften: Um die Ableitung der entstehenden Wärme in elektronischen Bauteilen zu gewährleisten, kann die Wärmeleitfähigkeit der Dielektrika durch Zugabe von nanoskalierten Füllstoffen erhöht werden.

Vor diesem Hintergrund sollten im ersten Teil der vorliegenden Dissertation die dielektrischen Eigenschaften wie Permittivität, Verlustfaktor und Durchschlagsspannung von Epoxid-Aminharz-Nanokompositen untersucht werden. Da die dielektrischen Eigenschaften von Nanokompositen wesentlich durch die Grenzfläche bestimmt werden, sollten vor allem die Wechselwirkungen zwischen der Nanopartikeloberfläche und der Polymermatrix untersucht werden. Besonderes Augenmerk lag dabei auf einer detaillierten Analyse der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel und den Wechselwirkungen mit adsorbiertem Wasser und der Polymermatrix sowie der daraus resultierenden Polarisations- und Relaxationsprozesse.

Des Weiteren sollten zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit Epoxid-Aminharz-Komposite mit nano- *und* mikroskalierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln als Füllstoff hergestellt werden. Dabei sollte insbesondere die Sedimentation der Partikel untersucht werden, die zur Bildung inhomogener Gradienten-Komposite führt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit in inhomogenen Kompositen stellt eine besondere Herausforderung dar, weshalb die zwei Messmethoden (*guarded heat flow meter* GHFM und *light-flash analysis* LFA) kritisch miteinander verglichen werden

sollten. Basierend auf den experimentellen Daten sollte zudem ein Modell zur Simulation der Wärmeableitung in Gradienten-Kompositen mit inhomogener Wärmeleitfähigkeit entwickelt werden.

Im zweiten Teil der Dissertation sollte der volumetrische Schrumpf verschiedener ausgewählter Polymernetzwerke, welche als Dielektrika eingesetzt werden können, durch den Einsatz geeigneter expandierender Monomere reduziert werden.

Hierzu sollte als expandierendes Monomer ein Spiroorthoester SOE synthetisiert werden; um die kovalente Einbindung des SOEs in verschiedene Polymernetzwerke mittels Thiol-En Klick-Reaktion zu ermöglichen, sollte ein SOE mit Allylfunktionalität dargestellt werden. Dieser sollte als Additiv zur Schrumpfreduktion in einem Thiol-En Harz aus Bisphenol-A Diallylether und einem trifunktionellen Thiol-Härter eingesetzt werden. Zur photochemischen Aushärtung der Harze sollte ein Dual-Cure-System entwickelt werden, das sowohl die radikalische Netzwerkbildung mittels Thiol-En Klick-Reaktion als auch die kationische Ringöffnungspolymerisation des SOEs unter Volumenexpansion ermöglicht.

Der synthetisierte SOE sollte als Additiv zur Schrumpfreduktion bei der Präparation von *high-k* Dielektrika auf der Basis von Polyethern eingesetzt werden. Aufgrund seiner hohen Permittivität wurde als Basis-Oligomer Tri(ethylenglycol)-divinylether gewählt, welcher durch den entwickelten Dual-Cure Prozess mittels Thiol-En Klick-Reaktion mit dem SOE copolymerisiert werden sollte. Es sollte insbesondere der Einfluss der SOE-Konzentration auf den Schrumpf während der Härtung sowie dessen Einfluss auf die dielektrischen und thermomechanischen Eigenschaften der Polymernetzwerke untersucht werden. Abschließend sollten die Harzformulierungen für den 3D-Druck mittels *digital light processing* getestet werden. Besonderes Augenmerk beim 3D-Druck lag auf der erreichbaren Auflösung (Übereinstimmung der geometrischen Abmessungen des gedruckten Formkörpers mit dem Modell laut *computer-aided design CAD*).

In einem weiteren Teil der Dissertation sollte der synthetisierte SOE als Additiv zur Schrumpfreduktion bei der Vernetzung von (Pseudo)-Polyamiden getestet werden. Unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit und der sogenannten „grünen Chemie“ sollten dabei aus nachwachsenden Rohstoffen selbst-synthetisierte Copoly(2-oxazolin)-Netzwerke mit Netzwerken aus kommerziell erhältlichem Polyamid 12 (aus fossilen Rohstoffen gewonnen) verglichen werden.

Die Vernetzung beider Polymere mit dem SOE sollte über eine thermisch-initiierte *Dual-Cure*-Reaktion erfolgen. Zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit wurden zusätzlich Komposite mit 40 Gew.-% BN- und AlN-Partikeln hergestellt. In diesem Zusammenhang wurden auch Füllstoffkombinationen mit Partikeln unterschiedlichen Durchmessers verwendet, wobei der Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht werden sollte. Besonders Augenmerk lag auf der dielektrischen Charakterisierung der Komposite. Dabei sollte der Einfluss der SOE-Konzentration und der Volumenexpansion bei der Aushärtung auf die Permittivität und den dielektrischen Verlustfaktor der Materialien untersucht werden.

### 3 Bisheriger Kenntnisstand

#### 3.1 Methoden zu Reduktion des volumetrischen Schrumpfs bei Polymerisationen

Bei Polymerisationen kommt es üblicherweise zu einem Volumenschrumpf, der aus der Verkürzung des van-der-Waals Abstands zweier Monomere zu dem einer kovalenten Bindung resultiert. Das Ausmaß des volumetrischen Schrumpfs unterscheidet sich je nach Monomer und Polymerisationsmechanismus beträchtlich: Radikalisch polymerisierbare Vinylmonomere wie beispielsweise Vinylchlorid (31 Vol.-% Schrumpf), Methylmethacrylat (21,2 Vol.-% Schrumpf) und Styrol (14,5 Vol.-% Schrumpf) zeigen während der Polymerisation einen deutlich größeren Schrumpf als Monomere, die mittels Ringöffnung polymerisiert werden, wie beispielsweise Epoxide oder Oxetane (2-7 Vol.-% Schrumpf) [14–16]. Zur Reduzierung des volumetrischen Schrumpfs wurden mehrere Strategien entwickelt, die im Folgenden vorgestellt werden.

##### 3.1.1 Komposite mit hohem Füllstoffgehalt

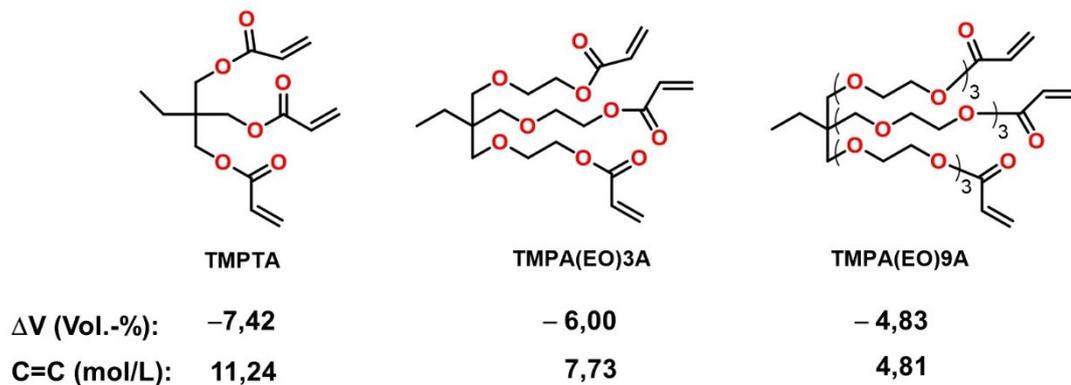
Eine einfache Methode, um den Schrumpf von Harzen zu verringern, ist die Zugabe von Füllstoffen, da diese nicht an der Reaktion teilnehmen und aufgrund ihres konstanten Volumens nicht zum Schrumpf beitragen. Diese Strategie wird zum Beispiel für Zahnfüllungen auf Polymerbasis eingesetzt, wobei für diese Anwendung hohe Füllstoffgrade von bis zu 80 Vol.-% üblich sind [17–19]. Als Füllstoffe werden meist anorganische Partikel wie z.B. Silika oder Zirkoniumsilicate verwendet.

Neben anorganischen Füllstoffen können auch sogenannte *low-profile additives* LPAs zur Schrumpfreduktion von Harzen eingesetzt werden [20]. Bei LPAs handelt es sich um thermoplastische Polymere wie beispielsweise Poly(methylmethacrylat), Polystyrol oder Poly(vinylacetat). Die Reduktion des Schrumpfs resultiert aus der Phasenseparation zwischen den Harz- und LPA-Segmenten und der Bildung von Hohlräumen im Mikrometerbereich an der Grenzfläche zwischen den Phasen. LPAs werden als Additive zur Schrumpfreduktion vor allem in Vinylharzen und ungesättigten Polyesterharzen eingesetzt. Durch Zugabe von 35 Gew.-% Poly(vinylacetat) als LPA konnte

beispielsweise der Schrumpfung eines ungesättigten Polyesterharzes von 10 auf ca. 2 Vol.-% reduziert werden [21].

### 3.1.2 Verwendung von Oligomeren und Präpolymeren

Eine weitere Strategie zur Reduktion des volumetrischen Schrumpfs bei Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen ist der Einsatz von Oligomeren oder Präpolymeren [22,23]. Diese haben eine höhere molare Masse und ein höheres molares Volumen, wodurch die Konzentration an reaktiven Gruppen im Vergleich zu niedermolekularen Monomeren geringer ist. Da der Schrumpfung durch die Bildung kovalenter Bindungen zwischen den Monomeren entsteht, führt eine Verringerung der Konzentration an reaktiven Gruppen folglich auch zu einer Verringerung des Schrumpfs. So konnten beispielsweise Jin et al. zeigen, dass der Schrumpfung eines Trimethylolpropantriacrylat-Harzes mit steigendem Molekulargewicht und sinkender Konzentration an Kohlenstoffdoppelbindungen der eingesetzten Monomere bzw. Oligomere deutlich abnimmt (Abbildung 3-1) [24].



**Abbildung 3-1:** Reduktion des Schrumpfs durch Einsatz von Oligomeren am Beispiel eines Acrylatharzes. TMPTA: Trimethylolpropantriacrylat; EO: Ethylenoxid.

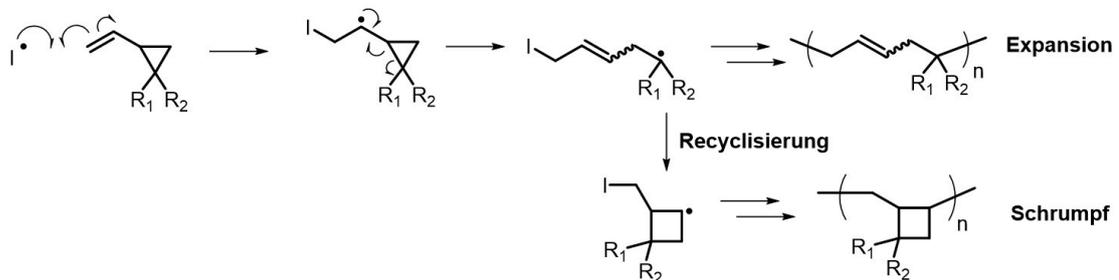
Werden in Vernetzungsreaktionen geeignete Präpolymere mit hohen Molekulargewichten eingesetzt, erfolgt die Netzbildung mit einem geringem Schrumpfung. Beispielsweise beobachteten Serra et al. bei der thermischen Vernetzung von Epoxid-Novolac-Harzen mit hypervernetzten Polyestern geringen Schrumpfung im Bereich von 0,19-0,35 Vol.-% [25]. Präpolymere können

dabei auch als Additive verwendet werden. So konnte beispielsweise der Schrumpf eines Epoxid-Anhydrid-Harzes (DGEBA/MHHPA) durch Zugabe von 10 Gew.-% eines hyperverzweigten Polyesteramids von 2,64 auf 1,10 Vol.-% reduziert werden [26].

### 3.1.3 Expandierende Monomere

#### 3.1.3.1 Cycloalkane und Cycloalkene

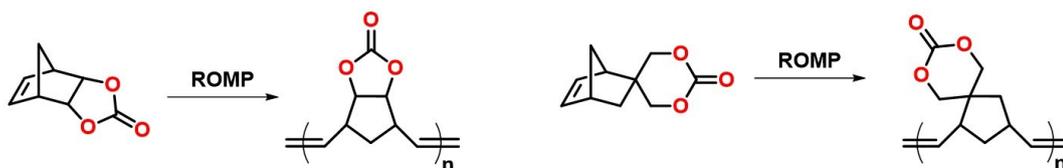
Bei 2-Vinylcyclopropanen VCPs handelt es sich um eine Monomerklasse, die durch radikalische Ringöffnung polymerisiert werden kann und im Vergleich zu klassischen Vinylmonomeren einen geringen Schrumpf zeigt [27]. Der Polymerisationsmechanismus verläuft über die Addition eines Radikals an die Vinyl-doppelbindung und die Öffnung des Cyclopropanrings, wobei eine Kohlenstoffdoppelbindung und ein reaktives Radikal gebildet werden (Abbildung 3-2). Die Bildung von Polymeren mittels Ringöffnung kann zu einer Volumenexpansion führen. Die als Nebenreaktion auftretende Rezyklisierung (unter Bildung von Cyclobutanringen) der reaktiven Radikalspezies führt hingegen zu Polymerisationsschrumpf. Die Höhe des Schrumpfs bzw. der Expansion bei der Polymerisation hängt folglich vom Verhältnis der Ringöffnung zur Rezyklisierung ab: Während die meisten VCPs Schrumpf zeigen, kann die Rezyklisierung durch Einführung sperriger Substituenten wie z.B. Phenyl- oder Adamantylgruppen unterdrückt werden, was zur Expansion während der Polymerisation führt.



**Abbildung 3-2:** Möglicher Mechanismus der radikalischen Ringöffnungspolymerisation von 2-Vinylcyclopropanen.

So wurde beispielsweise während der radikalischen Substanzpolymerisation von 1,1-Bis(phenoxy-carbonyl)-2-vinylcyclopropan bei 60°C eine Volumenexpansion von 6,7 Vol.-% beobachtet [28]. Mit steigender Temperatur nimmt die Expansionsrate aufgrund der bevorzugten Rezyklisierung ab. Die radikalische Ringöffnungspolymerisation von 1,1-Bis-[(1-Adamantyloxy)carbonyl]-2-vinylcyclopropan verläuft unter einer Volumenexpansion von 4,5 Vol.-% [29]. Die Verwendung bifunktionaler adamantanyl-substituierter VPCs ermöglicht die Bildung von Polymernetzwerken mit einer Expansion von 6,1 Vol.-% [30]. Durch Copolymerisation mit einem bifunktionellen VCP konnte der Schrumpf eines Methacrylat-Systems von 8,5 auf 3,6 Vol.-% reduziert werden.

Eine weitere Klasse von Monomeren, die unter Expansion polymerisieren, sind Norbornene mit zyklischen Carbonatgruppen. Die ringöffnende Metathese-Polymerisation ROMP ausgewählter Norbornene verläuft mit Expansionsraten zwischen 2,0 und 6,3 Vol.-% (Abbildung 3-3) [31]. Reines Norbornen zeigt unter den gleichen Reaktionsbedingungen dagegen einen Schrumpf von 1,6 Vol.-%. Die Expansion während der ROMP wurde durch starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den zyklischen Carbonat-Gruppen der Monomere und der daraus resultierenden hohen Dichte erklärt. Im Gegensatz dazu sind diese Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in den gebildeten Polymeren aufgrund sterischer Hinderung gestört, was zu einer geringeren Dichte des Polymers führt. Strukturell ähnliche Derivate der Norbornene, in denen die zyklischen Carbonatgruppen durch zyklische Imidgruppen ersetzt wurden, sowie unsubstituiertes Norbornen hingegen zeigen Schrumpf während der Polymerisation [32]. Dies bestätigt die Annahme, dass die Volumenexpansion auf die zyklischen Carbonat-Gruppen zurückzuführen ist.

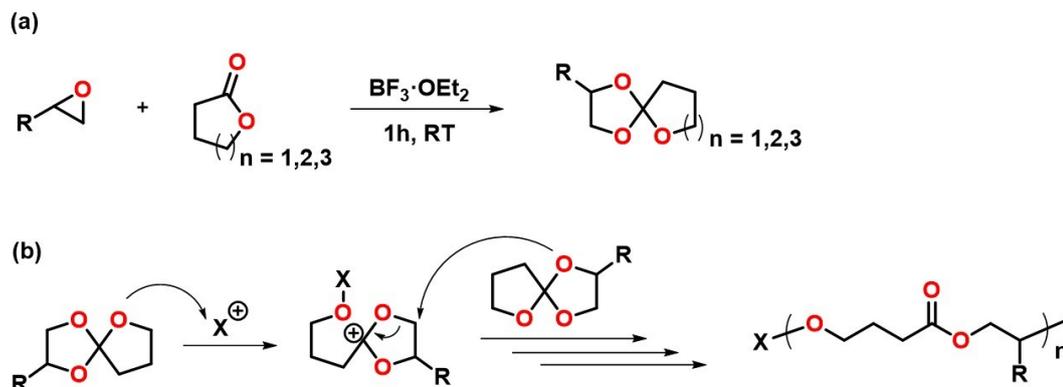


**Abbildung 3-3:** ROMP von Norbornenen mit zyklischen Carbonat-Gruppen.

Die linearen Polynorbornene können zudem mit Scandiumtriflat  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  als Initiator durch kationische Ringöffnungspolymerisation der Carbonat-Gruppen in der Seitenkette vernetzt werden, wobei Volumenänderungen im Bereich von  $-0,3$  bis  $+3,3$  Vol.-% auftreten.

### 3.1.3.2 Spiroorthoester

Eine weitere Klasse von expandierenden Monomeren sind spirozyklische Spiroorthoester SOEs. Diese werden durch die Lewis-Säure katalysierte Reaktion von Epoxiden mit Lactonen synthetisiert, wobei über den Rest R am Epoxid verschiedene funktionelle Gruppen in den SOE eingeführt werden können (Abbildung 3-4 a) [33]. In der Gegenwart von Bronsted- und Lewis-Säuren als Initiator erfolgt die Bildung eines Carboxoniumions, welches als aktive Spezies in der doppelten Ringöffnungspolymerisation fungiert (Abbildung 3-4 b). Es werden dabei Polyesterether gebildet, wobei es während der Polymerisation typischerweise zu Volumenänderungen zwischen  $-3$  und  $+3$  Vol.-% kommt [4].

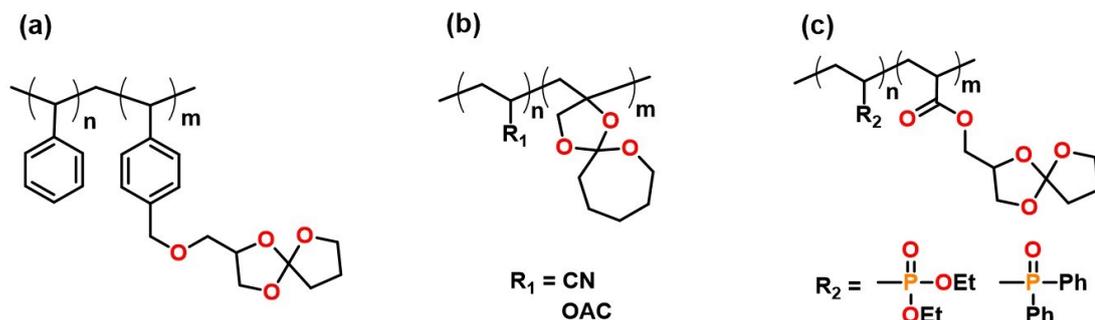


**Abbildung 3-4:** (a; oben) Synthese von Spiroorthoestern durch die Reaktion von Epoxiden mit Lactonen. (b; unten) Schematische Darstellung der doppelten Ringöffnungspolymerisation von Spiroorthoestern.

Neben der Homopolymerisation können SOEs auch mit anderen kationisch polymerisierbaren Monomeren wie Epoxiden [8] und Oxetanen [9] copolymerisiert werden und so als Additiv zur Schrumpfreduktion eingesetzt werden. Die Polymerisation kann dabei sowohl thermisch als auch

photochemisch erfolgen. So konnte beispielsweise der Schrumpfung von Bisphenol-A Diglycidylether DGEBA durch Copolymerisation mit verschiedenen silizium- [34] und phosphorhaltigen [35] SOEs reduziert werden. Das Diepoxid selbst zeigt bei der Homopolymerisation mit  $Y(OTf)_3$  als Initiator einen Schrumpfung von 3 Vol.-%, während für Formulierungen mit einem Epoxid:SOE-Verhältnis von 2:1 unter gleichen Reaktionsbedingungen eine geringe Volumenexpansion von 0,9 Vol.-% beobachtet wurde.

Neben SOE-Monomeren können auch Polymere mit SOE-Gruppen in der Seitenkette zur Schrumpfungreduktion eingesetzt werden (Abbildung 3-5). Die Synthese der Polymere erfolgt dabei durch radikalische Copolymerisation von SOEs, die eine Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten und klassischen Vinylmonomeren wie z.B. Styrol [36], Acrylnitril [37] oder Vinylphosphonanten [38]. Die erhaltenen Copolymere können durch kationische Ringöffnungspolymerisation der SOE-Seitengruppen unter Volumenexpansion vernetzt werden oder mit Epoxiden copolymerisiert [39] werden.

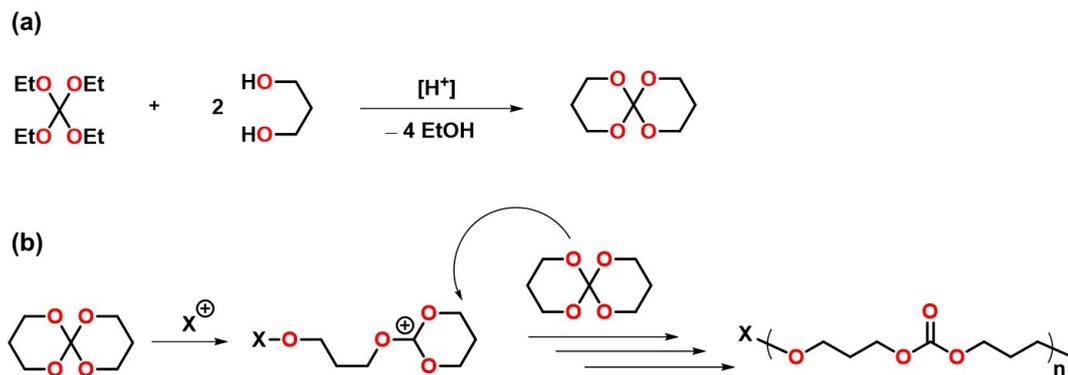


**Abbildung 3-5:** Beispiele für Polymere mit SOE-Gruppen in der Seitenkette.

### 3.1.3.3 Spiroorthocarbonate

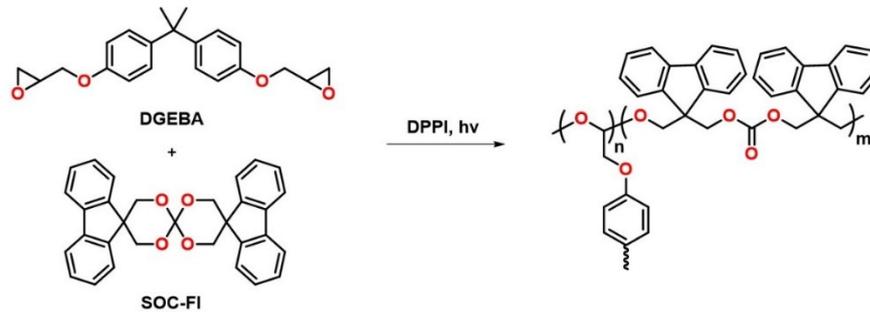
Eine weitere Klasse spirozyklischer expandierender Monomere sind die Spiroorthocarbonate SOC. Eine einfache Möglichkeit, SOC in einer einstufigen Synthese darzustellen, ist die säurekatalysierte Kondensation von Tetraethylorthocarbonat mit Diolen (Abbildung 3-6 a) [10]. Des Weiteren können SOC auch in einer mehrstufigen Synthese durch die Reaktion von zyklischen Organozinn-Verbindungen und Thiocarbonaten dargestellt werden [40]. SOC

können mit kationischen Initiatoren wie Bronsted- und Lewis-Säuren durch doppelte Ringöffnung unter Bildung von Polyethercarbonaten polymerisiert werden (Abbildung 3-6 b) [4]. Bei der Homopolymerisation kommt es typischerweise zu Expansionen zwischen 5 und 20 Vol.-%. Die Volumenexpansion resultiert dabei aus der doppelten Ringöffnung. Hierbei wird der Schrumpfung, der beim Übergang zweier Monomere vom van-der-Waals Abstand in kovalente Bindungen entsteht, durch das Aufbrechen zweier kovalenter Bindungen kompensiert.



**Abbildung 3-6:** (a; oben) Synthese von Spiroorthocarbonaten durch säurekatalysierte Kondensation von Tetraethylorthocarbonat mit Diolen. (b; unten) Schematische Darstellung der kationischen doppelten Ringöffnungspolymerisation von Spiroorthocarbonaten.

Ähnlich wie SOEs können auch SOCs als Additive zur Schrumpfreduktion in kationisch polymerisierbaren Harzen eingesetzt werden. Für die thermisch und photochemisch initiierte kationische Copolymerisation von SOCs mit Epoxiden und Oxetanen sind in der Literatur zahlreiche Beispiele beschrieben [41–43]. Ortiz et al. haben beispielsweise die photochemisch-initiierte Copolymerisation eines SOCs mit DGEBA untersucht (Abbildung 3-7) [10]. Bei der Homopolymerisation von DGEBA wurde ein Schrumpfung von 4,7 Vol.-% gemessen. Durch Zugabe von 10 mol-% eines fluorenylidanyl-substituierten SOCs (SOC-FI) wurde nicht nur dieser volumetrische Schrumpfung kompensiert, sondern sogar eine Expansion von 0,19 Vol.-% erreicht. Die Glasübergangstemperatur der Polymere sinkt durch Zugabe des SOC-FI von 181 auf 157 °C.



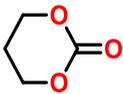
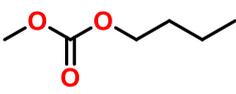
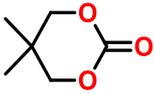
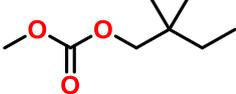
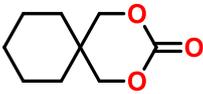
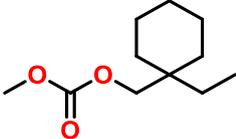
**Abbildung 3-7:** Schematische Darstellung der Copolymerisation von DGEBA mit SOC-FI.

Neben SOC-Monomeren wurden auch Präpolymere mit SOC-Gruppen [44] und oligomere SOC's [45] als Additive zur Schrumpfreduktion in Epoxidharzen eingesetzt. Außerdem wurden verschiedene SOC's mit Thiolgruppen und Kohlenstoff-Doppelbindungen mit Methacrylat-Harzen und Acrylat-Harzen copolymerisiert [11,46].

#### 3.1.3.4 Zyklische Carbonate

Für verschiedene sechsgliedrige zyklische Carbonate wurde bei der anionischen oder kationischen Ringöffnungspolymerisation eine Volumenexpansion im Bereich von 1,1 bis 7,7 Vol.-% beobachtet (Tabelle 3-1) [47–49]. Tanaka et al. erklären diese Volumenexpansion durch die Änderung des Dipolmoments während der Polymerisation [49]. Berechnungen zufolge weisen zyklische Carbonate ein deutlich höheres Dipolmoment (größer 5 Debye) als die entsprechenden azyklischen Analoga auf (0,92-1,05 Debye) (Tabelle 3-1). Es kann also argumentiert werden, dass zwischen den zyklischen Monomeren deutlich stärkere Dipol-Dipol-Kräfte wirken als zwischen den azyklischen Carbonatgruppen im Polymer. Dies führt zu einer Verringerung der Dichte während der Polymerisation und damit zu einer Volumenexpansion. Diese Überlegungen stimmen mit experimentellen Befunden überein: So hat beispielsweise zyklisches Propylencarbonat mit  $1,189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und 4,94 Debye eine höhere Dichte und ein höheres Dipolmoment als azyklisches Diethylcarbonat ( $0,975 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und 0,90 Debye) [4].

**Tabelle 3-1:** Experimentell bestimmte Expansion bei der Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Carbonaten sowie berechnete Dipolmomente der zyklischen Carbonate und der entsprechenden azyklischen Analoga.

Zyklisches Carbonat	$\Delta V$ (Vol.-%) exp.	$\mu$ (Debye) berechnet	Azyklisches Carbonat	$\mu$ (Debye) berechnet
	+3,9	5,38		0,92
	+3,3	5,44		1,05
	+7,5	5,53		0,97

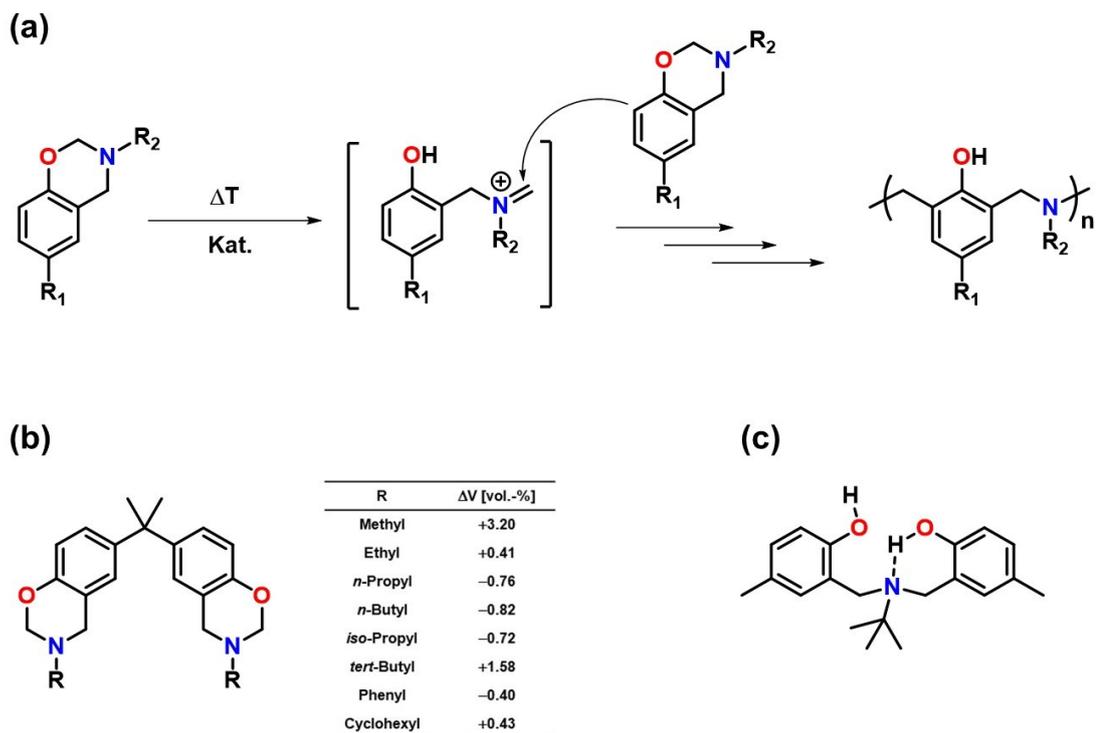
### 3.1.3.5 Benzoxazine

Eine weitere Monomerklasse, die mit sehr geringerem Schrumpf bzw. einer Volumenexpansion polymerisiert werden kann, sind Benzoxazine. Diese können in einer einstufigen Synthese aus Phenolderivaten, Formaldehyd und primären Aminen dargestellt werden [50]. Die Ringöffnungspolymerisation verläuft über die Dissoziation der C-O-Bindung und die Bildung reaktiver Iminium-Ionen als Intermediat (Abbildung 3-8 a) [51]. Bei erhöhten Temperaturen (typischerweise 140 bis 220 °C) kann die Polymerisation ohne Einsatz eines Katalysators erfolgen. Durch die Zugabe kationischer Initiatoren wie Lewis-Säuren, Bronsted-Säuren oder Crivello-Salzen kann die Polymerisation auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgen [52,53].

Bei der Polymerisation von Benzoxazinen mit verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom wurden Volumenänderungen zwischen  $-0,82$  und  $+3,20$  Vol.-% beobachtet (Abbildung 3-8 b) [54]. Die Volumenänderungen sind dabei vom Substituent R am Stickstoffatom abhängig. Im Falle von aliphatischen Substituenten nimmt die Expansion mit der Kettenlänge ab. Während

beispielweise für das methylsubstituierte Monomer eine Expansion von 3,2 Vol.-% beobachtet wurde, zeigt das entsprechende Derivat mit einem *n*-Butyl Rest leichten Schrumpf von 0,8 Vol.-%.

Auch für Monomere mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie *tert*-Butylgruppen wurde eine Expansion beobachtet. Die Volumenexpansion kann durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen und Stickstoffatomen bzw. zwischen zwei Hydroxygruppen in den Polymernetzwerken erklärt werden (Abbildung 3-8 c). Das Auftreten dieser Wasserstoffbrückenbindungen wurde in Benzoxazin-Dimeren und Oligomeren nachgewiesen und kann zur Bildung helikaler Strukturen führen [55,56], wodurch eine dichte Packung des Polymers verhindert wird. Folglich steigt die Expansion mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung. Entsprechend wurden in methyl- und ethyl-substituierten Poly(benzoxazin)en stärkere Wasserstoffbrückenbindungen als in propyl- und butyl-substituierten Polymeren beobachtet.



**Abbildung 3-8:** (a; oben) Schematische Darstellung der Polymerisation von Benzoxazinen. (b; unten links) Volumenexpansionen unterschiedlich substituierter Benzoxazin-Monomere. (c; unten rechts) Mögliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in einem Benzoxazin-Dimer.

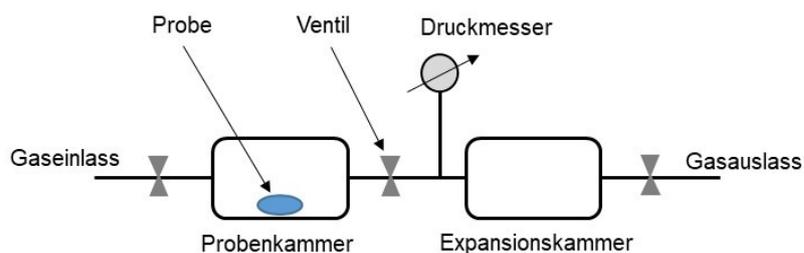
### 3.2 Messmethoden zur Bestimmung der Volumenexpansion

Es wurden zahlreiche Methoden zur Messung des volumetrischen Schrumpfs bzw. der Expansion bei Polymerisationen entwickelt. Hierbei kann zwischen Methoden, bei denen Volumen- und Dichteänderungen direkt bestimmt werden, und Methoden, welche den linearen Schrumpf messen, unterschieden werden.

Eine relativ einfache und etablierte Möglichkeit zur direkten Bestimmung von Volumenänderungen sind Kapillardilatometer [57,58]. Die Probe wird dabei von einer Flüssigkeit umgeben (üblicherweise Quecksilber oder Wasser), deren Pegel an einer dünnen Kapillare abgelesen werden kann. Die Änderung des Probenvolumens während der Polymerisation kann direkt durch Verfolgung des Flüssigkeitsstands in der Kapillare bestimmt werden.

Gaspyknometer werden zur direkten Messung der Volumenänderung eingesetzt, wobei das Volumen der Probe vor und nach der Polymerisation bestimmt wird (Abbildung 3-9) [59,60]. Gaspyknometer bestehen aus einer Proben- und einer Expansionskammer, welche über ein Ventil miteinander verbunden sind und deren exakte Volumina bekannt sind. Nach Einbringen der Probe wird die Probenkammer mit einem inerten Gas (beispielsweise Helium) bis zu einem bestimmten Druck befüllt. Anschließend wird das Ventil zur Expansionskammer geöffnet, wodurch sich das Gas ausdehnt und der Druck sinkt. Aus den gemessenen Drücken und den Volumina der Proben- und Expansionskammer kann das Volumen der Probe berechnet werden (Gleichung 3-1) [61]. Hierbei ist  $V_{PK}$  das Volumen der Probenkammer,  $V_{EK}$  das Volumen der Expansionskammer,  $p_1$  der Druck vor und  $p_2$  der Druck nach Expansion des Gases.

$$V_{\text{Probe}} = V_{PK} - V_{EK} \cdot \frac{p_2}{p_1 - p_2} \quad (3-1)$$



**Abbildung 3-9:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines Gaspyknometers.

Hydrostatische Waagen werden zur Dichtebestimmung von Feststoffen verwendet [62]. Mit diesen wird die Dichte der Probe vor und nach der Polymerisation bestimmt, sodass die Volumenänderung berechnet werden kann. Mit einer hydrostatischen Waage wird die Probe zunächst an Luft und anschließend in einer Flüssigkeit mit bekannter Dichte gewogen. In der Flüssigkeit wirkt nach dem Prinzip von Archimedes eine Auftriebskraft auf die Probe, die dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit entspricht. Die Dichte  $\rho$  der Probe lässt sich nach Gleichung (3-2) berechnen, wobei  $m_l$  und  $m_{fl}$  die Masse der Probe an Luft und in der Flüssigkeit sind und  $\rho_{fl}$  die Dichte der Flüssigkeit ist:

$$\rho = \frac{m_{fl}}{m_l - m_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (3-2)$$

Zur Messung des linearen Schrumpfs bei der Härtung von Harzen wurde von Gee et al. das sogenannte Linometer entwickelt (Abbildung 3-10) [63]. Das Harz wird zwischen einem Objektträger aus Glas und einer Aluminiumplatte platziert. Durch den Schrumpf bei der Aushärtung kommt es zu einer Anhebung der Aluminiumplatte, die mit einem Wegsensor exakt bestimmt werden kann. Die lineare Schrumpfung LS in vertikaler Richtung kann nach Gleichung (3-3) berechnet werden, wobei  $\Delta L$  die gemessene Verschiebung und L die Höhe der Probe nach der Polymerisation ist.

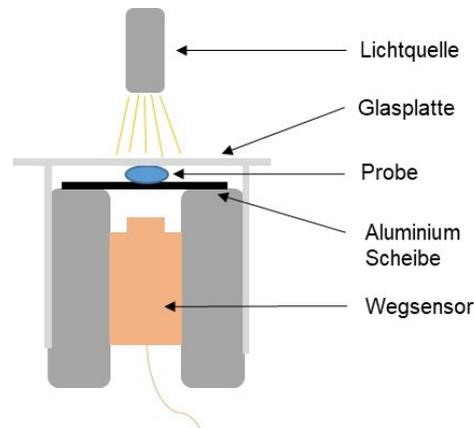
$$LS [\%] = \frac{\Delta L}{L + \Delta L} \cdot 100 \quad (3-3)$$

Aus dem linearen Schrumpf kann der Volumenschrumpf nach Gleichung (3-4) berechnet werden:

$$VS [\%] = 3 \cdot LS - 0.03 \cdot (LS)^2 + 0.0001 \cdot (LS)^3 \quad (3-4)$$

Die sogenannte *bonded-disk* Methode wurde zur Messung des Schrumpfs von Zahnfüllungen entwickelt und funktioniert nach einem ähnlichen Prinzip [64,65]. Eine scheibchenförmige Probe des Materials wird zwischen einem Glaträger und einem Mikroskopdeckglas platziert. Die Härtung erfolgt photochemisch mittels Bestrahlung durch die Glasplatte. Der Schrumpf bei der Härtung führt zu

einer Verschiebung der Glasplatte, die mit einem Differentialtransformator LVDT gemessen wird. Der lineare Schrumpfung wird wie beim Linometer nach Gleichung (3-4) berechnet.



**Abbildung 3-10:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines Linometers.

Der lineare Schrumpfung von Harzen während der Aushärtung kann außerdem durch die Änderung des Plattenabstands in Rheometern verfolgt werden [66]. Diese Methode wurde beispielweise für Epoxid- und Acrylat-Harze angewandt, wobei eine Kopplung mit einem IR-Spektrometer die Korrelation des Schrumpfung mit dem Monomerumsatz während der Härtung ermöglicht [67]. Des Weiteren wird auch die thermomechanische Analyse zur Bestimmung des Schrumpfung von Harzen und Kompositen angewandt [68].

Die digitale Bildkorrelation (DIC) ermöglicht die Messung der dreidimensionalen Verformung von Bauteilen und wurde bereits zur Bestimmung des Schrumpfung von Polymerkompositen eingesetzt [69]. Hierzu wird die Oberfläche der Probe mit einem Punktemuster versehen, dessen Verschiebungen während der Härtungsreaktion mit zwei Kameras verfolgt werden.

Des Weiteren wurde der Schrumpfung von lichthärtenden Harzen auch mittels sogenanntem *video imaging* bestimmt [70]. Hierzu wird die Kontur eines Tropfens des Harzes (5 bis 15  $\mu\text{L}$ ) während der Härtungsreaktion von einer Kamera aufgenommen. Der Tropfen befindet sich üblicherweise auf einer drehbaren Plattform, sodass Bilder aus verschiedenen Winkeln aufgenommen werden und auch asymmetrische Tropfenformen berücksichtigt werden können. Die Analyse erfolgt mittels einer Software, wobei die die Bilder des Tropfens in dünne

Schichten mit einer bestimmten Höhe unterteilt werden und das Volumen für jede einzelne Schicht berechnet wird.

Außerdem können auch bildgebende Verfahren wie optische Kohärenztomographie [71] sowie Röntgen-Computertomographie [72] zur Bestimmung des Schrumpfs eingesetzt werden. Beide Methoden wurden bereits zur Bestimmung des Schrumpfs von Zahnfüllungen eingesetzt.

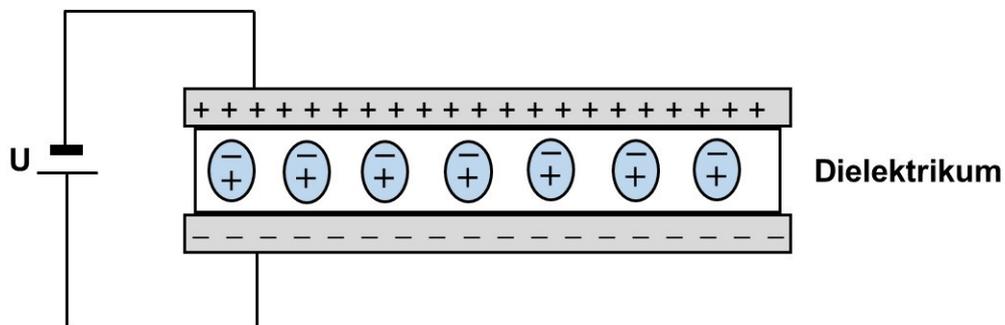
### 3.3 Dielektrische Materialien

#### 3.3.1 Allgemeine Grundlagen

Unter Dielektrika versteht man elektrisch nicht-leitende Materialien. Werden Dielektrika (in einem Kondensator) einem elektrischen Feld ausgesetzt, kommt es zur Polarisierung innerhalb des Materials (Abbildung 3-11). Die Kapazität  $C$  gibt dabei die gespeicherte Menge an elektrischer Ladung an und hängt neben der Permittivität von der Geometrie des Kondensators ab (Gleichung 3-5) [73]:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{d} \quad (3-5)$$

Hierbei ist  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität des Dielektrikums,  $A$  die Fläche der Platten des Kondensators und  $d$  die Höhe des Dielektrikums.



**Abbildung 3-11:** Schematische Darstellung eines parallel-Plattenkondensators mit einem Dielektrikum zwischen den Platten.

Während  $\varepsilon_0$  eine physikalische Konstante ist, handelt es sich bei der relativen Permittivität  $\varepsilon_r$  um eine dimensionslose Materialkonstante, welche die Polarisierbarkeit des Dielektrikums im elektrischen Feld angibt. Mit steigender relativer Permittivität steigt auch die Polarisierbarkeit des Materials und somit dessen Fähigkeit zur Speicherung elektrischer Ladungen. Dabei ist  $\varepsilon_r$  eines Materials von der Frequenz des elektrischen Feldes und der Temperatur abhängig [73].

Wird an ein Dielektrikum Wechselspannung angelegt, erfolgt die Polarisierung im Material nicht instantan, sondern tritt mit einer gewissen Phasenverschiebung zum elektrischen Feld auf. Die relative Permittivität kann daher als komplexe Funktion beschrieben werden (Gleichung 3-6) [74]:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i \cdot \varepsilon_r'' \quad (3-6)$$

Hierbei ist  $\varepsilon_r'$  der Realteil und  $\varepsilon_r''$  der Imaginärteil der relativen Permittivität. Der Realteil der Permittivität ist ein Maß dafür, wie viel Energie durch Anlegen eines elektrischen Feldes im Material gespeichert werden kann. Der Imaginärteil der Permittivität hingegen ist ein Maß für die auftretenden Energieverluste. Zur Beurteilung der Qualität von Dielektrika wird der sogenannte Verlustfaktor  $\tan \delta$  verwendet, der als Verhältnis des Imaginärteils  $\varepsilon_r''$  zum Realteil  $\varepsilon_r'$  der Permittivität berechnet wird (Gleichung 3-7)

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (3-7)$$

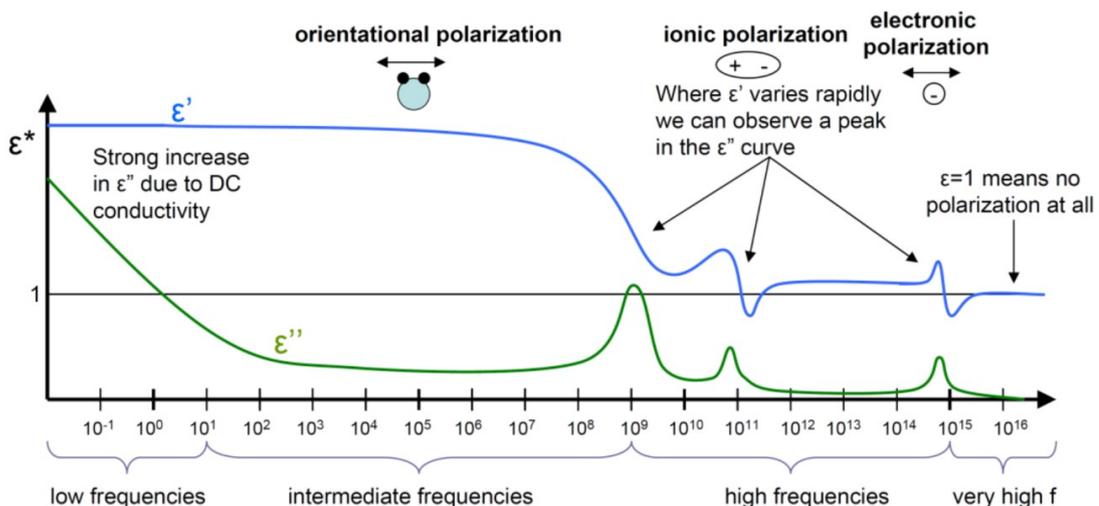
Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  quantifiziert also den Verlust elektrischer Energie z.B. durch Umwandlung in Wärme. Ein idealer Isolator würde keinen Verlust elektrischer Energie zeigen und damit einen Verlustfaktor von 0 aufweisen. Da ideale Isolatoren nicht existieren, werden in der Praxis Dielektrika mit einem niedrigen Verlustfaktor ( $\tan \delta < 0,1$ ) als gute Dielektrika eingestuft.

### 3.3.2 Polarisationsmechanismen in Polymeren

Die dielektrischen Eigenschaften wie beispielweise Permittivität und Verlustfaktor von Polymeren hängen wesentlich von der molekularen Struktur des Polymers und den auftretenden Polarisationsprozessen ab. Dabei kann zwischen verschiedenen frequenzabhängigen Polarisationsmechanismen unterschieden werden (Abbildung 3-12) [73,75].

Die elektronische Polarisation (Verschiebungspolarisation) tritt bei hohen Frequenzen im Bereich von  $10^{15}$  Hz auf und führt zu einer Verschiebung der Elektronen in Atomen oder Molekülen und somit zur Bildung von Dipolen. Die ionische Polarisation führt zur Ausrichtung von Ionen im elektrischen Feld. Die Orientierungspolarisation tritt im mittleren Frequenzbereich ( $10^2$  bis  $10^9$  Hz) auf und führt zur Ausrichtung von permanenten Dipolen des Polymers. In niederfrequenten Bereich ( $< 10^2$  Hz) kann es zur Grenzflächenpolarisation kommen [76]. Diese tritt häufig in inhomogenen Materialien und Kompositen auf.

Zur Untersuchung von Polymernetzwerken und Kompositen sind vor allem die Orientierungs- und Grenzflächenpolarisation von Interesse. Durch Analyse des dielektrischen Verhaltens können beispielsweise Rückschlüsse auf die Mobilität und Struktur des Polymernetzwerks und auf Wechselwirkungen zwischen Füllstoffen und Polymermatrix gezogen werden [75].



**Abbildung 3-12:** Schematische Darstellung der Polarisationsmechanismen in Dielektrika in Abhängigkeit von der Frequenz [77].

### 3.4 Aktuell eingesetzte Polymere und Harze für Dielektrika

#### 3.4.1 Polyolefine

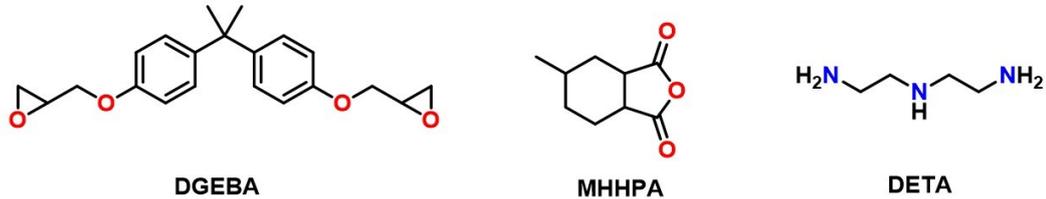
Polyolefine auf der Basis von Polyethylen PE werden seit den 1960-iger Jahren als Isolationsmaterial für Stromkabel eingesetzt. Insbesondere für Hochspannungskabel hat sich der Einsatz von vernetztem Polyethylen XLPE bewährt [78]. Zwei wesentliche Nachteile von XLPE sind jedoch die begrenzte thermische Stabilität, wodurch nur Anwendungstemperaturen bis zu 90 °C möglich sind, sowie die Notwendigkeit der Zugabe von Antioxidantien [79,80]. Letztere werden benötigt, um die Degradation des Polymers zu reduzieren, können jedoch die Isolationseigenschaften verschlechtern.

Ein weiteres Anwendungsfeld, in dem Polyolefine als Dielektrika eingesetzt werden, sind Kunststoff-Folienkondensatoren. Diese sind üblicherweise aus metallisierten Polypropylen PP-Folien aufgebaut, die als Dielektrikum dienen und zwischen zwei Elektroden platziert werden. Um eine hohe Kapazität zu erreichen, müssen möglichst dünne dielektrische Folien verwendet werden. In Leistungskondensatoren wird vor allem biaxial-gestrecktes PP (BOPP) verwendet [81].

#### 3.4.2 Epoxidharze

Eine weitere Klasse von Dielektrika, die sowohl in der Mikroelektronik als auch in der Hochspannungstechnik als elektrisches Isolationsmaterial eingesetzt werden, sind Epoxidharze. So werden als Grundmaterial für Leiterplatten in der Mikroelektronik beispielsweise glasfaserverstärkte Epoxide eingesetzt. In der Hochspannungstechnik werden Epoxidharze z.B. als Tränkeharze für Generatoren oder zur Verklebung von Transformerboards verwendet. Während als Epoxid-Komponente hauptsächlich Bisphenol-A Diglycidylether DGEBA verwendet wird, werden hauptsächlich zwei Klassen von Härtern eingesetzt, Carbonsäureanhydride [82] und Amine [83] (Abbildung 3-13). Die Härtung erfolgt durch Ringöffnung der Oxirangruppen der Epoxid-Komponente bei der Reaktion mit dem Härter unter Bildung eines duromeren Netzwerks. Während Aminhärter wie z.B. Diethylentriamin DETA bereits bei Raumtemperatur mit Epoxiden

reagieren (Kalthärtung), erfolgt die Vernetzung mit Anhydriden wie z.B. Methylhexahydrophthalsäureanhydrid MHPA bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart geeigneter Beschleuniger.



**Abbildung 3-13:** Chemische Struktur von Bisphenol-A Diglycidylether DGEBA, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid MHPA und Diethylenetriamin DETA.

Während Epoxidharze eine hohe mechanische und thermische Stabilität zeigen, können sich der volumetrische Schrumpfung (2-7 Vol.-%) [16] sowie die relativ hohe Wasseraufnahme negativ auf die dielektrischen Eigenschaften auswirken [84]. Problematisch ist der Einsatz von Epoxidharzen auch aus gesundheitlicher Sicht und unter Berücksichtigung von Umweltaspekten. So wurden Bisphenol-A, welches als Ausgangsstoff zur Synthese von DGEBA dient, und der Anhydrid-Härter MHPA von der ECHA (Europäische Chemikalienagentur) bereits in die Liste besonders besorgniserregender Stoffe (*substance with very high concern*, SVHC-Liste) aufgenommen. Auch DGEBA selbst unterliegt seit 2013 im Rahmen der EU-Chemikalienverordnung REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) der Stoffprüfung bezüglich negativer Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und Umwelt.

### 3.4.3 Weitere Harze für den Einsatz als Dielektrika

Eine Klasse von Polymeren, die auf Grund ihrer Eigenschaften zunehmendes Interesse für den Einsatz als Dielektrika gewinnt, sind Poly(benzoxazin)e. Diese zeigen hohe Glasübergangstemperaturen, exzellente Flammhemmung, hohe mechanische Festigkeit und Chemikalienbeständigkeit sowie niedrige dielektrische Konstanten [85,86]. Zusätzlich zeigen Benzoxazine bei der

Polymerisation reduzierten Schrumpf (im Vergleich mit Epoxiden) oder sogar Expansion, wodurch mechanische Spannungen im Material vermieden werden können (vgl. Kapitel 3.1.3.5). So werden Benzoxazine bereits zur Herstellung von Leiterplatten in der Mikroelektronik verwendet [87]. Des Weiteren können die zur Synthese der Benzoxazine benötigten Phenol-Derivate aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden, sodass Benzoxazine als potentielle umweltfreundliche Alternative zu Epoxidharzen betrachtet werden können [86].

Eine weitere umweltfreundliche Alternative zu Epoxiden stellen Harze auf Basis von Kasein dar. Bei Kasein handelt es sich um eine Gruppe von Phosphoproteinen, welche aus Kuhmilch gewonnen werden. Kaseinkleber bestehen in Regel aus Kasein, Wasser, Natronlauge und Calciumhydroxid und waren lange Zeit die am häufigsten verwendeten Klebstoffe für Holzwerkstoffe in der Möbelindustrie [88,89]. Kaseinklebstoffe haben den Vorteil, dass sie aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können und durch ihre toxikologische Unbedenklichkeit sicher zu handhaben sind. Außerdem können Kaseinkleber bei Raumtemperatur gehärtet werden, zeigen Glasübergangstemperaturen über 100 °C und ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften, weshalb sie auch heute noch Anwendung in der Verklebung von Transformerboards finden [90,91].

#### 3.4.4 Klick-Reaktionen zur Herstellung von Dielektrika

Als typische Klick-Reaktion bietet die Thiol-En-Reaktion viele Vorteile wie hohe Ausbeuten, die Abwesenheit von Nebenprodukten sowie die Bildung weitgehend homogener Polymernetzwerke mit geringen mechanischen Spannungen [92]. Die Stufenwachstumsreaktion verläuft dabei über einen radikalischen Mechanismus, der sowohl photochemisch als auch thermisch initiiert werden kann. Aufgrund der vielen Vorteile und der breiten Anwendbarkeit kann die Thiol-En Klick-Reaktion auch zur Präparation von Dielektrika genutzt werden.

Der Fokus der aktuellen Forschung liegt dabei vor allem auf der Synthese von Dielektrika mit hoher Permittivität und niedrigem Verlustfaktor, welche beispielsweise für die Anwendung in Kondensatoren oder Feldeffekttransistoren

von großem Interesse sind [93]. Sun et. al nutzten die Thiol-En Klick-Reaktion zur Präparation homogener dielektrischer Elastomere [94]. In einer polymeranalogen Reaktion wurden Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mittels photochemischer Thiol-En Reaktion mit Estergruppen modifiziert. Hierdurch konnte die relative Permittivität der Elastomere von 3,9 auf bis zu 12 erhöht werden, wobei die Isolationseigenschaften (Verlustfaktor  $< 0,1$ ) erhalten blieben. Yang et. al nutzten die Thiol-En Klick-Reaktion, um BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel kovalent an Polymere auf Basis von Polystyrol und Poly(methylmethacrylat) zu binden [95]. Die synthetisierten Nanokomposite zeigten eine hohe Permittivität und Speicherkapazität bei gleichzeitig niedrigem Verlustfaktor.

### **3.5 Aktuelle F&E-Trends bei Dielektrika**

#### 3.5.1 Miniaturisierung und Umweltaspekte

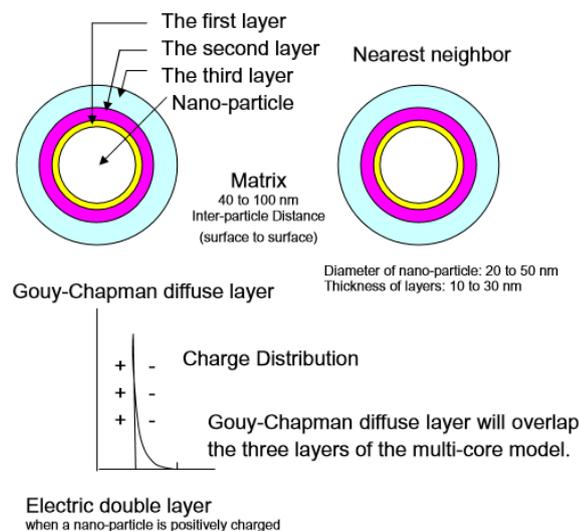
Polymere finden als Dielektrika breite Anwendung in elektronischen Bauteilen wie Kondensatoren, Leiterplatten, Transistoren, Generatoren und Transformatoren. Aufgrund des Trends zur Miniaturisierung elektronischer Bauelemente und der damit verbundenen steigenden Leistungsdichte stellen sich auch an die als Dielektrika verwendeten Polymere immer höhere Anforderungen. Dies betrifft neben den dielektrischen vor allem auch die thermischen Eigenschaften. Durch die erhöhte Leistungsdichte müssen die Polymere höheren thermischen Belastungen standhalten und die produzierte Wärme abführen, um stabile Betriebsbedingungen zu gewährleisten.

Neben der Erfüllung der technischen Materialanforderungen spielen in den letzten Jahren auch Aspekte der Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit eine zunehmend wichtigere Rolle. Zum einen wird nach potentiellen Alternativen zu aktuell verwendeten gesundheits- und umweltschädlichen Materialien wie beispielsweise den Epoxid-Anhydrid-Harzen auf Basis von DGEBA (vgl. Kapitel 3.4.2) geforscht. Zum anderen sollen im Zuge der Nachhaltigkeit Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt werden.

### 3.5.2 Nanokomposite

Polymerbasierende Nanokomposite zeigen im Vergleich zu Mikrokompositen und ungefüllten Polymeren oftmals unerwartete Eigenschaften. Dies ist auf das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Nanopartikel und der daraus resultierenden großen Grenzfläche zwischen den Nanopartikeln und der Polymermatrix zurückzuführen [13]. Im Bereich der Dielektrika wird daher seit zwei Jahrzehnten intensiv an der Präparation von Nanokompositen mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften, welche auch als Nanodielektrika bezeichnet werden, geforscht [3,13]. Als Füllstoff werden anorganische, elektrisch nicht-leitende Nanopartikel wie beispielsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$  oder  $\text{BN}$  eingesetzt. Die dielektrischen Eigenschaften des Polymers können somit entscheidend beeinflusst werden, und es konnten beispielsweise Nanokomposite mit erhöhter Durchschlagsfestigkeit und gesenktem Verlustfaktor entwickelt werden [96–98].

Die dielektrischen und thermomechanischen Eigenschaften von Nanodielektrika werden dabei im Wesentlichen von den Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln und der Polymermatrix bestimmt. Die auftretenden Partikel-Polymer-Wechselwirkungen in der Grenzflächenzone können beispielsweise durch das sogenannte Tanaka-Modell beschrieben werden (Abbildung 3-14) [99]. Dabei wird die Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Polymer in drei Wechselwirkungszonen unterteilt.



**Abbildung 3-14:** Schematische Darstellung des Tanaka-Modells für Nanokomposite [99].

In der ersten Schicht (*bonded layer*) ist die Oberfläche der Nanopartikel fest an die Polymermatrix gebunden. Diese starke Verknüpfung wird beispielsweise durch die kovalente Anbindung des Polymers an die Oberfläche der Nanopartikel oder durch Wasserbrückenbindungen gebildet. Die zweite Schicht (*bound layer*) beschreibt die Grenzflächenregion zwischen Partikel und Polymer. Das Polymer ist an die Partikeloberfläche gebunden, wobei erneut starke Wechselwirkungen mit dieser auftreten. In der dritten Schicht (*loose layer*) sind die Polymerketten nur noch schwach gebunden, wobei die Materialeigenschaften aber von den Wechselwirkungen in der zweiten Schicht beeinflusst werden.

Die auftretenden Wechselwirkungen in diesen Schichten haben einen entscheidenden Einfluss auf die Konformation und Beweglichkeit der Polymerketten sowie die Kristallinität und damit auch auf die Polarisierbarkeit und die elektrischen Eigenschaften des Polymers. So werden die Permittivität, der Verlustfaktor und die Glasübergangstemperatur von den beschriebenen Wechselwirkungen beeinflusst. In Epoxid-Nanokompositen mit TiO<sub>2</sub> als Füllstoff konnte deren niedrige Permittivität durch starke Wechselwirkungen in der zweiten Schicht erklärt werden, die zu einer eingeschränkten Beweglichkeit der Dipole in den Polymerketten führen [100].

### 3.5.3 Wärmeleitfähigkeit

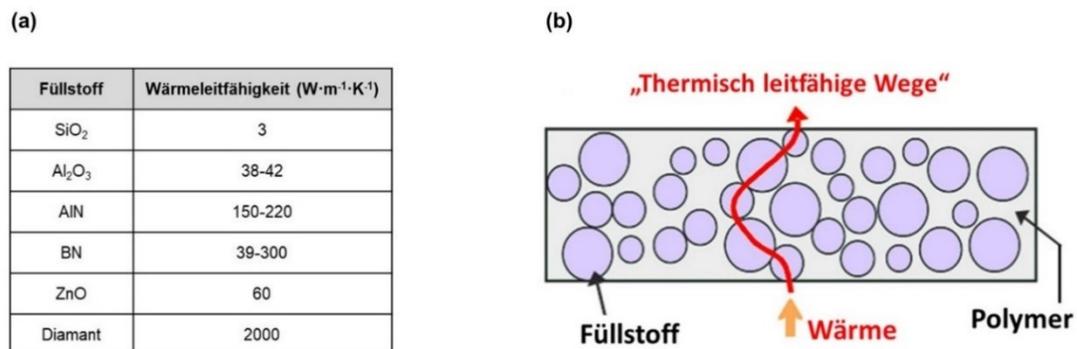
#### 3.5.3.1 Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch Füllstoffe

Aufgrund des Trends zu Miniaturisierung elektronischer Bauelemente nehmen die Leistungsdichte und damit auch die Menge produzierter Wärme zu. Wenn die produzierte Wärme nicht ausreichend gut/schnell abtransportiert werden kann, wirkt sich dies negativ auf die Lebensdauer des Bauelements aus. Deshalb ist neben den dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Polymere auch eine ausreichend hohe Wärmeleitfähigkeit des Materials entscheidend.

Polymere sind schlechte Wärmeleiter mit Wärmeleitfähigkeiten zwischen 0,1 und 0,3 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [101]. In Polymeren erfolgt die Wärmeleitung über thermische Gitterschwingungen, sogenannte Phononen [102]. Diese können entlang der

Polymerketten oder zwischen verschiedenen Polymerketten übertragen werden. Je geringer die Phononen gestreut werden, desto höher ist die Wärmeleitfähigkeit des Polymers. Deshalb zeigen kristalline Polymere mit geordneten Strukturen meist eine höhere Wärmeleitfähigkeit als amorphe Polymere [103].

Da die Wärmeleitfähigkeit von Duromeren durch die Polymerstruktur nicht ausreichend erhöht werden kann, werden meist anorganische Partikel mit hoher Wärmeleitfähigkeit als Füllstoff zugegeben. Sollen die Isolationseigenschaften wie z.B. in Dielektrika erhalten bleiben, müssen elektrisch nicht-leitende Partikel verwendet werden.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden oftmals aufgrund des niedrigen Preises eingesetzt, wohingegen BN und AlN aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit trotz ihres höheren Preises Verwendung finden (Abbildung 3-15 a). Die Wärmeleitfähigkeit eines Komposits hängt von zahlreichen Faktoren ab, wie der Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs, der Konzentration des Füllstoffs und den Wechselwirkungen zwischen Partikel und Füllstoff [104].



**Abbildung 3-15:** (a; links) Wärmeleitfähigkeit ausgewählter elektrisch isolierender Füllstoffe [13]. (b; rechts) Schematische Darstellung thermisch leitfähiger Wege in Kompositen nach Überschreiten der Perkolationschwelle.

Um hohe Wärmeleitfähigkeiten zu erreichen, muss die sogenannte Perkolationschwelle überschritten werden [105]. Ab einer bestimmten Füllstoffkonzentration bilden sich thermisch leitfähige Wege innerhalb des Polymers, und die Wärmeleitfähigkeit steigt sprunghaft an (Abbildung 3-15 b). In diesem Zusammenhang spielt auch die Größenverteilung der Füllstoffe eine bedeutende Rolle. Durch Kombination von Füllstoffen mit unterschiedlichen

Durchmessern können die kleineren Partikel in Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln eingelagert werden, wodurch eine höhere Packungsdichte des Füllstoffs in der Polymermatrix erreicht werden kann.

Beispielweise berichteten Yung et al. für Epoxidharz-Komposite mit 25 Vol.-% hexagonalen BN-Partikeln als Füllstoff eine Wärmeleitfähigkeit von ca.  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [106]. Durch Kombination der hexagonalen BN-Partikel mit kleineren kubischen BN-Partikeln wurde bei gleicher Füllstoffkonzentration eine Wärmeleitfähigkeit von ca.  $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  gemessen. Auch durch die Kombination von hexagonalen BN-Partikeln und AlN-Partikeln konnte die Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharz-Kompositen durch eine dichtere Packung des Füllstoffs erhöht werden [107].

### 3.5.3.2 Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kann im Wesentlichen zwischen stationären und transienten Verfahren unterschieden werden. Während bei stationären Verfahren der Wärmestrom im thermischen Gleichgewicht gemessen wird, werden bei transienten Verfahren zeitabhängige Temperaturänderungen gemessen. In der vorliegenden Dissertation erfolgte die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels *laser-flash analysis* LFA und eines *guarded heat flow meters* GHFM.

Bei der LFA handelt es sich um eine transiente Methode. Bei dieser Messung wird die Unterseite der Probe durch einen kurzen Licht- oder Laserimpuls aufgeheizt, während ein IR-Detektor den Temperaturanstieg an der Oberseite der Probe misst. Unter Annahme eines adiabatischen Systems kann die Temperaturleitfähigkeit  $a(T)$  der Probe aus der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  des Temperaturanstiegs und der Höhe  $d$  der Probe nach Gleichung (3-8) berechnet werden [108]:

$$a(T) = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (3-8)$$

Aus der Temperaturleitfähigkeit  $a(T)$  kann die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  bei Kenntnis der Dichte  $\rho$  und spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  des Materials nach Gleichung (3-9) berechnet werden:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \quad (3-9)$$

Beim GHFM handelt es sich um eine stationäre Messmethode, die häufig zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren verwendet wird [109]. Die Probe wird zwischen einer beheizten und einer gekühlten Platte mit definierten Temperaturen platziert, während der Wärmestrom durch die Probe nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit einem Wärmeflusswandler gemessen wird. Nach dem Fourierschen Gesetz kann die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  nach Gleichung (3-10) berechnet werden. Hierbei ist  $Q$  der gemessene Wärmestrom,  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen geheizter und gekühlter Platte und  $d$  die Höhe der Probe.

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{\Delta T \cdot A} \quad (3-10)$$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Dielektrische Eigenschaften von Epoxid-Aminharz-Nanokompositen

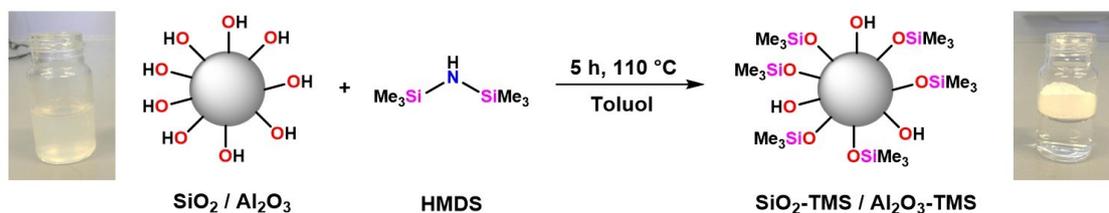
Die dielektrischen Eigenschaften von Polymer-Nanokompositen hängen im Wesentlichen von den Polarisationsprozessen an der Partikel-Polymer-Grenzfläche ab. Ziel dieser Arbeit war es daher, die Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und der Polymermatrix in Epoxid-Aminharz-Nanokompositen und deren Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften wie Permittivität, Verlustfaktor und Durchschlagsspannung zu untersuchen. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Nanopartikel sowie der von den Nanokompositen absorbierten Wassermenge. Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten entstanden in Zusammenarbeit mit nachstehend genannten KollegInnen des PCCL, der Montanuniversität Leoben sowie der TU Delft und wurden bereits veröffentlicht:

**P. Marx**, A. Wanner, Z. Zhang, H. Jin, I. Tsekmes, J. J. Smit, W. Kern, F. Wiesbrock: Effect of Interfacial Polarization and Water Absorption on the Dielectric Properties of Epoxy-Nanocomposites. *Polymers* **2017**, 9(6), 195:1-195:16.

#### 4.1.1 Auswahl und Funktionalisierung der Nanopartikel

In dieser Studie wurden drei Arten von Nanopartikeln mit einem unterschiedlichen Gehalt an Hydroxy-Gruppen auf der Oberfläche eingesetzt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und hexagonales BN. Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und der Polymermatrix, wobei ein besonderes Augenmerk auf der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel lag. Zur Herstellung der Komposite wurden die  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel daher einerseits unbehandelt und andererseits nach Oberflächenmodifikation eingesetzt. Die Funktionalisierung der Nanopartikel erfolgte mit Hexamethyldisilazan HDMS, welches mit den Hydroxylgruppen auf der Nanopartikeloberfläche unter Bildung von Trimethylsilyl-Gruppen reagiert (Abbildung 4-1). Durch diese Oberflächenmodifikation konnte der Gehalt an OH-

Gruppen und adsorbiertem Wasser auf der Nanopartikeloberfläche signifikant reduziert werden. Während die unmodifizierten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel hydrophil sind, zeigen die trimethylsilyl-modifizierten Partikel,  $\text{SiO}_2$ -TMS und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TMS, deutlich hydrophobe Eigenschaften.



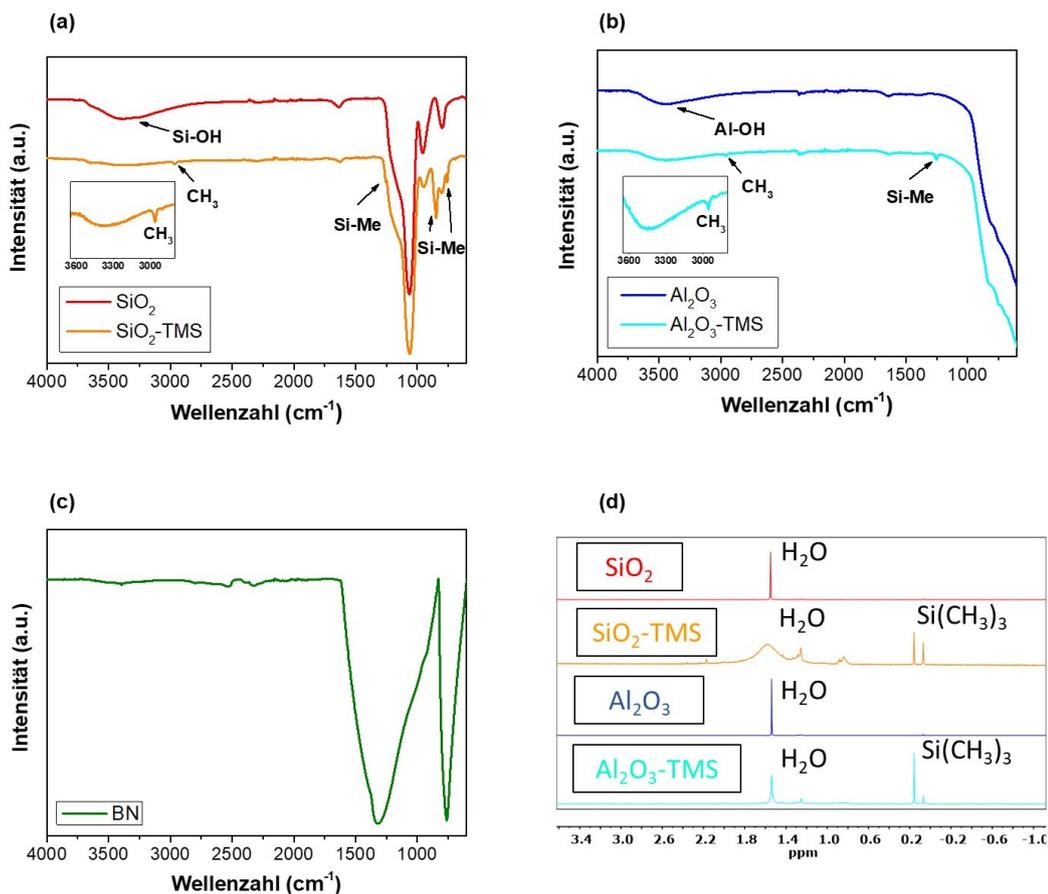
**Abbildung 4-1:** Bildmitte: Funktionalisierung der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel mit Hexamethyldisilazan HMDS und Fotografien der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -TMS-Partikel in Wasser (links und rechts): Die trimethylsilyl-funktionalisierten Nanopartikel sind nicht mehr in Wasser dispergierbar.

Die erfolgreiche Oberflächenfunktionalisierung der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel wurde mittels FT-IR Spektroskopie bestätigt (Abbildung 4-2 a-c). Während die unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel die für OH-Gruppen charakteristischen Banden im Bereich von  $3000\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$  zeigen, nimmt die Intensität dieser Banden nach der Funktionalisierung deutlich ab. In den Spektren der  $\text{SiO}_2$ -TMS- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TMS-Partikel sind die C-H-Streckschwingungen der Methylgruppen bei ca.  $2960 \text{ cm}^{-1}$  und die Si- $\text{CH}_3$ -Absorptionsbanden bei  $1250 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die BN-Partikel zeigen keinen signifikanten Anteil an OH-Gruppen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Dispersionen der funktionalisierten Nanopartikel in  $\text{CDCl}_3$  zeigen außerdem Signale der Si- $\text{CH}_3$ -Gruppen (Abbildung 4-2 d).

Zur weiteren Charakterisierung der Nanopartikel wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt (Abbildung 4-3). Die BN-Partikel zeigen im gemessenen Temperaturbereich keinen signifikanten Masseverlust. Bei den unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln wird im Bereich bis  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Gewichtsverlust von 15 Gew.-% beobachtet, der auf das Verdampfen von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser zurückzuführen ist. Bei weiterem Erhitzen bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  steigt

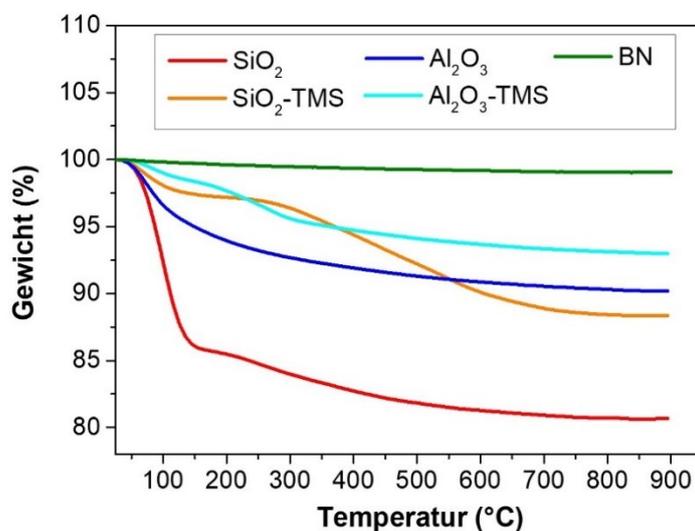
dieser Gewichtsverlust auf insgesamt 20 Gew.-% an, was auf die Kondensation benachbarter Si-OH-Gruppen unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen hindeutet.

Die unfunktionalisierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel zeigen im Temperaturbereich bis 200 °C mit 6 Gew.-% einen geringeren Gewichtsverlust als die SiO<sub>2</sub>-Partikel. Bei Temperaturen ab 200 °C zeigen die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel nur geringe Gewichtsverluste von ca. 2 Gew.-% und keinen zweiten Schritt des Gewichtsverlusts. Die Kondensation von benachbarten Al-OH-Gruppen findet folglich nicht in signifikantem Ausmaß statt. Insgesamt kann also argumentiert werden, dass die SiO<sub>2</sub>-Partikel einen höheren Gehalt an OH-Gruppen aufweisen und daher in der Lage sind, größere Mengen an Wasser an deren Oberfläche zu adsorbieren als die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel.



**Abbildung 4-2:** (a; oben links) FT-IR Spektren der SiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-TMS-Partikel. (b; oben rechts) FT-IR Spektren der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS-Partikel. (c; unten links) FT-IR Spektren der BN Partikel. (d; unten rechts) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der unmodifizierten und funktionalisierten SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Partikel.

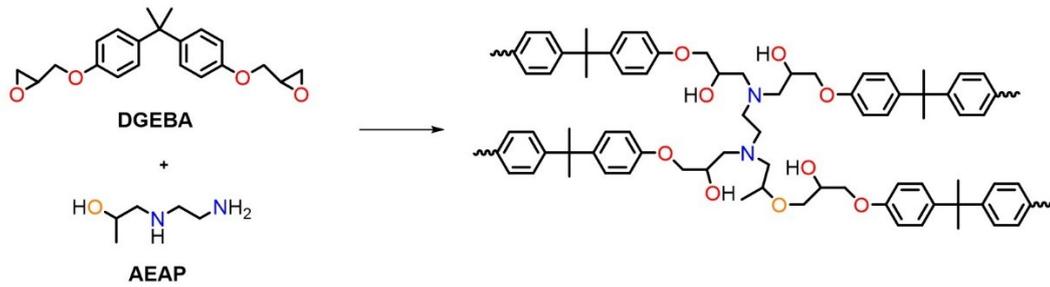
Im Gegensatz zu den unfunktionalisierten Partikeln weisen die TMS-modifizierte Partikel deutlich geringere Mengen an adsorbiertem Wasser auf, wodurch bis zu einer Temperatur von 200 °C folglich geringere Gewichtsverluste von 2,5 Gew.-% ( $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ ) und 1 Gew.-% ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS}$ ) beobachtet werden (Abbildung 4-3). Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt die Abspaltung der TMS-Gruppen, was zu Gewichtsverlusten von 10 Gew.-% ( $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ ) und 5 Gew.-% ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS}$ ) führt. Der höhere Gewichtsverlust im Falle der  $\text{SiO}_2\text{-TMS}$  Partikel kann durch einen höheren Funktionalisierungsgrad mit TMS-Gruppen im Vergleich zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS}$  Partikeln erklärt werden.



**Abbildung 4-3:** Thermogravimetrische Analysen der unfunktionalisierten und funktionalisierten Nanopartikel.

#### 4.1.2 Präparation der Nanokomposite

Als Polymermatrix zur Herstellung der Nanokomposite wurde ein Epoxid-Amin-Harz aus Bisphenol-A Diglycidylether DGEBA und 1-(2-Aminoethylamino)-2-propanol AEAP verwendet, welches im ausgehärteten Zustand eine Glasübergangstemperatur von 78 °C aufweist (Abbildung 4-4). Um eine schnelle Härtung bei relativ niedrigen Temperaturen zu erreichen wurde AEAP als gemischter Alkohol-Amin-Härter gewählt, da OH-Gruppen die Reaktion von Epoxiden mit Aminen beschleunigen können [110].

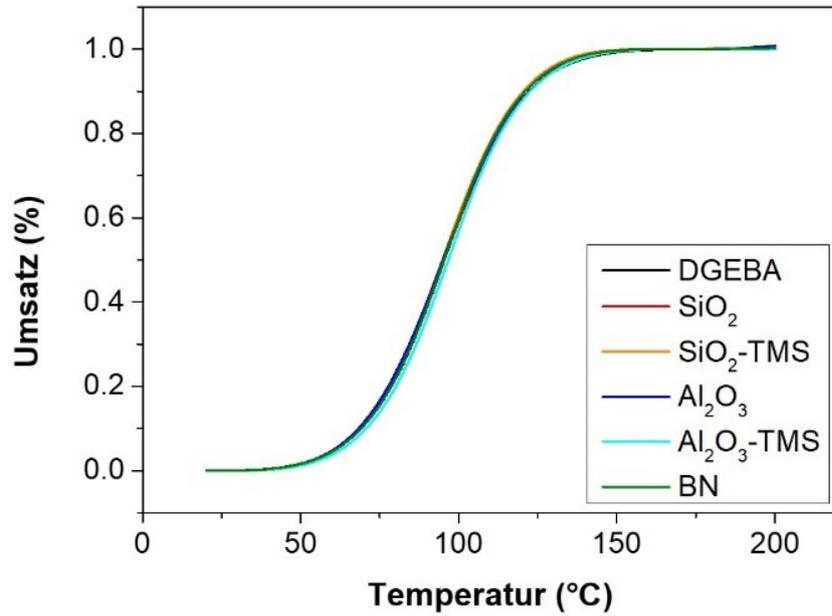


**Abbildung 4-4:** Vernetzungsreaktion von DGEBA mit AEAP.

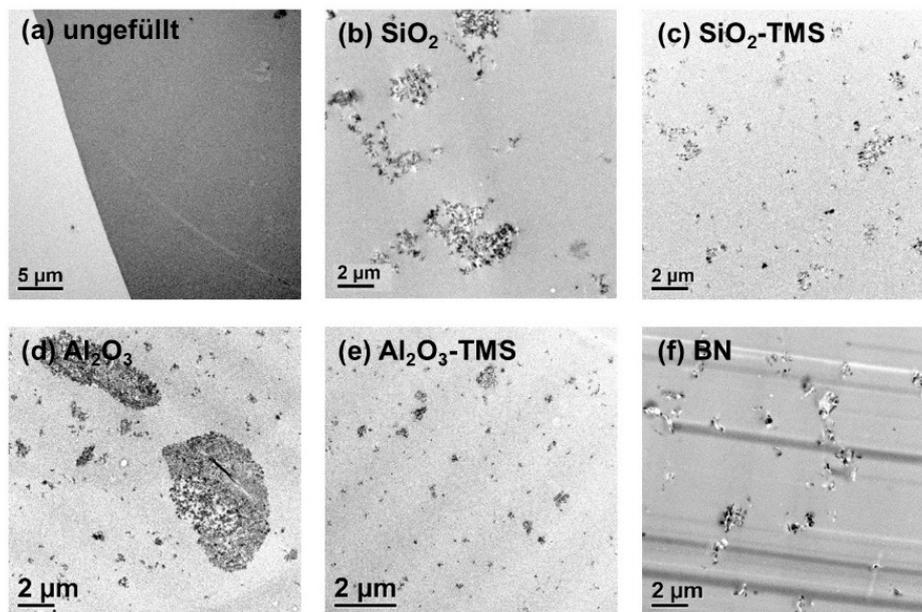
Während die durch Ringöffnung der Epoxidgruppen entstandenen sekundären OH-Gruppen erst bei hohen Temperaturen reagieren, hat die OH-Gruppe des Amin-Härters einen autokatalytischen Effekt auf die Härtingsreaktion und kann mit den Epoxidgruppen des DGEBA reagieren [110]. Es wurde daher angenommen, dass AEAP als tetrafunktionaler Härter fungiert, in dem sowohl die primäre und sekundäre Amingruppe als auch die OH-Gruppe zur Vernetzungsreaktion beitragen.

Zur Herstellung der Nanokomposite wurden 5 Gew.-% der jeweiligen Nanopartikel in einer stöchiometrischen Mischung aus DGEBA und AEAP mittels eines mechanischen Rührers und Behandlung mit Ultraschall dispergiert. Die Formulierungen wurden in Stahlformen bei 80 °C für 3 h ausgehärtet. Die Kinetik der Vernetzungsreaktion wurde mittels DSC-Messungen bei einer Aufheizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> untersucht (Abbildung 4-5). Bemerkenswerterweise wird die Härtingkinetik durch die zugesetzten Nanopartikel nicht beeinflusst, obwohl die Nanopartikel einen unterschiedlichen Gehalt an OH-Gruppen und adsorbiertem Wasser aufweisen, welche potentiell die Härtingsreaktion beeinflussen können.

Die Verteilung der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 4-6). Während die unfunktionalisierten SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel Aggregate bilden, zeigen die TMS-modifizierte Partikel eine homogenere Verteilung in der Polymermatrix und bilden deutlich kleinere Aggregate. Die BN Partikel, welche ebenfalls eine geringe Anzahl an OH-Gruppen aufweisen, zeigen eine ähnliche Dispergierbarkeit wie die modifizierten SiO<sub>2</sub>-TMS- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS-Partikel.



**Abbildung 4-5:** DSC-Messungen der Vernetzungskinetik des ungefüllten Epoxid-Aminharzes und der Nanokomposite.



**Abbildung 4-6:** TEM-Aufnahmen des ungefüllten Epoxidharzes (oben links) sowie der Nanokomposite mit 5 Gew.-% (b; oben Mitte) SiO<sub>2</sub>-, (c; oben rechts) SiO<sub>2</sub>-TMS-, (d; unten links) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, (e; unten Mitte) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS- und (f; unten rechts) BN-Partikeln.

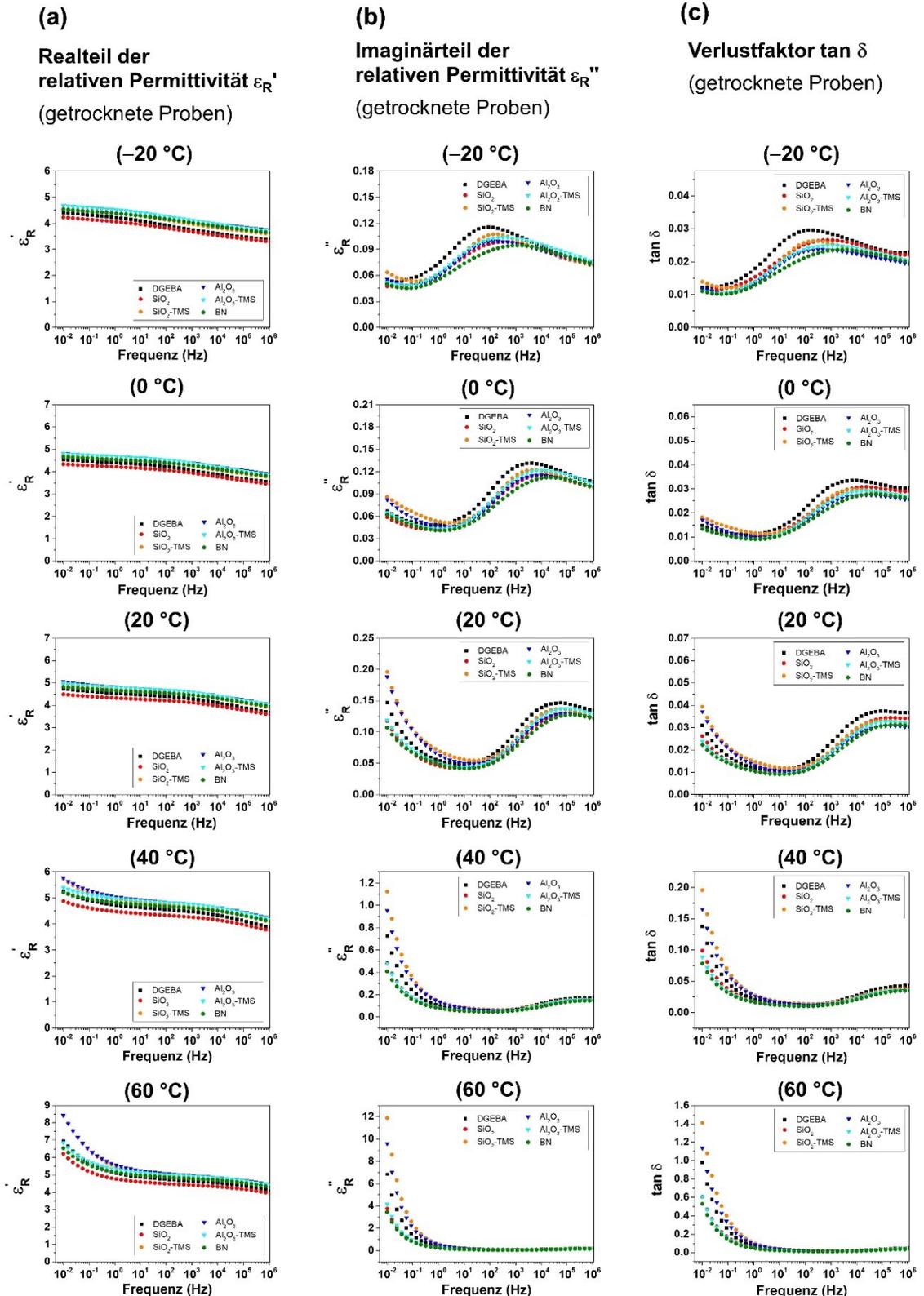
#### 4.1.3 Dielektrische Charakterisierung der Nanokomposite

Die relative Permittivität des ungefüllten Epoxidharzes und der fünf verschiedenen Nanokomposite wurde bei Temperaturen von  $-20$ ,  $0$ ,  $20$ ,  $40$  und  $60$  °C im Frequenzbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^6$  Hz gemessen, wobei der Realteil und der Imaginärteil der Permittivität sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  betrachtet wurden (Abbildung 4-7). Um einen Einfluss von absorbiertem Wasser auf die dielektrischen Eigenschaften zu vermeiden, wurden die Prüfkörper vor der Messung bei  $100$  °C im Vakuum getrocknet.

Der Realteil der Permittivität der Nanokomposite bei  $50$  Hz (industrieller Standard) nimmt mit steigender Temperatur zu (Tabelle 4-1). Bei  $20$  °C liegen die Werte des Realteils der Permittivität zwischen  $4,2$  und  $4,7$  und somit im oberen Bereich der für Epoxidharze üblichen Werte [76]. Der Realteil der Permittivität aller Nanokomposite sowie des ungefüllten Epoxidharzes zeigt über den gesamten Messbereich vergleichbare Trends (Abbildung 4-7 a). Bei  $-20$ ,  $0$  und  $20$  °C liegt der Realteil der Permittivität aller Materialien im gesamten Frequenzbereich zwischen  $4$  und  $5$ . Bei  $40$  und  $60$  °C steigt der Realteil der Permittivität bei Frequenzen unter  $10$  Hz an, was durch eine erhöhte Beweglichkeit und damit Polarisierbarkeit des Polymernetzwerks erklärt werden kann. Da die Proben vor der Messung bei  $100$  °C im Vakuum getrocknet wurden, können große Mengen an absorbiertem Wasser als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen werden.

**Tabelle 4-1:** Realteil der Permittivität des Harzes und der Nanokomposite bei  $50$  Hz.

Material	$\epsilon'_r$ bei $50$ Hz				
	$-20$ °C	$0$ °C	$20$ °C	$40$ °C	$60$ °C
DGEBA	3,97	4,26	4,42	4,57	4,78
SiO <sub>2</sub>	3,86	4,01	4,22	4,35	4,52
SiO <sub>2</sub> -TMS	4,17	4,43	4,59	4,76	5,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,31	4,56	4,70	4,86	5,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TMS	4,31	4,56	4,70	4,84	5,05
BN	4,20	4,42	4,55	4,69	4,89



**Abbildung 4-7:** Dielektrische Spektroskopie der getrockneten Komposite bei  $-20$ ,  $0$ ,  $20$ ,  $40$  und  $60\text{ }^\circ\text{C}$ : (a; links) Realteil der relativen Permittivität  $\epsilon_r'$ . (b; mittig) Imaginärteil der relativen Permittivität  $\epsilon_r''$ . (c; rechts) Dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

In Abhängigkeit von den in die Komposite eingearbeiteten Nanopartikeln wird für den Realteil der Permittivität aller Komposite folgender Trend beobachtet:  $\epsilon'_R(\text{SiO}_2) < \epsilon'_R(\text{ungef. Harz}) < \epsilon'_R(\text{SiO}_2\text{-TMS}) \leq \epsilon'_R(\text{BN}) < \epsilon'_R(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq \epsilon'_R(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS})$ . Eine mögliche Erklärung für diesen Trend, der im gesamten gemessenen Temperatur- und Frequenzbereich gilt, kann unter Berücksichtigung der Partikel-Polymer-Wechselwirkungen aus dem Tanaka-Modell [99] abgeleitet werden (Kapitel 3.5.2). Die verwendeten Nanopartikel weisen drei Arten von Oberflächen auf. Während die Oberfläche der unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel negativ geladen ist [111], verfügen die  $\text{SiO}_2$ -TMS- und BN-Partikel über eine chemisch nahezu inerte Oberfläche [112], und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel über eine amphotere Oberfläche.[113] Da die Alumina-Partikel nur in geringen Maß funktionalisiert werden konnten, wird nicht zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TMS-Partikeln unterschieden.

Die stark positiv polarisierten Wasserstoffatome der Hydroxygruppen in der ausgehärteten Epoxidharzmatrix (Abbildung 4-4) können mit der negativ geladenen Oberfläche der unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel wechselwirken. Mit den chemisch nahezu inerten Oberflächen der  $\text{SiO}_2$ -TMS- und BN-Partikel findet nur eine geringe Wechselwirkung statt. Die Oberfläche der unfunktionalisierten und TMS-modifizierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel ist bei einem pH-Wert von 7 positiv geladen, was zur Abstoßung der Partikel von der Polymermatrix führt. Die beschriebenen Wechselwirkungen in der ersten Schicht (Tanaka-Modell) setzen sich in der zweiten und dritten Schicht fort und führen so zu einer Steigerung oder Verringerung der Permittivität der Komposite. Im Fall der unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel führt die starke anziehende Wechselwirkung zu einer verringerten Beweglichkeit der Dipole, wodurch die Permittivität im Vergleich zum ungefüllten Harz sinkt. Für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel kann der entgegengesetzte Trend beobachtet werden.

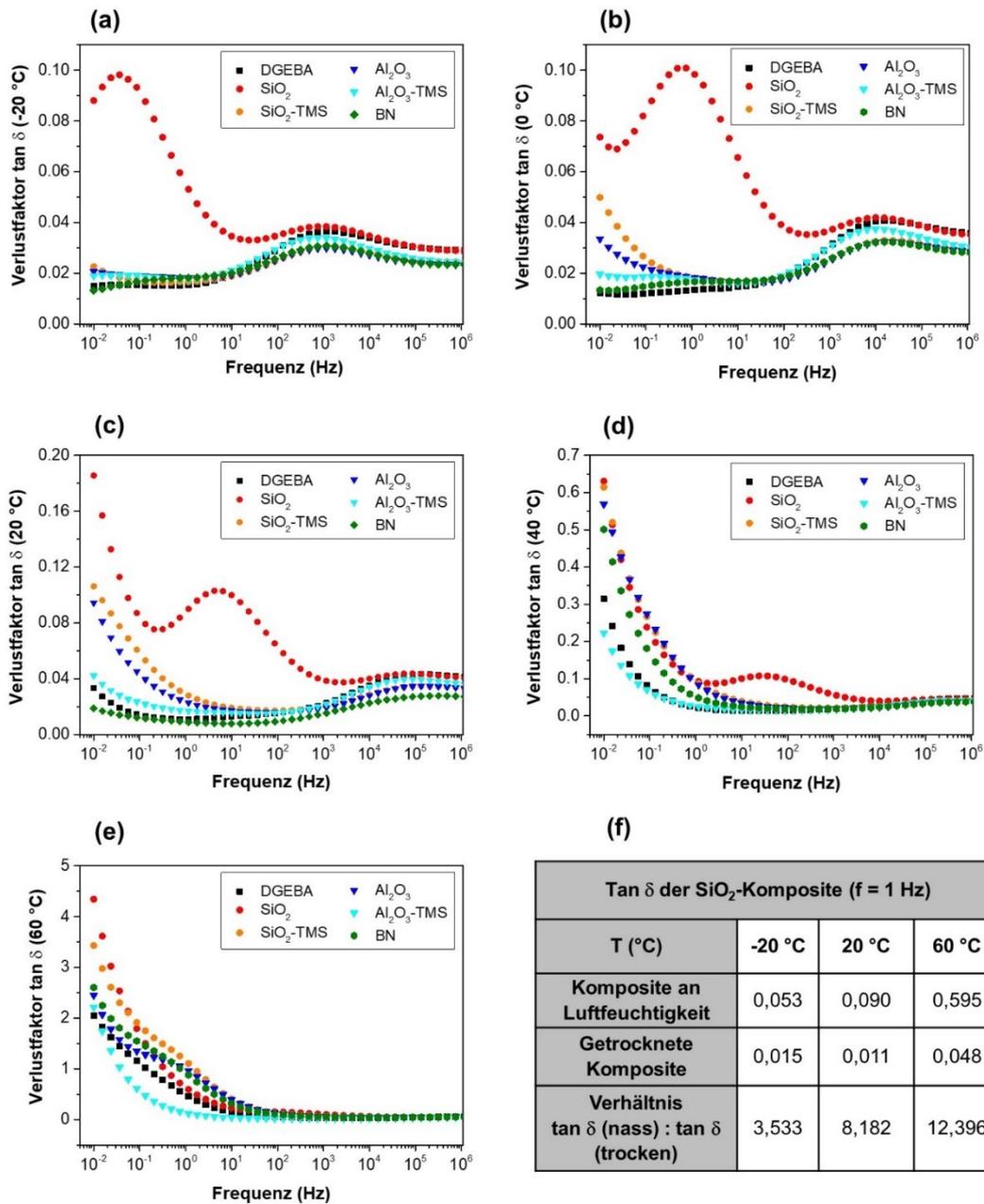
Im Gegensatz zum Realteil der Permittivität zeigt der Imaginärteil der Permittivität eine starke Frequenzabhängigkeit (Abbildung 4-7 b). Diese Effekte werden in gleicher Weise für den dielektrischen Verlustfaktor  $\tan \delta$  (Abbildung 4-7 c) beobachtet, der als Verhältnis des Imaginär- und Realteils der Permittivität berechnet wird. Bei Temperaturen von  $-20$ ,  $0$  und  $20$  °C zeigen alle Materialien im gesamten gemessenen Frequenzbereich niedrige Verlustfaktoren  $\tan \delta < 0,04$

und somit gute Isolationseigenschaften. Der Verlustfaktor zeigt bei Frequenzen von ca. 0,1 kHz ( $-20\text{ °C}$ ), 3 kHz ( $0\text{ °C}$ ) und 70 kHz ( $20\text{ °C}$ ) ein lokales Maximum, welches sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die  $\beta$ -Relaxation starrer hydroxygruppenreicher Struktureinheiten des Polymernetzwerks zurückzuführen. Interessanterweise wird der  $\beta$ -Relaxationsprozess durch die Zugabe der Füllstoffe zu höheren Frequenzen verschoben. Im Frequenzbereich von unterhalb 1 Hz steigt der Verlustfaktor an, was auf durch strukturelle Inhomogenitäten verursachte Grenzflächenpolarisation hinweist. Bei Temperaturen von  $40$  und  $60\text{ °C}$  steigt der Verlustfaktor bei Frequenzen von unterhalb 10 Hz (typischer Frequenzbereich für Grenzflächenpolarisation) stark an. Folglich werden bei Temperaturen von  $40$  und  $60\text{ °C}$  die dielektrischen Eigenschaften durch die Grenzflächenpolarisation bestimmt, während die  $\beta$ -Relaxation nur eine untergeordnete Rolle spielt. Bei einer Frequenz von 50 Hz (industrieller Standard) hingegen zeigen alle Materialien niedrige Verlustfaktoren und somit gute Isolationseigenschaften (Tabelle 4-2).

**Tabelle 4-2:** Verlustfaktor des ungefüllten Harzes und der Nanokomposite bei 50 Hz.

Material	Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 50 Hz				
	$-20\text{ °C}$	$0\text{ °C}$	$20\text{ °C}$	$40\text{ °C}$	$60\text{ °C}$
DGEBA	0,029	0,020	0,013	0,012	0,018
SiO <sub>2</sub>	0,024	0,017	0,011	0,011	0,015
SiO <sub>2</sub> -TMS	0,025	0,016	0,012	0,014	0,024
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023	0,015	0,011	0,013	0,023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TMS	0,023	0,015	0,010	0,010	0,016
BN	0,020	0,014	0,010	0,010	0,015

Um den Einfluss von absorbiertem Wasser auf den Verlustfaktor zu untersuchen, wurden die Proben für zehn Tage unter Umgebungsbedingungen gelagert. Nach Aufnahme von Luftfeuchtigkeit steigen die Verlustfaktoren aller Materialien im Vergleich zu den zuvor getrockneten Proben an (Abbildung 4-8).



**Abbildung 4-8:** Verlustfaktor der unter Umgebungsbedingungen gelagerten Materialien bei: (a; oben links)  $-20\text{ °C}$ , (b; oben rechts)  $0\text{ °C}$ , (c; Mitte links)  $20\text{ °C}$ , (d; Mitte rechts)  $40\text{ °C}$  und (e; unten links)  $60\text{ °C}$ . (f; unten rechts) Vergleich der Verlustfaktoren  $\tan \delta$  der getrockneten und unter Umgebungsbedingungen gelagerten  $\text{SiO}_2$ -Komposite bei  $1\text{ Hz}$ .

Besonders ausgeprägt ist dieser Anstieg im Frequenzbereich unterhalb von  $100\text{ Hz}$  und somit auf Grenzflächenpolarisation zurückzuführen. Insbesondere die Nanokomposite mit  $5\text{ Gew.-%}$  unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zeigen

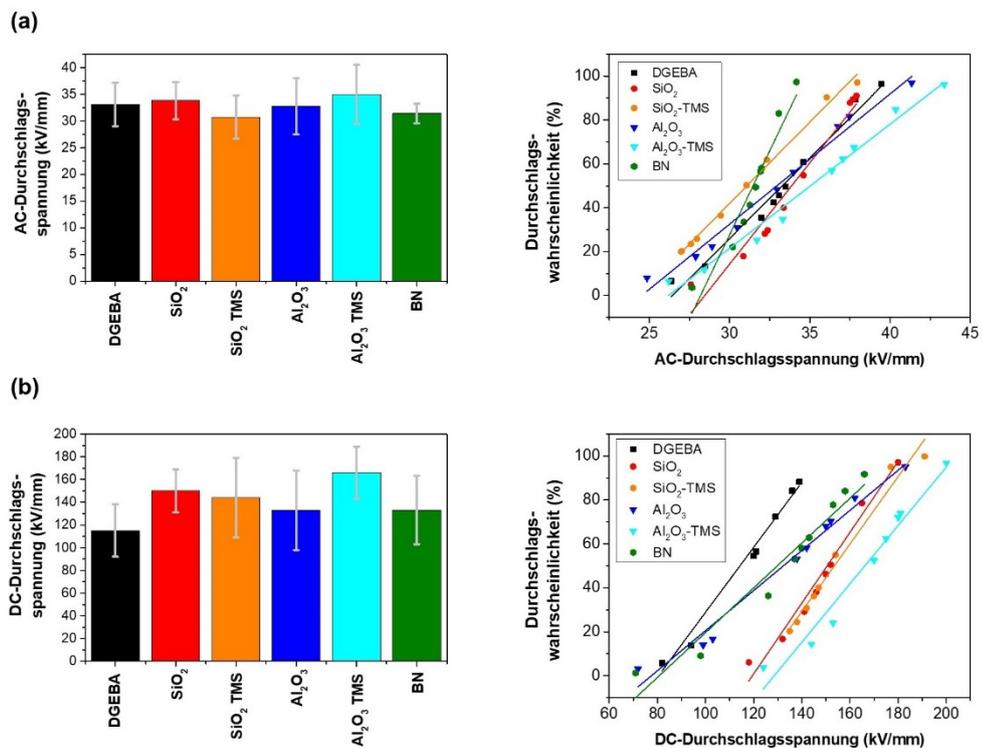
einen starken Anstieg des Verlustfaktors, welcher nach Lagerung unter Umgebungsbedingungen bis zu zwölfmal höhere Werte aufweist (Abbildung 4-8 f). Auch für die Komposite mit 5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -TMS-Partikeln ist noch ein signifikanter Anstieg des Verlustfaktors beobachtbar. Für die anderen Nanokomposite und das ungefüllte Harz ist der Anstieg des Verlustfaktors dagegen weniger stark ausgeprägt. Dieser Trend spiegelt auch die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der Nanopartikel wider. Diese können bezüglich der Menge an adsorbiertem Wasser in folgender Weise geordnet werden:  $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-TMS} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS} > \text{BN}$ .

Zusammenfassend zeigen also alle Nanokomposite, die Partikel mit einem hohen Gehalt an OH-Gruppen enthalten ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ ) nach Wasseraufnahme unter Umgebungsbedingungen deutlich erhöhte Verlustfaktoren und damit verschlechterte Isolationseigenschaften. Im Gegensatz dazu zeigen das ungefüllte Harz und die Nanokomposite mit 5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS}$ - und BN-Partikeln auch unter Umgebungsbedingungen niedrige Verlustfaktoren und damit gute Isolationseigenschaften.

Eine Wasseraufnahmestudie (Kapitel 4.1.4) ergab, dass das ungefüllte Harz mit 1,2 Gew.-% mehr Wasser als die  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS}$ -Komposite (1,1 Gew.-%) und BN-Komposite (0,9 Gew.-%) aufnimmt. Der Anstieg des Verlustfaktors ist daher primär nicht von der Menge des absorbierten Wassers, sondern vielmehr von den auftretenden Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix, der Nanopartikeloberfläche und Wassermolekülen abhängig. Eine gute Haftung der Wassermoleküle an der Oberfläche der Nanopartikel führt zu einer stärkeren Grenzflächenpolarisation und dadurch zu einem Anstieg des Verlustfaktors. Dieser Effekt ist bei Nanopartikeln mit einem hohem Anteil an OH-Gruppen, die eine intensive Wechselwirkung mit angelagerten Wassermolekülen ermöglichen, stärker ausgeprägt.

Die AC- und DC-Durchschlagsfestigkeit der zuvor getrockneten Materialien wurde in Mineralöl gemessen, und die Durchschlagswahrscheinlichkeit wurde mittels einer Weibullverteilung analysiert (Abbildung 4-9). Bei der Messung mit Wechselspannung liegt die Durchschlagsfestigkeit aller getesteten Materialien zwischen  $35$  und  $40 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ , wobei kein Einfluss der Nanopartikel zu erkennen

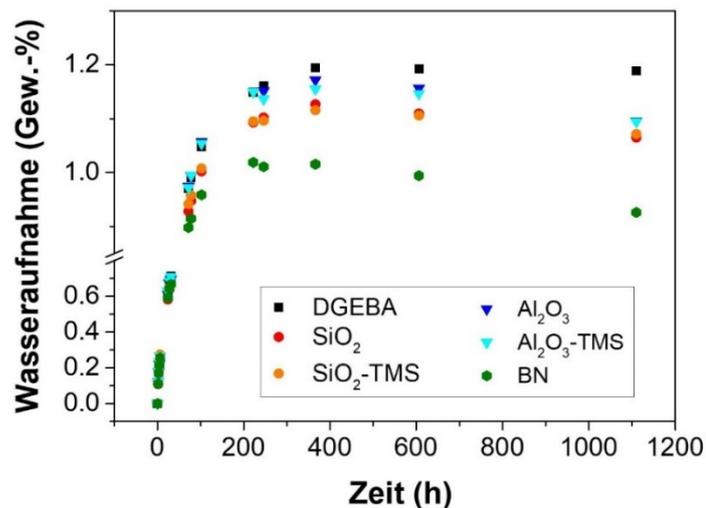
ist. Unter Gleichspannung zeigt das ungefüllte Polymernetzwerk die niedrigste Durchschlagsfestigkeit von  $110 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ , während für die Nanokomposite innerhalb einer einfachen Standardabweichung geringfügig höhere Werte beobachtet wurden. Außerhalb der einfachen Standardabweichung zeigen jedoch nur die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TMS-Nanokomposite mit  $170 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  eine höhere Durchschlagsfestigkeit als das ungefüllte Polymernetzwerk. Eine mögliche Erklärung für die höhere Durchschlagsfestigkeit ist die gute Dispergierbarkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TMS-Partikel in der Polymermatrix sowie die unpolare Partikeloberfläche, welche die Tendenz zur Adsorption von Wasser und zur Wechselwirkung mit adsorbiertem Wasser verringert.



**Abbildung 4-9:** Durchschlagsspannung und Weibullverteilung der Durchschlagswahrscheinlichkeit des ungefüllten Harzes und der Nanokomposite. (a; oben) Unter Wechselfspannung. (b; unten) Unter Gleichspannung.

#### 4.1.4 Quantifizierung der Wasseraufnahme

Da die Permittivität und der Verlustfaktor entscheidend durch die Wasseraufnahme der Materialien beeinflusst wurden, sollte diese unter definierten Bedingungen quantifiziert werden. Hierzu wurden die Proben in einer Klimakammer über sechs Wochen bei 50 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und die Wasseraufnahme gravimetrisch verfolgt (Abbildung 4-10). Bezüglich der Menge an absorbiertem Wasser können die Materialien in drei Klassen eingeteilt werden. Das ungefüllte Epoxidharz zeigt mit 1,2 Gew.-% die höchste Wasserabsorption, während die Komposite mit 5 Gew.-% unfunktionalisierten und TMS-modifizierten SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln eine geringere Wasserabsorption von 1,1 Gew.-% zeigen. Die BN-Komposite zeigen mit 0,9 Gew.-% die niedrigste Wasseraufnahme.



**Abbildung 4-10:** Wasseraufnahme des ungefüllten Harzes und der Nanokomposite.

Alle Nanopartikel wurden mit 5 Gew.-% einkompoundiert, wodurch sich unter Berücksichtigung der Dichte von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,95 g·cm<sup>-3</sup>), SiO<sub>2</sub> (2,60 g·cm<sup>-3</sup>), BN (2,10 g·cm<sup>-3</sup>) [114] und des Polymers (1,15 g·cm<sup>-3</sup>) [76] Volumenanteile von 2,0% (Silica Partikel), 1,5% (Alumina Partikel) und 2,7% (BN Partikel) ergeben. Die ähnliche Wasseraufnahme der silica- und aluminahaltigen Komposite sowie die geringere Wasseraufnahme der BN-haltigen Komposite kann daher nicht auf

eine geringere Wasseraufnahme der Nanopartikel im Vergleich zum ungefüllten Polymernetzwerk zurückgeführt werden.

Es müssen auch unterschiedliche Grade der Wasseradsorption durch die Nanopartikel selbst berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu den Alumina- und Silica-Partikeln adsorbieren BN-Partikel kein Wasser. Da das vernetzte Polymer selbst nur ca. 1 Gew.-% Wasser absorbiert, werden die unterschiedlichen Adsorptionsgrade der unfunktionalisierten und TMS-modifizierten SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel in dieser Studie folglich nicht aufgelöst (die Partikel SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TMS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS können jeweilig mehr als 1 Gew.-% Wasser adsorbieren).

Während die Wasseraufnahme des ungefüllten Harzes ein konstantes Maximum erreicht, nimmt die Menge absorbierten Wassers aller Nanokomposite nach Erreichen eines Maximalwerts um bis zu 0,1 Gew.-% ab. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung sind strukturelle Neuorientierungen innerhalb des Polymernetzwerks durch die Aufnahme von Wasser sowie Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln und der Polymermatrix. Beispielsweise führte die Bildung steiferer Netzwerke in Biopolymeren zu einer verringerten Wasseraufnahme [115].

## 4.2 Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharz-Kompositen

Für die Verwendung von Epoxidharzen als Isolationsmaterial in elektronischen Anwendungen spielt neben den dielektrischen Eigenschaften vor allem eine ausreichend hohe Wärmeleitfähigkeit eine entscheidende Rolle. Bei der Verwendung mikroskalierter Füllstoffe zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit kann es jedoch zur Sedimentation der Partikel und dadurch zur Bildung von Gradienten mit variierender Wärmeleitfähigkeit kommen (Abbildung 4-11). In dieser Studie sollte daher die Partikelsedimentation in einem Epoxid-Amin-Harz und deren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit in den gebildeten Gradienten-Kompositen untersucht werden. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in solchen inhomogenen Kompositen sollten zwei Messmethoden (*light-flash analysis* LFA- und *guarded heat flow meter* GHFM-Messungen) kritisch miteinander verglichen werden. Unter Verwendung der experimentellen Daten wurde ein Modell zur Simulation der Wärmeableitung in inhomogenen Epoxidharz-Kompositen entwickelt.

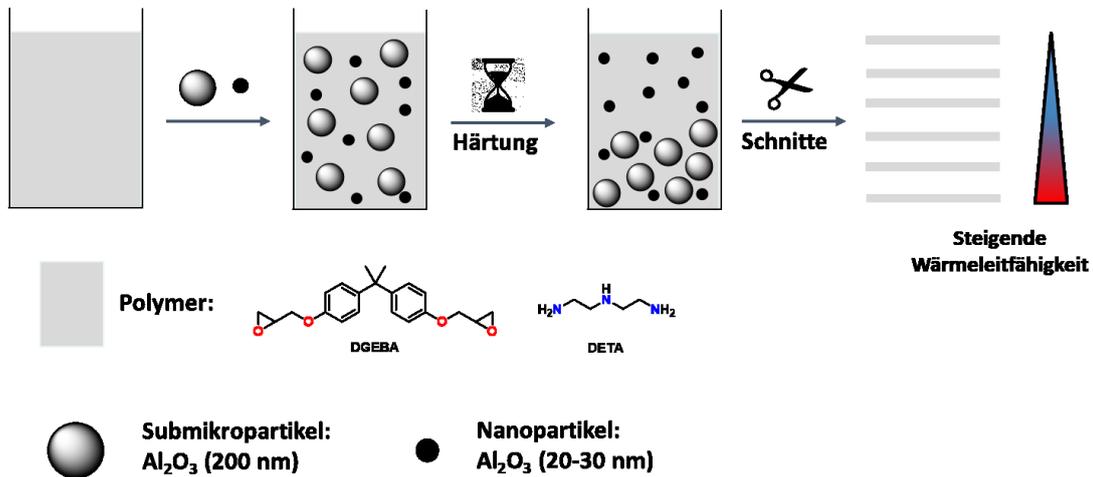
Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten entstanden in Zusammenarbeit mit nachstehend genannten Kollegen vom PCCL sowie der TU Dortmund und wurden bereits veröffentlicht:

M. Morak, **P. Marx**, M. Gschwandl, P. Fuchs, M. Pfof, F. Wiesbrock: Heat Dissipation in Epoxy/Amine-Based Gradient Composites with Alumina Particles: A Critical Evaluation of Thermal Conductivity Measurements. *Polymers* **2018**, 10 (10), 1131:1-1131:13.

### 4.2.1 Präparation von Gradienten-Kompositen

Zur Herstellung der Komposite wurde als Polymermatrix ein Epoxid-Amin-Harz aus Bisphenol-A Diglycidylether DGEBA und Diethylentriamin DETA gewählt (Abbildung 4-11). Als Füllstoffe wurden zwei Arten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln verwendet:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikropartikel mit einem Durchmesser von 200 nm und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20-30 nm. Es wurden jeweils 10 Gew.-% der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikropartikel homogen im

Epoxidharz dispergiert. Anschließend wurde das Harz für 4 h bei RT gehärtet, wobei erwartet wurde, dass sich die Submikropartikel aufgrund ihres höheren Gewichts während der Härtingsreaktion absetzen, während die leichteren Nanopartikel im Harz dispergiert bleiben.



**Abbildung 4-11:** Darstellung der Präparation von Gradienten-Kompositen.

Aufgrund der Sedimentation der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikropartikel wurde ein Gradient der Partikelverteilung und folglich ein Gradient der Wärmeleitfähigkeit entlang der Höhe der Komposite erwartet. Zum Nachweis der Bildung eines Gradienten wurde ein ausgehärteter Komposit mit einer Höhe von 10 mm mittels Mikrotomschnitten in Schichten mit einer Höhe von ca. 800  $\mu\text{m}$  gespalten. Anschließend wurde die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten mittels LFA-Messungen bestimmt.

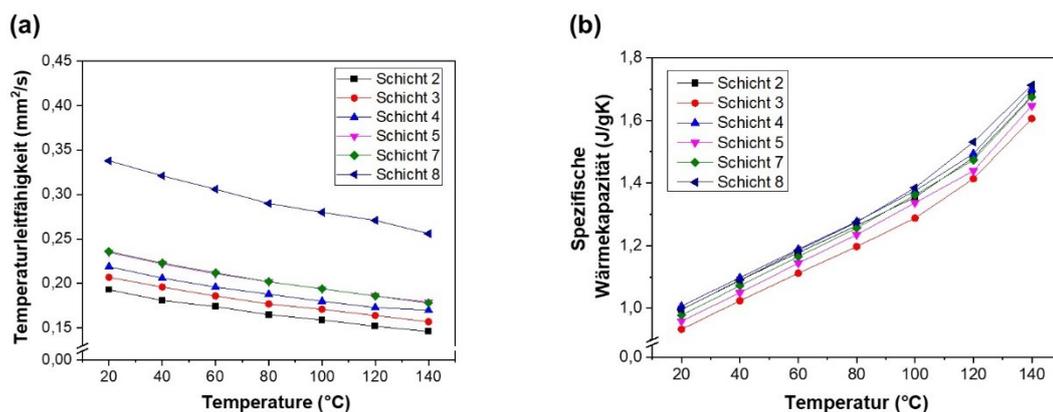
#### 4.2.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit: Ein kritischer Vergleich zwischen GHFM- und LFA-Messungen

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits wurde die *Laser-Flash-Methode* gewählt, da es sich um eine kontaktlose, zerstörungsfreie Messmethode handelt, die besonders für dünne

Proben geeignet ist (Kapitel. 3.5.3.2). Für die LFA-Messungen wurde der Gradienten-Komposit in acht dünne Schichten geschnitten (Tabelle 4-3). Die Schichten 1 und 6 wurden aufgrund ihrer unebenen rauen Oberflächenbeschaffenheit, welche die Messergebnisse verfälschen kann, nicht gemessen. Die LFA-Messungen zeigen deutlich einen Gradienten der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  entlang der Höhe des Materials (Abbildung 4-12 a).

**Tabelle 4-3:** Position und Dichte der einzelnen Schichten des geschnittenen Gradienten-Komposits (Schicht 2 entspricht der obersten Schicht; Schicht 8 entspricht der untersten Schicht).

Schicht	Ursprüngliche Höhenposition (mm)	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
2	1,592	1,364
3	2,767	1,376
4	3,856	1,364
5	4,961	1,367
7	7,177	1,368
8	8,448	1,372



**Abbildung 4-12:** (a; links) Temperaturleitfähigkeit der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits. (b; rechts) Spezifische Wärmekapazität der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits.

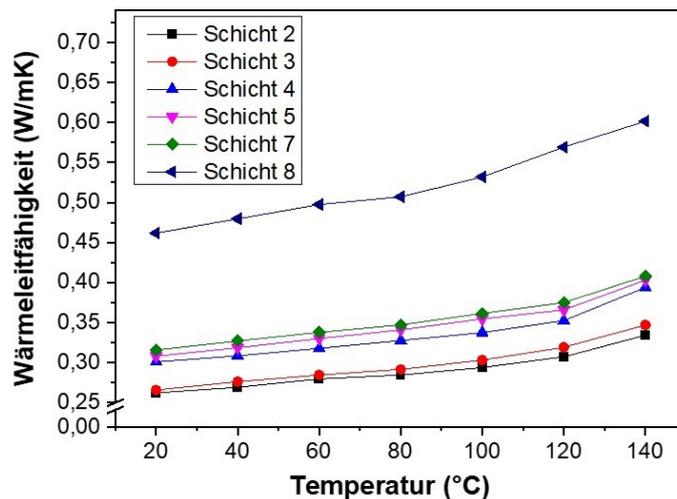
Bei 20 °C liegt die Temperaturleitfähigkeit der Schichten zwischen 0,20 und 0,35 mm·s<sup>-1</sup>, wobei die unterste Schicht (Schicht 8, Höhenposition 8,448 mm) eine deutlich höhere Temperaturleitfähigkeit als die anderen Schichten zeigt. Auch für die weiteren Schichten (Schicht 7 bis 2) ist ein weniger stark ausgeprägter Gradient in der Temperaturleitfähigkeit zu beobachten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Submikropartikel während der Härtingsreaktion sedimentieren, wobei sich der Großteil dieser Partikel in der untersten Schicht ansammelt.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (3-9) wurden zusätzlich die Dichte (Tabelle 4-3) und die spezifische Wärmekapazität (Abbildung 4-12 b) der Schichten bestimmt. Alle Schichten zeigen ähnliche Dichten zwischen 1,33 und 1,38 g·cm<sup>-3</sup>. Auch für die spezifische Wärmekapazität der Schichten konnte kein Gradient beobachtet werden, was durch die ähnlichen  $c_p$ -Werte der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel (0,8 J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) [116] und des Epoxy-Aminharzes (1,2 J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) [117] erklärt werden kann.

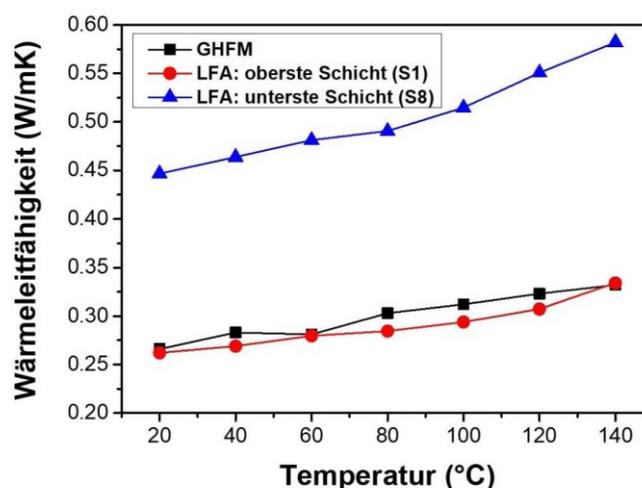
Da sich die Dichte und die spezifische Wärmekapazität der verschiedenen Schichten bei einer definierten Temperatur kaum unterscheiden, ist die Temperaturleitfähigkeit nahezu proportional zur Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 4-13). Folglich wird für die aufeinanderfolgenden Schichten ebenfalls ein Gradient beobachtet, wobei die Wärmeleitfähigkeit entlang der Höhe des Komposits von der obersten Schicht (Schicht 2) zur untersten Schicht (Schicht 8) bei RT von 0,25 auf 0,45 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> ansteigt. Zusammenfassend kann die Annahme, dass die schwereren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Submikropartikel während der Aushärtung sedimentieren, also bestätigt werden.

Als Vergleich zu den LFA-Messungen wurde die „gemittelte“ Wärmeleitfähigkeit eines ungeschnittenen Gradienten-Komposits nach der Methode des geschützten Wärmestroms mit einem *guarded heat flow meter* (GHFM) gemessen. Für den (ungeschnittenen) Gradienten-Komposit wurde mittels GHFM-Messungen eine „gemittelte“ Wärmeleitfähigkeit gemessen, welche im gesamten Temperaturbereich von 20 bis 140 °C der mittels LFA-Messungen bestimmten Wärmeleitfähigkeit in der obersten Schicht (Schicht 2) des Materials entspricht (Abbildung 4-14). Die „gemittelte“ Gesamtwärmeleitfähigkeit des Materials laut GHFM-Messungen entspricht also der niedrigsten

Wärmeleitfähigkeit, die für eine einzelne Schicht des Gradienten-Materials mittels LFA-Messungen bestimmt wurde. Dies zeigt deutlich, dass mittels GHFM-Messungen nur die niedrigste im Material auftretende Wärmeleitfähigkeit bestimmt wird, weshalb sich die Methode nur bedingt zur Messung inhomogener Materialien eignet. Die Wärmeableitung in Gradienten-Kompositen kann daher nicht ausreichend detailliert in Bezug auf die „gemittelte“ Wärmeleitfähigkeit diskutiert werden, und das Gradienten-Verhalten muss berücksichtigt werden.



**Abbildung 4-13:** Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Schichten des Gradienten-Komposits (LFA-Messungen). Schicht 2 entspricht der obersten Schicht, Schicht 8 der untersten Schicht.



**Abbildung 4-14:** Vergleich der gemessenen Wärmeleitfähigkeit mittels GHFM (des ungeschnittenen Komposits) und der mittels LFA gemessenen Wärmeleitfähigkeit der obersten und untersten Schicht eines Gradienten-Komposits.

### 4.2.3 Simulation der Wärmeabfuhr in Gradienten-Kompositen

Die im Folgenden beschriebenen Simulationen wurden von Matthias Morak durchgeführt. Um die Wärmeabfuhr in Gradienten-Kompositen zu untersuchen, wurde ein Simulationsmodell basierend auf der *uncoupled heat transfer analysis* entwickelt. Der Begriff *uncoupled* bezieht sich darauf, dass die Temperaturfelder ohne Berücksichtigung von Spannungen bzw. Verformungen und elektrischen Felder berechnet wurden. Die Wärmeleitung sowie Konvektion und Wärmestrahlung werden jedoch berücksichtigt. Da die Materialeigenschaften temperaturabhängig sind, ist die Analyse nicht-linear. Um die innere Energie bei der Berechnung zu berücksichtigen, wurde eine transiente Analyse durchgeführt, bei der die Zeitintegration nach dem impliziten Euler-Verfahren durchgeführt wurde [118]. Die Grundgleichung für die entkoppelte Wärmeübertragungsanalyse ist die Energiebilanzgleichung [119] (Gleichung 4-1),

$$\int_{\Omega} \rho \dot{U} \, dx = \int_{\partial\Omega} q \, ds_x + \int_{\Omega} r \, dx \quad (4-1)$$

wobei  $\Omega$  das Volumen des Körpers,  $\partial\Omega$  die Oberfläche des Körpers,  $\rho$  die Dichte des Materials und  $\dot{U}$  der Strom der inneren Energie ist. Es gilt  $U=U(\theta)$  mit der Temperatur  $\theta$ ;  $q$  ist der Wärmestrom und  $r$  die innere Wärme. Die innere Energie hängt nur von der Temperatur ab und wird üblicherweise über die spezifische Wärme  $c$  definiert (Gleichung 4-2):

$$c(\theta) = \frac{dU}{d\theta} \quad (4-2)$$

Die Gleichung zur Beschreibung des thermischen Gleichgewichts kann unter Verwendung der spezifischen Wärme  $c$  und den Wärmeleitungstermen Gleichung (4-3) und (4-4) aus der Energiebilanzgleichung (Gleichung 4-1) hergeleitet werden.

$$f = -k \frac{d\theta}{dx} \quad \forall x \in \Omega \quad (4-3)$$

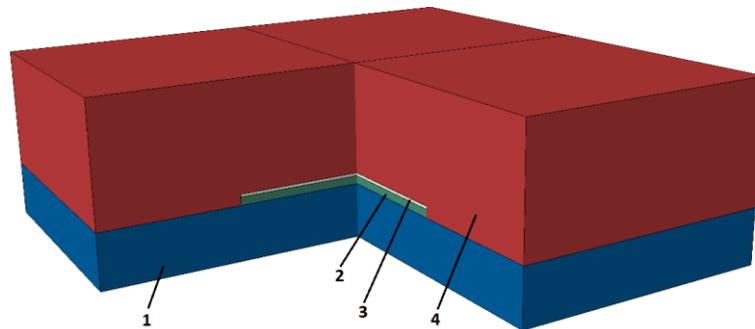
$$f_{\partial\Omega} = -n \cdot k \cdot \frac{d\theta}{dx} \quad \forall x \in \partial\Omega \quad (4-4)$$

Die Energiebilanzgleichung für das thermische Gleichgewicht (Gleichung 4-5) ergibt sich wie folgt:

$$\int_{\Omega} \delta\theta \left[ \rho c \frac{\partial\theta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left( k \cdot \frac{\partial\theta}{\partial x} \right) - q \right] dx + \int_{\partial\Omega} \delta\theta \left[ n \cdot k \cdot \frac{\partial\theta}{\partial x} - q_s \right] ds_x = 0 \quad (4-5)$$

Hierbei ist  $\delta\Omega$  das Variationsfeld, welches die Randbedingungen erfüllt,  $\rho(\theta)$  die temperaturabhängige Dichte,  $c(\theta)$  die temperaturabhängige spezifische Wärme,  $k(\theta)$  die temperaturabhängige isotrope Wärmeleitfähigkeit,  $q$  die Wärme von externen Wärmequellen und  $q_s$  entspricht  $h(\theta - \theta_0)$  mit dem Filmkoeffizienten  $h$ .

Das Simulationsmodell besteht aus einem Multilagen-Aufbau aus zwei Kupferschichten, einer Siliziumschicht und dem Gradienten-Komposit (Abbildung 4-15). Die Abmessungen der verschiedenen Lagen sind in Tabelle 4-4 aufgelistet. Für die Berechnungen wurden die Materialdaten aus Tabelle 4-5 sowie die experimentell bestimmten Daten des Gradienten-Komposits verwendet.



**Abbildung 4-15:** Aufbau des Simulationsmodells aus Kupferschichten (1 und 3), einer Siliziumschicht (2) und dem epoxid-basierenden Gradienten-Komposit (4).

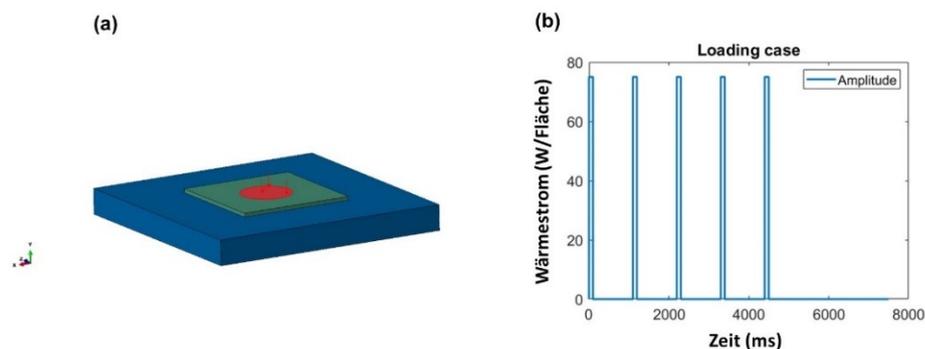
**Tabelle 4-4:** Abmessungen der verschiedenen Teile des Simulationsmodells (Abbildung 4-15).

Material	Länge (mm)	Breite (mm)	Höhe (mm)
Kupfer (Schicht 1)	9,5	9,5	1,0
Silizium	4,5	4,5	0,15
Kupfer (Schicht 2)	4,5	4,5	0,05
Epoxid-Gradienten-Komposit	9,5	9,5	2,2
Einzelne Schichten des Gradienten-Komposits	0,3125	0,3125	0,25

**Tabelle 4-5:** Verwendete Materialdaten laut Literatur.

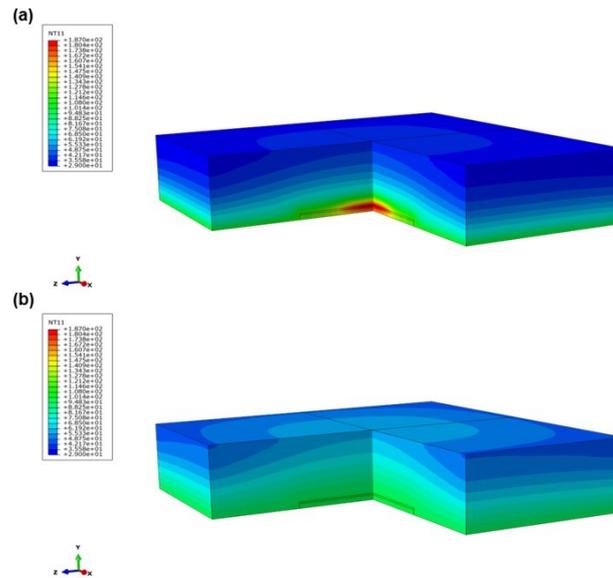
Material	T (°C)	$\lambda$ (kW·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$c_p$ (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Kupfer	25	400	8,93	385
Silizium	25	167	2,329	577
	400	52,6	2,329	874

Zu Beginn der Simulation erfolgte eine thermische Belastung des Materials. Hierzu wurde ein Wärmestrom von 75 W auf einer Kreisfläche mit einem Radius von 1 mm auf der Oberfläche der Siliziumschicht appliziert (Abbildung 4-16 a). Die thermische Belastung erfolgte dabei in fünf Beladungs- und Entladungszyklen (Abbildung 4-16 b). Auf jeden thermischen Belastungsschritt von 0,1 s folgte eine Entlastung von 1 s bzw. von 3 s (nach der letzten Belastung), wodurch sich eine Gesamtzeit von 7,5 s ergibt. Der Wärmestrom und die Parameter der Belastungs-Entlastungs-Zyklen wurden so gewählt, dass Temperaturbereiche erreicht werden, die auch während häufig in der Mikroelektronik angewandten *power thermal cycle* PTC-Tests auftreten [120,121].



**Abbildung 4-16:** (a; links) Applikation des Wärmestroms auf der Oberfläche der Siliziumschicht. (b; rechts) Zyklen der thermischen Belastung und Entlastung.

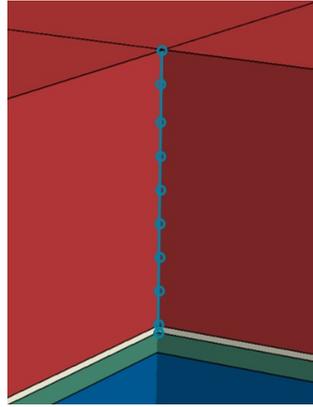
Die berechneten Temperaturfelder unmittelbar sowie 3 s nach der letzten thermischen Belastung zeigen die Wärmeableitung durch das Epoxidharz-Komposit (Abbildung 4-17). Die höchste Temperatur wird dabei erwartungsgemäß auf der Oberseite der Siliziumschicht erreicht (hier erfolgte die thermische Belastung) und nimmt entlang der Höhe des Komposits nach oben hin ab.



**Abbildung 4-17:** Temperaturfelder im Epoxid-Komposit unter Berücksichtigung des Gradienten-Verhaltens. (a) Unmittelbar nach dem letzten thermischen Belastungszyklus. (b) 3 s nach dem letzten thermischen Belastungszyklus.

Zur detaillierten Analyse der (zeitaufgelösten) Wärmeableitung wurden mehrere Evaluationspunkte entlang des Multischichtaufbaus definiert (Abbildung 4-18). Diese umfassen die Oberseite der Siliziumschicht, der Kupferschicht sowie der acht Schichten des Epoxid-Gradienten-Komposits. Es wurden drei Simulationen durchgeführt, wobei für das Epoxidharz-Komposit jeweils folgende unterschiedliche Materialparameter berücksichtigt wurden:

1. Die „gemittelte“ Wärmeleitfähigkeit eines Komposits ohne Gradienten (Wärmeleitfähigkeit gemäß GHFM-Messungen).
2. Verschiedene Wärmeleitfähigkeiten der acht Schichten des Gradienten-Komposits gemäß LFA-Messungen.
3. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit eines Komposits ohne Gradienten (Wärmeleitfähigkeit der untersten Schicht gemäß LFA-Messungen).

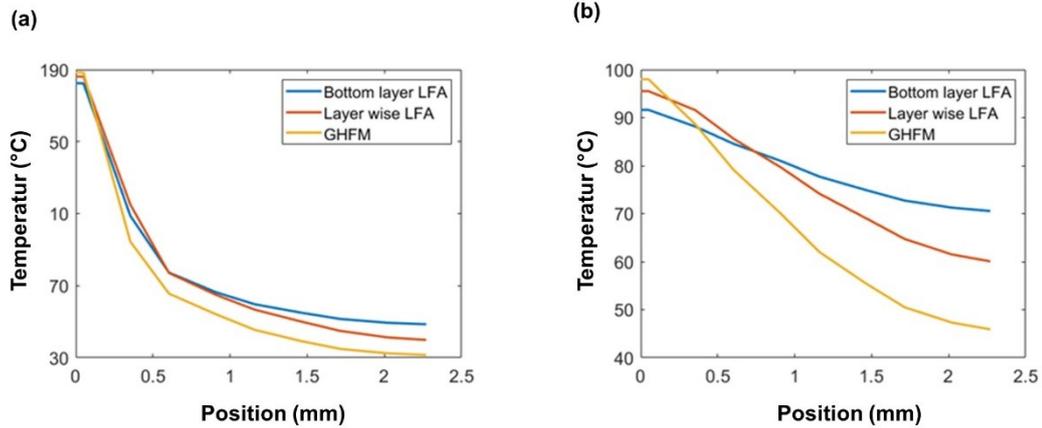


**Abbildung 4-18:** Evaluierungspunkte auf der Oberseite der Siliziumschicht, der Kupferschicht und jeder der acht Schichten des Gradienten-Komposits.

Der berechnete Temperaturverlauf im Komposit entlang der definierten Evaluierungspunkte (startend an der Oberseite der Siliziumschicht) unmittelbar nach der letzten thermischen Belastung (Abbildung 4-19 a) zeigt, dass die Temperatur für alle drei Berechnungen an der Oberseite der Siliziumschicht am höchsten ist und entlang der Höhe des Komposits abnimmt.

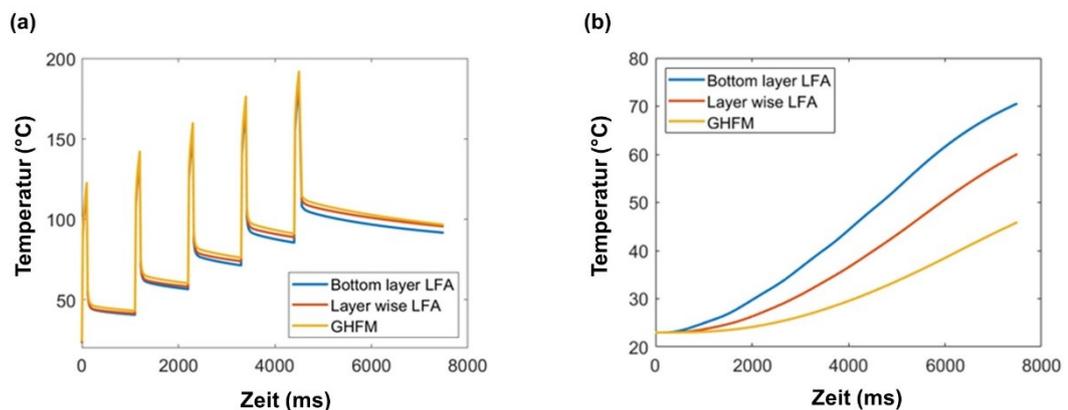
Die höchste Temperatur auf der Oberseite der Siliziumschicht und folglich die niedrigste Temperatur auf der Oberseite des Komposits wird für die Simulation basierend auf der „gemittelten“ Wärmeleitfähigkeit der GHFM-Messungen erhalten. Für einen homogenen Komposit mit hoher Wärmeleitfähigkeit (gemäß LFA-Messungen der untersten Schicht) wird hingegen die niedrigste Temperatur auf der Oberseite der Siliziumschicht und folglich die höchste Temperatur auf der Oberseite des Komposits beobachtet.

Unter Berücksichtigung des Gradienten mit acht Schichten variierender Wärmeleitfähigkeit liegen die berechneten Temperaturen zwischen den Werten der anderen beiden Simulationen. Diese Unterschiede sind 3 s nach der letzten thermischen Belastung (Abbildung 4-19 b) noch deutlicher ausgeprägt. So zeigt sich beim Vergleich der Berechnungen basierend auf dem Gradienten-Aufbau (gemäß LFA-Messungen) und der „gemittelten“ niedrigen Wärmeleitfähigkeit (gemäß GHFM-Messungen) ein Temperaturunterschied von ca. 20 K auf der Oberseite des Epoxid-Komposits.



**Abbildung 4-19:** Temperaturverlauf entlang der Evaluationspunkte im Modellaufbau. (a; links) Direkt nach dem letzten thermischen Belastungsschritt. (b; rechts) 3 s nach dem letzten thermischen Entlastungsschritt.

Die Temperaturentwicklung auf der Oberseite der Siliziumschicht (Abbildung 4-20 a) und Oberseite des Epoxid-Komposits (Abbildung 4-20 b) wurde zudem in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Während auf der Oberseite der Siliziumschicht zyklische Temperaturerhöhungen beobachtet werden, steigt die Temperatur an der Oberseite des Epoxid-Komposits kontinuierlich an. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der drei unterschiedlichen Simulationen wird mit fortschreitender Zeit größer.



**Abbildung 4-20:** (a; links) Temperaturentwicklung auf der Oberseite der Siliziumschicht. (b; rechts) Temperaturentwicklung auf der Oberseite der obersten Schicht des Epoxidharz-Komposits.

#### 4.2.4 Modellstudie der Wärmeleitfähigkeit von kationisch gehärteten Epoxid-Bornitrid-Kompositen

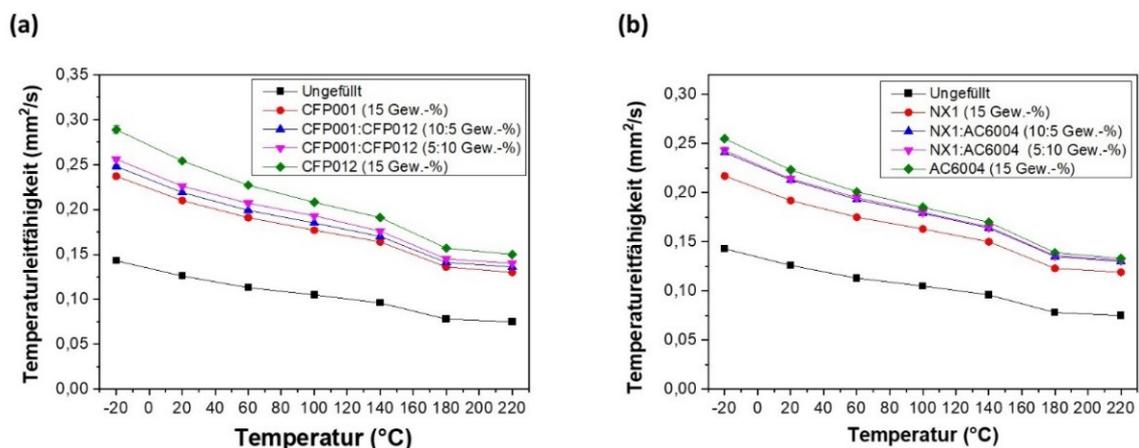
Zur Aushärtung von Epoxidharz-Kompositen für thermisch anspruchsvolle Anwendungen werden meist umweltschädliche und/oder toxische Amin- und Anhydrid-Härter verwendet. Eine potentielle Alternative zur Verwendung der ebengenannten Härter ist die kationische Homopolymerisation der Epoxidharze. Die Wärmeleitfähigkeit der Komposite hängt neben dem Gehalt und der Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Füllstoffs auch von dessen Größenverteilung und Verteilung in der Polymermatrix ab. Eine Strategie zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ist, unter anderem, die Kombination von Füllstoffen mit unterschiedlichen Größen, da so eine höhere Packungsdichte des Füllstoffs in der Polymermatrix erreicht werden kann.

Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit eines kationisch härtenden Epoxidharzes wurden aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit verschiedene kommerziell erhältliche hBN-Partikel der Hersteller Momentive und 3M ausgewählt (Tabelle 4-6). Das Ziel dieser Studie war, den Einfluss der Kombination unterschiedlich großer Partikel auf die Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen. Hierzu wurden jeweils 15 Gew.-% der hBN-Partikel CFP001, CFP012, NX1 und AC6004 als Füllstoff verwendet. Zusätzlich wurden auch Kombinationen von Partikeln mit unterschiedlichem Durchmesser eingesetzt. Dabei wurden die Partikel CFP001 und CFP012 im Verhältnis von 10:5 und 5:10 Gew.-% kombiniert. Analoge Partikelmischungen wurden auch für die hBN-Partikel NX1 und AC6004 von Momentive verwendet.

**Tabelle 4-6:** Verwendete hBN-Partikel und deren Daten laut Herstellerangaben.

Hersteller	hBN	Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Oberfläche [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]
3M	CFP 001	0,5	30
	CFP 012	8-14	5
Momentive	NX 1	0,9	20
	AC 6004	12-13	2

Als Polymermatrix wurde das Harz Araldite GT 6071 N eingesetzt, bei dem es sich um ein Oligomer auf Basis von DGEBA handelt. Als Initiator für die kationische Polymerisation des Epoxids wurden 5 Gew.-%  $\text{BF}_3$  Monoethylamin zugegeben. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch Plattenpressen der homogenisierten Harz-Partikel-Mischungen bei 180 °C. Die Temperaturleitfähigkeit der Komposite wurde mittels LFA-Messungen bestimmt (Abbildung 4-21). Aus den Diagrammen lassen sich drei Trends erkennen: (i) Die Temperaturleitfähigkeit des ungefüllten Epoxidharzes wird durch Zugabe von 15 Gew.-% Füllstoff deutlich erhöht. (ii) Die Temperaturleitfähigkeit der Materialien nimmt mit steigender Temperatur ab. (iii) Die Temperaturleitfähigkeit steigt mit der Partikelgröße an.



**Abbildung 4-21:** Thermische Leitfähigkeit der Epoxid-hBN-Komposite. (a; links) Bornitrid-Partikel des Herstellers 3M. (b; rechts) Bornitrid-Partikel des Herstellers Momentive.

### 4.3 Copolymerisation von Thiol-En-Harzen und Spiroorthoestern unter Volumensexpansion

Eine Strategie zur Reduktion des volumetrischen Schrumpfs während der Aushärtung von Harzen ist die Copolymerisation mit expandierenden Monomeren. Das Ziel dieser Studie war daher die Synthese eines geeigneten Spiroorthoesters, um den Schrumpf während der photochemischen Aushärtung von Thiol-En-Harzen zu reduzieren.

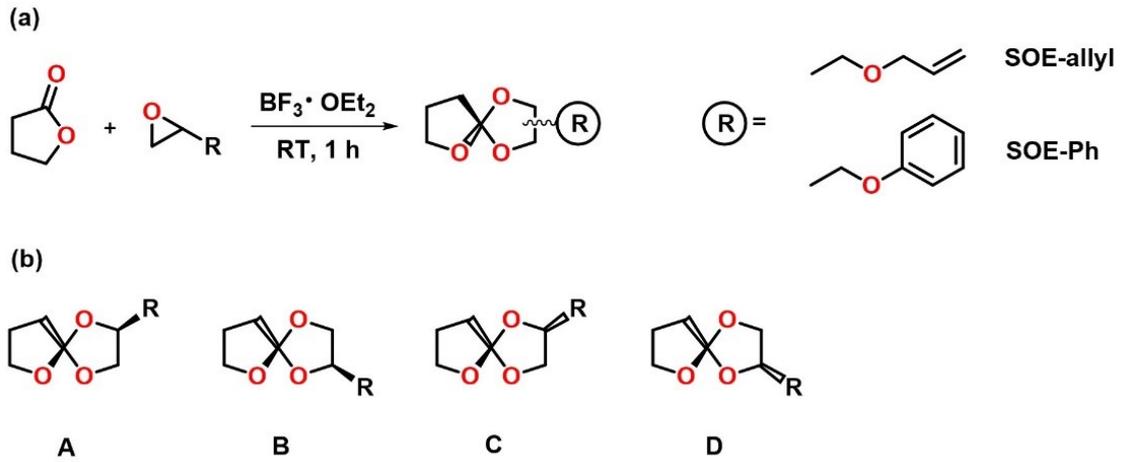
Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten entstanden in Zusammenarbeit mit den nachstehend genannten Kollegen vom PCCL, dem Politecnico di Torino sowie der TU Graz und wurden bereits veröffentlicht:

**P. Marx**, A. Romano, R. Fischer, I. Roppolo, M. Sangermano, F. Wiesbrock: Dual-Cure Coatings: Spiroorthoesters as Volume-Controlling Additives in Thiol-Ene Reactions. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 304 (4), 1800627:1-1800627:5.

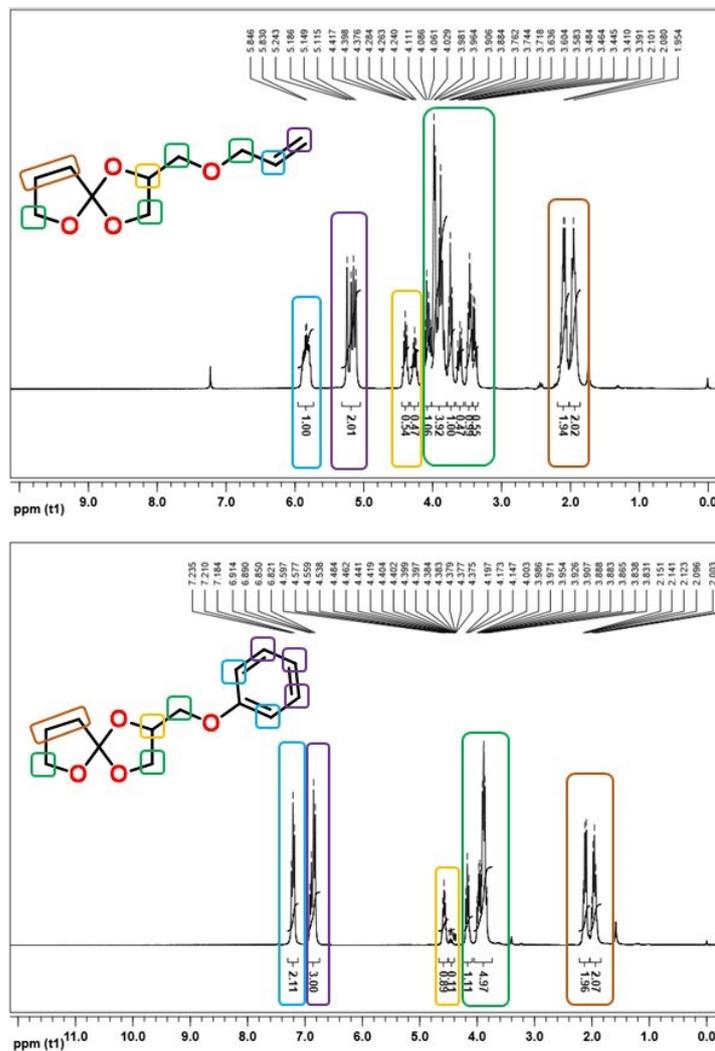
#### 4.3.1 Synthese der Spiroorthoester

Im ersten Schritt sollte der allylfunktionalisierte Spiroorthoester SOE-allyl synthetisiert werden, da dieser über die Olefingruppe mit Thiol-En-Harzen copolymerisiert werden kann. Hierzu wurde Allylglycidylether mit einem Überschuss an  $\gamma$ -Butyrolacton (welches gleichzeitig als Lösemittel fungierte) zum entsprechenden Spiroorthoester SOE-allyl umgesetzt (Abbildung 4-22 a). Die Lewis Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  wirkt als Katalysator und aktiviert die Epoxidgruppe [122].

Während der Reaktion können vier verschiedene Stereoisomere gebildet werden (Abbildung 4-22 b), wobei das Verhältnis der gebildeten Stereoisomere vom sterischen Anspruch des Substituenten R am Glycidylether abhängt [123]. Um den Einfluss der sterischen Hinderung genauer zu untersuchen, wurde zusätzlich SOE-Ph aus Phenylglycidylether und  $\gamma$ -Butyrolacton synthetisiert. Die Analyse der gebildeten Stereoisomere erfolgte mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie. Dabei sind die Enantiomerenpaare der SOEs A und B bzw. C und D nicht unterscheidbar (Abbildung 4-22 b). Das Verhältnis der Enantiomerenpaare (A+B) zu (C+D) kann aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren berechnet werden (Abbildung 4-23).



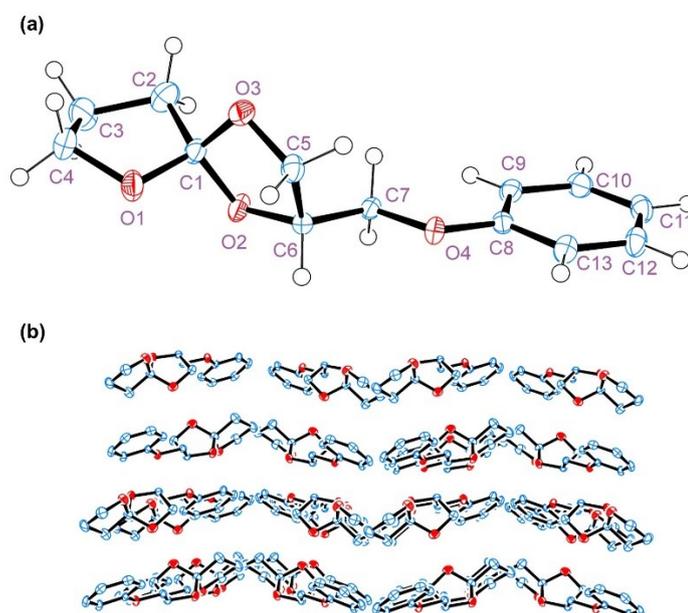
**Abbildung 4-22:** (a; oben) Synthese der Spiroorthoester. (b) Mögliche Stereoisomere der synthetisierten Spiroorthoester SOE-allyl und SOE-Ph.



**Abbildung 4-23:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Spiroorthoester SOE-allyl und SOE-Ph.

Das Verhältnis der Enantiomerenpaare (A+B) zu (C+D) ergibt sich aus dem Verhältnis der im Spektrum gelb markierten Signale zwischen 4,15 und 4,32 ppm sowie 4,41 und 4,45 ppm (SOE-allyl) bzw. 4,42 und 4,44 sowie 4,46 und 4,61 ppm (SOE-Ph). Im Falle des SOE-allyl mit geringerer sterischer Hinderung während der Synthese wurden die beiden Enantiomerenpaare in nahezu identischer Menge erhalten: (A+B):(C+D)  $\approx$  0,5:0,5. Bei der Synthese von SOE-Ph kann hingegen ein signifikanter Einfluss der sterischen Hinderung der Phenylgruppe beobachtet werden. Folglich wird, wie am Verhältnis von (A+B):(C+D)  $\approx$  0,1 : 0,9 ersichtlich, ein Enantiomerenpaar bevorzugt gebildet.

Durch Umkristallisation in Isopropanol konnten von SOE-Ph Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Der Spiroorthoester SOE-Ph kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit (Abbildung 4-24), die der Struktur des Enantiomers D (Abbildung 4-22 b) entspricht. Die Packung in der kristallinen Phase zeigt die parallele Ausrichtung der SOE-Moleküle mit Abständen von 10 Å, was auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Molekülen hindeutet.



**Abbildung 4-24:** (a; oben) Asymmetrische Einheit der Kristallstrukturanalyse von SOE-Ph (ORTEP-Diagramm, die Schwingungsellipsoide beschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). (b; unten) Packungsdiagramm der SOE-Ph Moleküle in der kristallinen Phase.

#### 4.3.2 Entwicklung eines Dual-Cure Systems zur Copolymerisation des SOEs mit Thiol-En-Harzen

Um den während der photochemischen Aushärtung auftretenden Volumenschwund eines Thiol-En-Harzes aus Bisphenol-A Diallylether (BPA-diallyl) und dem trifunktionellen Thiol-Härter Pentaerythritol-tetrakis-(3-mercaptopropionat) (3 SH) zu reduzieren, sollte dieses mit dem Spiroorthoester SOE-allyl copolymerisiert werden (Abbildung 4-25 a). Hierzu wurden Harzformulierungen mit 0, 10, 20 und 30 Gew.-% SOE-Gehalt hergestellt, wobei die Menge des Härter 3 SH so eingestellt wurde, dass ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Alken- und Thiolgruppen vorlag (Tabelle 4-7).

**Tabelle 4-7:** Zusammensetzung der Thiol-En-Harzformulierungen und Sol:Gel-Verhältnis der ausgehärteten Netzwerke.

Bezeichnung	Zusammensetzung der Formulierung			Sol:Gel-Verhältnis (%:%)
	SOE-allyl (wt.-%)	BPA-diallyl (wt.-%)	Molares Verhältnis Alken-:Thiol-Gruppen	
SOE 0	0	100	1:1	1:99
SOE 10	10	90	1:1	6:94
SOE 20	20	80	1:1	4:96
SOE 30	30	70	1:1	3:97

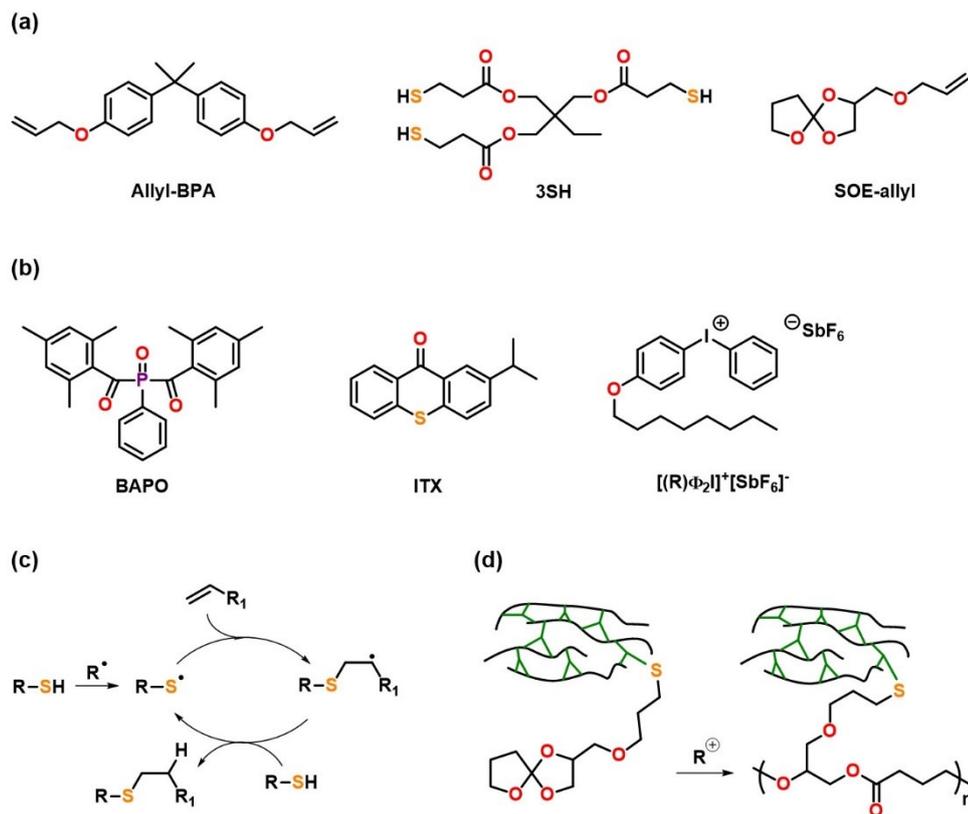
Die photochemische Vernetzung der Formulierungen erfolgte mittels einer *dual-cure*-Strategie, welche sowohl die Netzwerkbildung durch die radikalisch induzierte Thiol-En Klick-Reaktion von BPA-diallyl und 3 SH (Abbildung 4-25 c) als auch die kationische doppelte Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen (Abbildung 4-25 d) umfasst. Die vorhandene Alkengruppe ermöglicht die kovalente Einbindung des SOE-allyl in das Polymernetzwerk.

Den Formulierungen wurden zum Start der Thiol-En-Reaktion der radikalische Initiator Phenylphosphoryl-bis-(mesitylmethanon) BAPO (1 Gew.-%) und zum Start der kationischen Ringöffnungspolymerisation des SOE das Crivello-Salz (4-(Octyloxy)phenyl)(phenyl)iodoniumhexafluoroantimonat  $[(R)\Phi_2I]^+[SbF_6]^-$  (2 Gew.-%) zugesetzt (Abbildung 4-25 b). Außerdem wurde 1 Gew.-% des

Photosensibilisators 2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on ITX zugegeben, um die Aushärtung bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich (über 400 nm) zu ermöglichen.

Das Konzentrationsverhältnis der Initiatoren BAPO und  $[(R)\Phi_2I]^+[SbF_6]^-$  sowie des Photosensibilisators ITX wurde in Versuchen optimiert, um vergleichbare Reaktionsraten der Thiol-En-Reaktion und kationischen Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen zu gewährleisten.

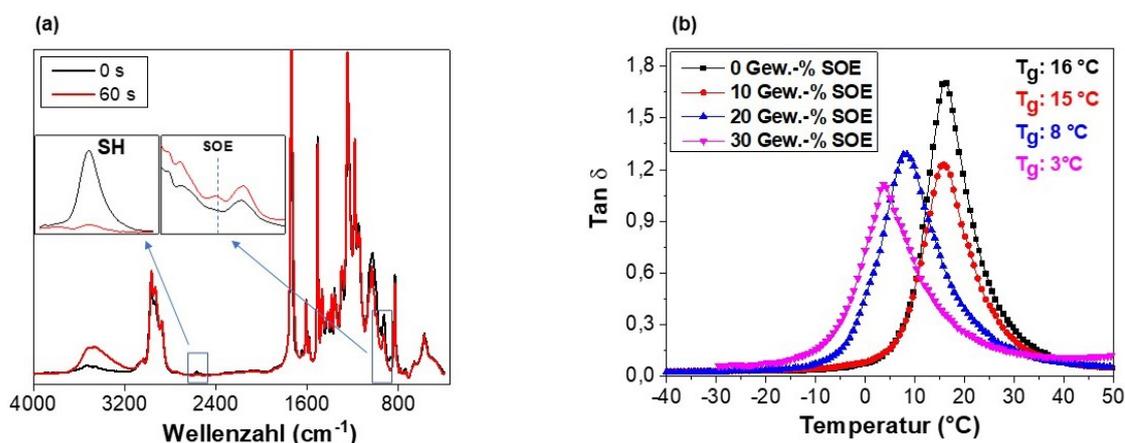
Zur Präparation der Prüfkörper wurden die Harzformulierungen in Silikonformen der gewünschten Geometrie eingefüllt und durch 60-sekündige Bestrahlung mit sichtbarem Licht einer Intensität von  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  ausgehärtet.



**Abbildung 4-25:** (a; oben) Chemische Struktur der verwendeten Monomere. (b; Mitte) Chemische Strukturen der Photoinitiatoren. (c; unten links) Mechanismus der radikalischen Thiol-En Klick-Reaktion. (d; unten rechts) Kationische doppelte Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen.

Die FT-IR Spektren der Formulierung mit 30 Gew.-% SOE-allyl vor der Bestrahlung und 60 s nach der Bestrahlung belegen die erfolgreiche *dual-cure*-Reaktion (Abbildung 4-26 a). Nach einer Reaktionszeit von 60 s sind keine Banden der S-H-Streckschwingung bei  $2255\text{ cm}^{-1}$  und der C-O-Streckschwingung (cyclische Ether der SOE-Gruppen) bei  $960\text{ cm}^{-1}$  mehr zu beobachten. Alle anderen Formulierungen zeigen ein analoges Verhalten. Es kann also argumentiert werden, dass die Polymernetzwerkbildung über die radikalische Thiol-En Klick-Reaktion und die kationische Ringöffnung der SOE-Gruppen nahezu simultan erfolgt. Die gravimetrische Sol:Gel-Analyse der ausgehärteten Polymernetzwerke in Chloroform belegt Gelfractionen größer 94%, was auf hohe Vernetzungsgrade hindeutet (Tabelle 4-7).

Zur thermomechanischen Charakterisierung der Polymernetzwerke wurden dynamisch-mechanische Analysen durchgeführt (Abbildung 4-26 b). Mit Zunahme des SOE-Gehalts nimmt die Glasübergangstemperatur der Polymernetzwerke von  $16\text{ °C}$  auf  $3\text{ °C}$  ab. Eine Erklärung hierfür sind die während der doppelten Ringöffnungspolymerisation gebildeten Polyester-co-Polyether-Ketten (Abbildung 4-25 d). Diese weisen im Vergleich zu den starren Thiol-En-Netzwerken erhöhte Flexibilität auf, weshalb die Glasübergangstemperatur sinkt.



**Abbildung 4-26:** (a; links) IR Spektren der Formulierung mit 30 Gew.-% SOE-allyl vor Belichtung und nach 60 s Belichtung. (b) Dynamisch-mechanische Analyse der ausgehärteten Thiol-En-Netzwerke.

### 4.3.3 Bestimmung der Volumenexpansion bei photochemischer Aushärtung

Die Quantifizierung des Volumenschrumpfs bzw. der Volumenexpansion erfolgte durch Vergleich der Dichten der Monomer-Formulierungen mit den Dichten der ausgehärteten Polymernetzwerke (Tabelle 4-8) und wurde nach Gleichung (4-6) berechnet. Zur Bestimmung der Dichte der flüssigen Monomer-Formulierungen wurde ein exakt definiertes Volumen der entsprechenden Formulierung in einem Pyknometer gewogen. Die Dichte der Polymernetzwerke wurde mit einer hydrostatischen Waage durch Wiegen einer Probe an Luft und unter Wasser nach dem Prinzip von Archimedes bestimmt. Während das reine Thiol-En-Harz einen Schrumpf von 3,07 Vol.-% zeigt, erfolgt die Aushärtung der Formulierungen mit 10 und 20 Gew.-% SOE mit leichten Expansionen von 0,18 und 0,34 Vol.-% (Tabelle 4-8). Für die Formulierung mit 30 Gew.-% SOE wurde eine Expansion von 1,70 Vol.-% beobachtet.

$$\Delta V = \frac{\rho(\text{polymer}) - \rho(\text{monomer})}{\rho(\text{polymer})} \quad (4-6)$$

**Tabelle 4-8:** Dichte der Monomer-Formulierungen und der ausgehärteten Polymere sowie berechnete Expansionsraten.

Formulierung	$\rho$ (Monomer) (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (Polymer) (g·cm <sup>-3</sup> )	Expansion (Vol.-%)
SOE 0	1,144	1,1918	-3,07
SOE 10	1,162	1,1592	0,18
SOE 20	1,162	1,1566	0,34
SOE 30	1,164	1,1378	1,70

#### 4.4 Präparation von *high-k* Dielektrika auf der Basis von Polyethern

In dieser nachfolgenden Studie sollte der zuvor synthetisierte Spiroorthoester SOE-allyl (Kapitel 4.3) als Additiv zur Reduktion des volumetrischen Schrumpfs während der Polymerisation von *high-k* Dielektrika auf der Basis von Polyethern eingesetzt werden. Dabei wurde insbesondere der Einfluss des SOE-Gehalts auf den Schrumpf bzw. die Expansion sowie die dielektrischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere untersucht. Abschließend wurden die entwickelten Formulierungen als Material für den 3D-Druck getestet.

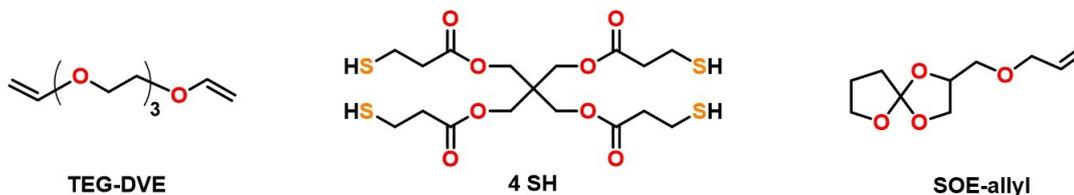
Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit den nachfolgend genannten KollegInnen des PCCL, dem Politecnico di Torino, der TU Graz, der Montanuniversität Leoben sowie der University Southampton und wurden bereits veröffentlicht:

**P. Marx**, A. Romano, I. Roppolo, A. Chemelli, I. Mühlbacher, W. Kern, S. Chaudhary, T. Andritsch, M. Sangermano, F. Wiesbrock: 3D-Printing of High- $\kappa$  Thiol-Ene Resins with Spiro-Orthoesters as Anti-Shrinkage Additive. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 304 (12), 1900515:1-1900515:10.

##### 4.4.1 Auswahl der Monomere und Präparation der Polymernetzwerke

Da Oligo(ethylenglykole) hohe Permittivitäten zeigen [124,125], wurde zur Präparation der *high-k* Dielektrika Tri(ethyleneglykol)-divinylether TEG-DVE als Oligomer gewählt, welches mittels photochemischer Thiol-En Klick-Reaktion mit dem tetrafunktionellen Thiol-Härter Trimethylolpropan-tris-(3-mercaptopropionat) 4 SH vernetzt wurde (Abbildung 4-27).

Zur Reduktion des Volumenschrumpfs während der Aushärtung wurde der Spiroorthoester SOE-allyl mit Mengenanteilen zwischen 0 und 50 Gew.-% zugegeben (Tabelle 4-9).



**Abbildung 4-27:** Chemische Struktur der verwendeten Monomere zur Präparation von *high-k* Dielektrika mittels Thiol-en Klick-Reaktion.

**Tabelle 4-9:** Zusammensetzung der Formulierungen zur Präparation der *high-k* Dielektrika.

Bezeichnung	Zusammensetzung der Formulierung		
	SOE-allyl (Gew.-%)	TGE-DVE (Gew.-%)	Molares Verhältnis Alken:-Thiol-Gruppen
SOE0	0	100	1:1
SOE10	10	90	1:1
SOE20	20	80	1:1
SOE30	30	70	1:1
SOE40	40	60	1:1
SOE50	50	50	1:1

Die Aushärtung der Formulierungen erfolgte durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich nach dem bereits zuvor beschriebenen *dual-cure*-Mechanismus (Kapitel 4.3.2, Abbildung 4-25 c und d). Um sowohl die Thiol-En Klick-Reaktion als auch die Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen zu starten, wurden der radikalische Initiator BAPO, der kationische Initiator  $[(R)\Phi_2I]^+[SbF_6]^-$  und der Photosensibilisator ITX im Verhältnis von 0,4:1:1 Gew.-% zugegeben (Abbildung 4-25 b).

Zusätzlich wurden zu allen Formulierungen zur Erhöhung der Topfzeit des Harzes 0,05 Gew.-% Methylrot als Stabilisator zugegeben. Der während der Aushärtung auftretende Schrumpf wurde aus den Dichten der Monomer-Formulierungen und der Polymernetzwerke nach Gleichung (4-6) berechnet. Das reine Thiol-En-Harz zeigt mit 6,85 Vol.-% einen für Thiol-en-Harze typischen Schrumpf [126] (Tabelle 4-10).

**Tabelle 4-10:** Dichte der Monomer-Formulierungen und der ausgehärteten Polymere sowie der berechnete Polymerisationsschrumpf.

Formulierung	$\rho$ (Monomer) (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (Polymer) (g·cm <sup>-3</sup> )	$\Delta V$ (Vol.-%)
SOE 0	1,1519	1,2366	-6,85
SOE 10	1,1532	1,2375	-6,81
SOE 20	1,1566	1,2355	-6,39
SOE 30	1,1605	1,2332	-5,89
SOE 40	1,1634	1,2320	-5,57
SOE 50	1,1686	1,2292	-4,93

Mit steigender Menge an SOE sinkt der Polymerisationsschrumpf. Die Formulierung mit einem SOE-Anteil von 50 Gew.-% zeigt mit 4,39 Vol.-% den geringsten volumetrischen Schrumpf, was einer Reduktion des Schrumpfs um 39% im Vergleich zum SOE-freien Harz entspricht.

#### 4.4.2 Kinetik der photochemischen Vernetzungsreaktion

Die photochemische Aushärtung erfolgte durch die radikalvermittelte Thiol-En-Reaktion zwischen den Doppelbindungen des TGE-DVE und den Allylgruppen des SOEs sowie den Thiolgruppen des Härterers 4 SH. Die Polymerisation der bicyklischen SOE-Gruppen erfolgt dagegen durch kationische Ringöffnung.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Thiol-En Klick-Reaktion wurden die Banden der Thiolgruppen (S-H-Streckschwingung bei 2569 cm<sup>-1</sup>) und Kohlenstoffdoppelbindungen (C=C-Streckschwingung bei 1630 cm<sup>-1</sup>) während der Aushärtung mittels FT-IR Spektroskopie verfolgt (Abbildung 4-28). Des Weiteren kann die Abnahme der Signale der Kohlenstoffdoppelbindungen bei 960 cm<sup>-1</sup> (C-H-Deformationsschwingung) und 825 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung) beobachtet werden.

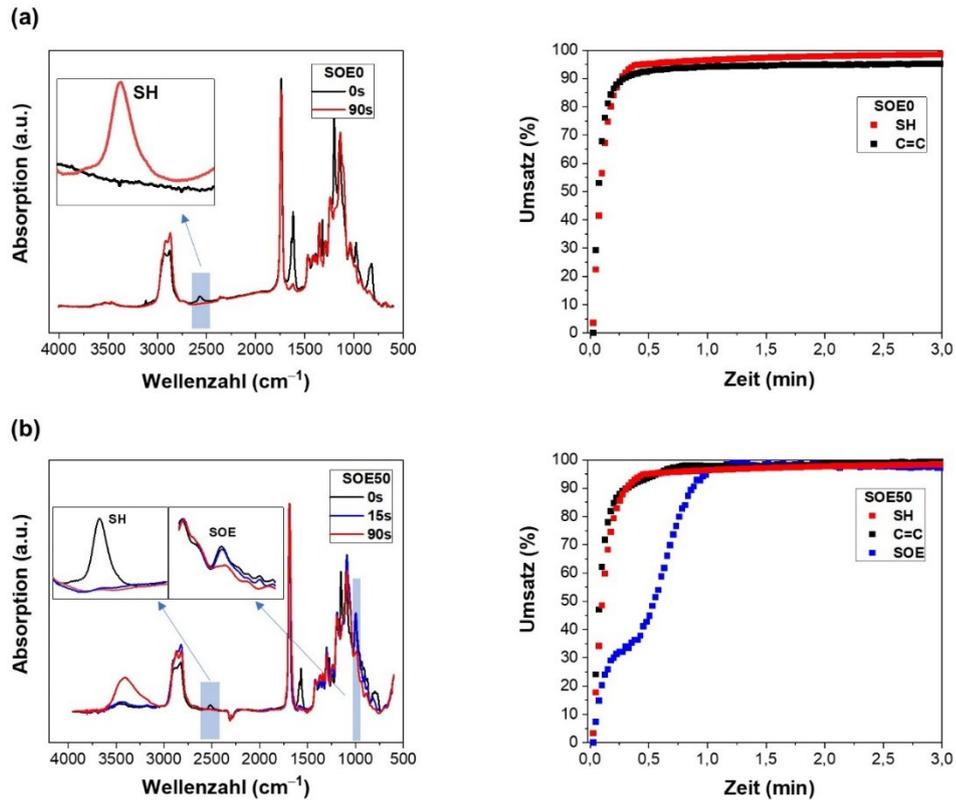
Gleichzeitig wurde die Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen am Signal der SOE-Gruppe bei 1050 cm<sup>-1</sup> verfolgt. Durch die Ringöffnung kann außerdem

eine Zunahme der Bande zwischen 3100 und 3700  $\text{cm}^{-1}$  (OH-Gruppen) beobachtet werden.

Wie in den Umsatzkurven zu erkennen ist, erfolgen die Thiol-En Klick-Reaktion und die Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen innerhalb eines Zeitraums von 60 s, was den *dual-cure*-Mechanismus bestätigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Thiol-En Klick-Reaktion ändert sich durch Zugabe des SOEs nicht, und es wird nach 15 s Belichtungszeit sowohl für das reine Thiol-En-Harz als auch die Formulierung mit 50 Gew.-% SOE ein Umsatz von ca. 95% erreicht. Der simultane Umsatz der Thiol- und Alkengruppen zeigt, dass vermutlich keine Nebenreaktionen wie z.B. die Homopolymerisation des TEG-DVEs auftreten.

Für die Ringöffnungsreaktion der SOE-Gruppen können hingegen zwei unterschiedliche Reaktivitäten der Netzwerkbildung unterschieden werden, einerseits zwischen 0 und 15 s und andererseits zwischen 30 und 60 s. Es wird angenommen, dass während der ersten 15 s eine kationische, doppelte Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen stattfindet (Abbildung 4-22 d). Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach 15 s kann durch die auftretende Gelierung des Thiol-En-Netzwerks (95% Umsatz nach 15 s) und der dadurch bedingten geringeren Mobilität der im Netzwerk gebundenen SOE-Gruppen erklärt werden.

Aufgrund der eingeschränkten Mobilität der SOE-Gruppen wird angenommen, dass es nach 15 s zur Terminierung der Ringöffnungspolymerisation kommt. Diese Vermutung wird durch die Zunahme des OH-Gruppen Signals zwischen 3100 und 3700  $\text{cm}^{-1}$  nach einer Reaktionszeit von 15 s belegt. Es wird angenommen, dass es zwischen 15 s und 60 s bevorzugt zur Abstraktion von Protonen und zur Ringöffnung der SOE-Gruppen unter Bildung von Hydroxygruppen kommt. Während der ersten Phase der Reaktion, in der bevorzugt die Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen stattfindet, kann folglich keine Zunahme der OH-Gruppen im IR Spektrum beobachtet werden.



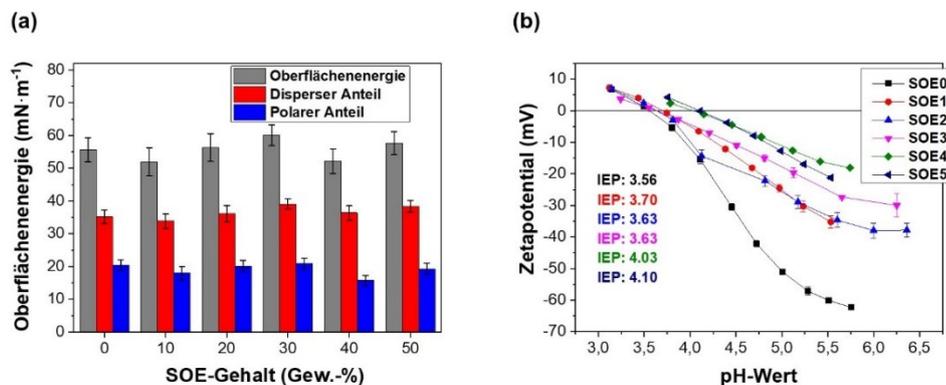
**Abbildung 4-28:** (a; oben) FT-IR Spektren des reinen Thiol-en Harzes vor und nach der Aushärtung sowie berechneter Umsatz der Thiol- und Alkengruppen. (b; unten) FT-IR Spektren der Formulierung SOE50 vor und nach der Aushärtung sowie berechneter Umsatz der Thiol-, Alken- und SOE-Gruppen.

#### 4.4.3 Oberflächenpolarität der Polymernetzwerke

Um den Einfluss der in den FT-IR Spektren der Polymere detektierten OH-Gruppen (Abbildung 4-28 b) auf die Oberflächenpolarität zu evaluieren, wurden die Oberflächenenergie und das Zeta-Potential der Materialien bestimmt (Abbildung 4-29).

Die Oberflächenenergie wurde mittels Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, Diiodmethan und Ethylenglykol nach der Methode von Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe bestimmt. Die Oberflächenenergien aller Materialien liegen im Bereich zwischen 52 und 60 mN·m<sup>-1</sup> und stimmen mit Literaturwerten für Thiol-En Harze überein [127].

Bemerkenswerterweise zeigen auch die deutlich sensitiveren Zeta-Potential-Messungen nur eine geringfügige Verschiebung des isoelektrischen Punkts. Die Zugabe von Spiroorthoestern hat also nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die Oberflächenpolarität der Polymernetzwerke.



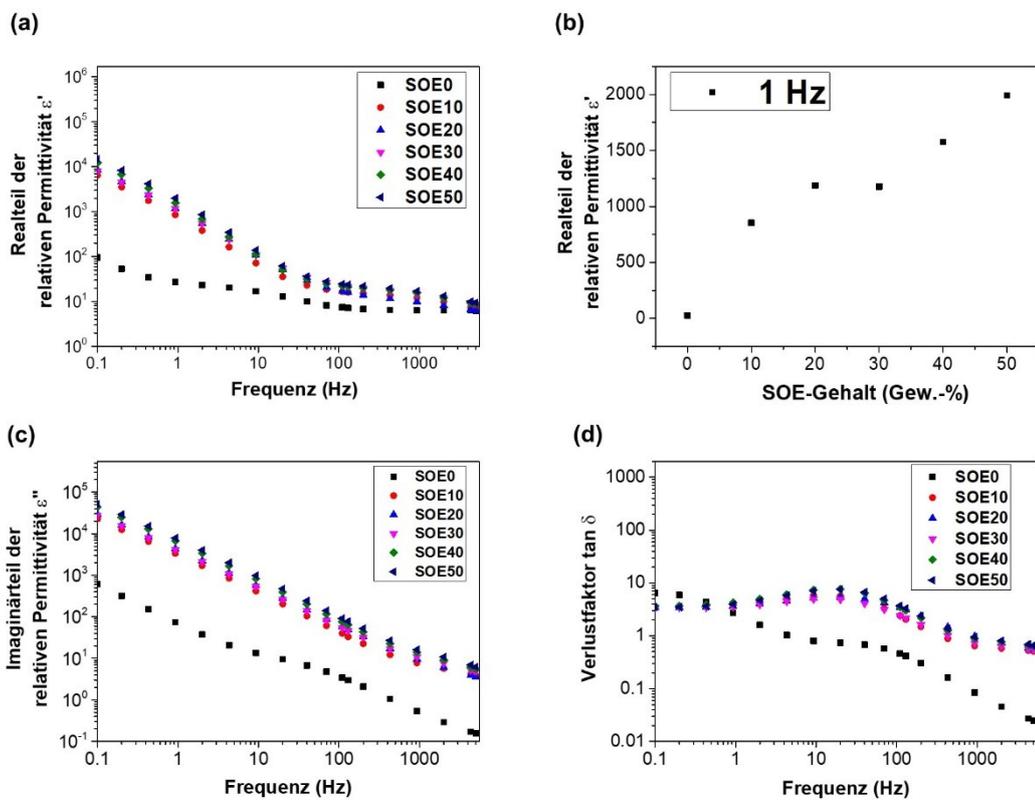
**Abbildung 4-29:** (a; links) Berechnete Oberflächenenergien der Polymernetzwerke. (b; rechts) Zeta-Potential der Polymernetzwerke.

#### 4.4.4 Dielektrische Charakterisierung der Polymernetzwerke

Die relative Permittivität aller Polymernetzwerke wurde an zuvor getrockneten Prüfkörpern bei Raumtemperatur im Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und 5 kHz gemessen (Abbildung 4-30). Der Realteil der Permittivität des reinen Thiol-En-Netzwerks steigt mit abnehmender Frequenz von 6 auf ca. 100 an. Diese für Polymere hohen Werte können durch die im Netzwerk enthaltenen Poly(ethylenglykol)-Ketten erklärt werden. Diese zeigen aufgrund der Rotation um die C-O-Bindungen eine erhöhte Polarisierbarkeit, die zu einer hohen Permittivität führt [124,125].

Die Polymernetzwerke mit einem SOE-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% zeigen im Vergleich zum reinen Thiol-En-Netzwerk deutlich höhere Permittivitäten. Dies gilt insbesondere für den niederfrequenten Bereich unterhalb von 40 Hz. In diesem Frequenzbereich steigt der Realteil der Permittivität signifikant: Bei 0,1 Hz werden beispielsweise Werte von bis zu  $10^4$  erreicht. Interessanterweise liegen die Werte der Permittivität im gleichen Bereich wie für Feststoffpolymerelektrolyte auf der Basis von Poly(ethylenoxid) [128,129].

Des Weiteren steigt der Realteil der Permittivität mit zunehmender Konzentration der SOEs im Netzwerk an (Abbildung 4-30 b). Dieser Trend ist im Frequenzbereich unterhalb 100 Hz am stärksten ausgeprägt und kann durch die Bildung flexibler Polyester-co-Polyether-Ketten während der Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen erklärt werden. Durch die zunehmende Flexibilität nimmt auch die Polarisierbarkeit und damit die Permittivität der Netzwerke zu. Diese Erklärung stimmt auch mit der Abnahme der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und des E-Moduls mit steigender SOE-Konzentration überein (Kapitel 4.4.5).



**Abbildung 4-30:** Permittivitäts-Messungen der ausgehärteten Polymernetzwerke: (a; oben links) Realteil der relativen Permittivität. (b; oben rechts) Realteil der relativen Permittivität bei 1 Hz in Abhängigkeit vom SOE-Gehalt. (c; unten links) Imaginärteil der relativen Permittivität. (d; unten rechts) Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

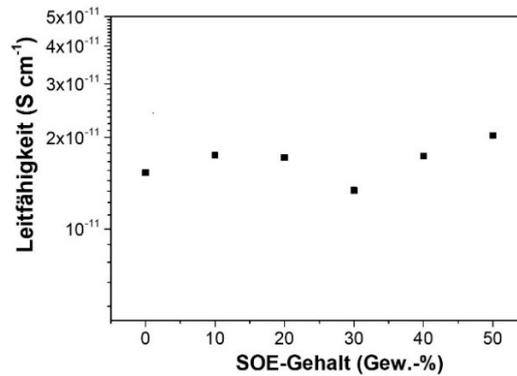
Der Imaginärteil  $\epsilon''$  der relativen Permittivität nimmt mit abnehmender Frequenz zu (Abbildung 4-30 c). In der doppelt logarithmischen Auftragung kann hierbei ein nahezu linearer Anstieg von  $\epsilon''$  mit sinkender Frequenz beobachtet werden. Dies

deutet auf freie Ladungsträger (z.B. Ionen des verwendeten Crivello-Salzes) und damit auf ein im Vergleich zu typischen Isolatoren relativ leitfähiges Material hin. Die  $\epsilon''$ -Werte der Copolymere auf SOE-Basis sind im Vergleich zu den reinen Thiol-En-Netzwerken um den Faktor 10 erhöht. Die Zunahme der Permittivität mit steigender SOE-Konzentration, die bereits für den Realteil beobachtet wurde, zeigt sich in ähnlicher Weise also auch für den Imaginärteil.

Für den Verlustfaktor  $\tan \delta$  des reinen Thiol-En-Netzwerks werden Werte zwischen 0,02 und 6,5 beobachtet, wobei der Verlustfaktor mit sinkender Frequenz ansteigt (Abbildung 4-30 d). Die Copolymere mit einem SOE-Gehalt zwischen 10 und 50 Gew.-% zeigen höhere Verlustfaktoren (0,5 bis 7,6) als das reine Thiol-En-Netzwerk. Bei einer Frequenz von ca. 20 Hz zeigt der Verlustfaktor zudem ein lokales Maximum.

Da dieses Maximum in den reinen Thiol-En Netzwerken nicht beobachtet werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass diese durch Relaxationsprozesse von Struktursegmenten verursacht werden, welche bei der Ringöffnung der SOE-Gruppen entstehen. Mögliche Kandidaten auf molekularer Ebene sind die Polyester-co-Polyether-Ketten und Hydroxygruppen. Die OH-Gruppen erleichtern die Aufnahme von Wasser, welches beispielweise nach Absorption in Epoxidharzen zu Relaxationsprozessen im Bereich von 1 bis 50 Hz führen kann.

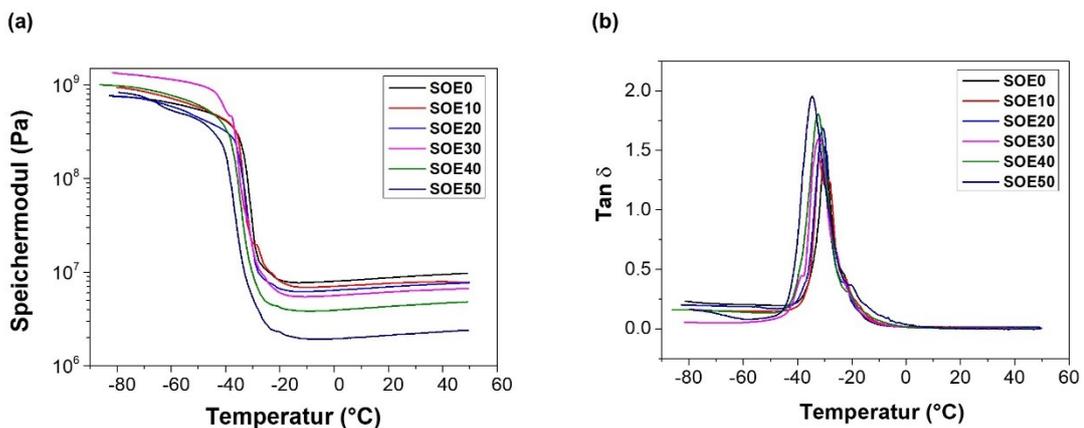
Da die Polymernetzwerke eine unerwartet hohe Permittivität zeigten, wurde zu deren weiteren Charakterisierung die elektrische Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 4-31). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur gemäß Norm ASTM D257 durchgeführt. Die gemittelten Leitfähigkeiten wurden anhand der letzten zehn Messpunkte berechnet, nachdem ein stabiler Stromfluss erreicht wurde. Alle Materialien zeigen eine ähnliche Leitfähigkeit im Bereich zwischen  $1,3 \cdot 10^{-11}$  bis  $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , die einige Größenordnungen höher liegt als für typische Isolatoren auf Polymerbasis ( $<10^{-16} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 4-31:** Elektrische Leitfähigkeit der Polymernetzwerke.

#### 4.4.5 Thermomechanische Charakterisierung der Polymernetzwerke

Die thermomechanischen Eigenschaften der Materialien wurden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Nanoindentations-Messungen charakterisiert. Aus den DMA-Messungen ist ersichtlich, dass der Speichermodul des ausgehärteten Thiol-En-Netzwerks durch die Zugabe der SOEs nur unwesentlich beeinflusst wird (Abbildung 4-32 a).



**Abbildung 4-32:** Dynamisch-mechanische Analyse der Polymernetzwerke: (a; links) Speichermodul. (b; rechts) Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

Die Kurven des Verlustfaktors zeigen einen symmetrischen Verlauf und deuten somit auf die Bildung weitgehend homogener Polymernetzwerke mit einem einzelnen Phasenübergang hin (Abbildung 4-32 b). Dabei kann mit steigender

SOE-Konzentration eine leichte Abnahme der Glasübergangstemperatur beobachtet werden (Tabelle 4-11). Während das reine Thiol-En-Netzwerk einen  $T_g$  von  $-30\text{ °C}$  aufweist, zeigt das Copolymer mit 50 Gew.-% SOE einen etwas niedrigeren  $T_g$  von  $-35\text{ °C}$ . Die Abnahme der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem SOE-Gehalt konnte durch DSC-Messungen bestätigt werden, wobei die  $T_g$ -Werte zwischen  $-33$  und  $-40\text{ °C}$  bestimmt wurden.

**Tabelle 4-11:** Glasübergangstemperatur der Polymernetzwerke laut DSC- und DMA-Messungen sowie  $\tan \delta$  und Halbwertsbreite (FWHM) laut DMA-Messungen.

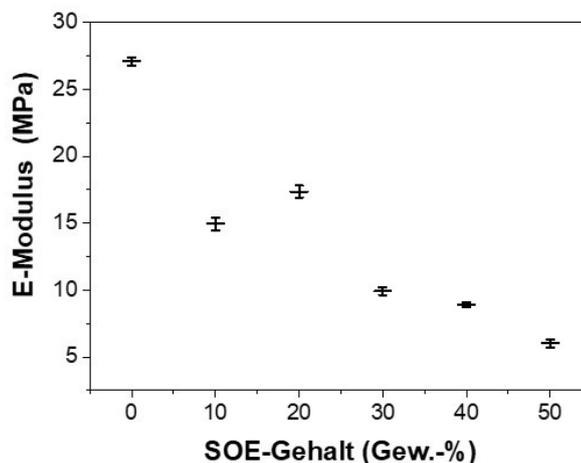
Formulierung	DSC	DMA		
	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C)	Tan $\delta$	FWHM
SOE 0	-33	-30	1,51	7,2
SOE 10	-33	-30	1,44	7,2
SOE 20	-35	-31	1,67	7,3
SOE 30	-34	-32	1,62	8,5
SOE 40	-37	-33	1,80	9,5
SOE 50	-40	-35	1,94	11

Die DMA-Messungen zeigen außerdem eine leichte Zunahme des  $\tan \delta$ -Werts sowie der Halbwertsbreite (FWHM) bei steigendem SOE-Gehalt der Netzwerke (Tabelle 4-11). Laut Literatur korreliert der  $\tan \delta$ -Wert mit der Netzwerkdichte, während die Halbwertsbreite FWHF mit der Homogenität eines Polymernetzwerks korreliert [130]. Folglich führt eine steigende SOE-Konzentration zu einer leichten Verringerung der Netzwerkdichte und Homogenität der Polymere. Dieser Trend ist bei hohen SOE-Konzentrationen stärker ausgeprägt.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass es sich bei dem verwendeten Spiroorthoester SOE-allyl um ein monofunktionelles Monomer handelt, während der ersetzte TEG-DVE ein bifunktionelles Monomer ist. Auch die beobachtbare geringfügige Abnahme des Speichermoduls im elastischen

Bereich für hohe SOE-Konzentrationen stimmt mit der angenommenen Abnahme der Vernetzungsdichte überein (Abbildung 4-32 a) [131].

Der E-Modul der Polymernetzwerke wurde durch Nanoindentations-Messungen bestimmt (Abbildung 4-33). Die Fehlerbalken zeigen dabei die doppelte Standardabweichung, was einem Konfidenzintervall von 95% entspricht. Mit zunehmendem SOE-Gehalt kann eine deutliche Abnahme des E-Moduls beobachtet werden. Die Verringerung der Steifigkeit stimmt gut mit den Ergebnissen der DMA- und DSC-Messungen überein, welche eine Abnahme der Glasübergangstemperatur und der Netzwerkdicke mit zunehmendem SOE-Gehalt zeigen.



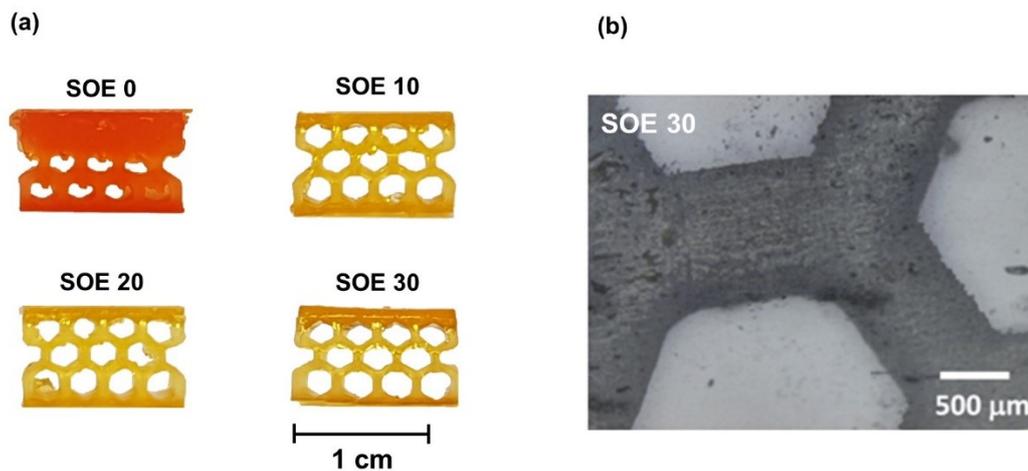
**Abbildung 4-33:** Mittels Nanoindentations-Messungen bestimmter E-Modul der Polymernetzwerke.

#### 4.4.6 3D-Druck der Harzformulierungen

Abschließend wurden die Thiol-En-Harzformulierungen als Materialien für den 3D-Druck mittels *digital light processing* DLP getestet. Als Strahlungsquelle diente dabei eine LED-Lampe mit einer Wellenlänge von 405 nm. Das reine Thiol-En-Harz zeigt während des Druckprozesses eine schnelle Gelierung, welche zu geringen Auflösungen führt. Im Gegensatz dazu zeigen Formulierungen mit SOE als Additiv eine bessere Druckbarkeit. Nach Optimierung der Druckparameter sowie der Zugabe von 0,05 Gew.-% Methylrot zur Verbesserung der Topfzeit der Formulierungen und zur Einstellung der Eindringtiefe des Lichts, konnten mit den

Formulierungen SOE 10, SOE 20 und SOE 30 hochaufgelöste Strukturen gedruckt werden (Abbildung 4-34 a).

Für die Probe SOE 30 wurden Auflösungen im Bereich von 50  $\mu\text{m}$  erzielt (Abbildung 4-34 b). Als Auflösung wurden dabei die Formabweichungen an den Rändern der Wabenstruktur zwischen den 3D-gedruckten Proben und den verwendeten CAD-Zeichnungen definiert. Das reine Thiol-En-Harz zeigt deutlich geringe Auflösungen zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$ . Die unterschiedliche Auflösung kann durch die erhöhte Topfzeit der Formulierungen und den geringeren volumetrischen Schrumpfung während der Härtungsreaktion nach Zugabe des Spiroorthoesters erklärt werden.



**Abbildung 4-34:** (a; links) 3D-Gedruckte Strukturen der Formulierungen SOE 0, SOE 10, SOE 20 und SOE 30. (b) Ausschnitt einer Lichtmikroskop-Aufnahme der 3D-gedruckten Struktur SOE 30.

#### 4.5 Dual-Curing von (Pseudo)-Polyamiden mit reduziertem Schrumpfung während der Aushärtung

Der synthetisierte Spiroorthoester (Kapitel 4.3) wurde zudem als Additiv zur Reduktion des volumetrischen Schrumpfs bei der Vernetzung von (Pseudo)-Polyamid-Kompositen eingesetzt. Dabei sollte insbesondere der Einfluss der Volumenänderung auf die dielektrischen Eigenschaften und die Wärmeleitfähigkeit der Polymernetzwerke untersucht werden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten entstanden in Zusammenarbeit mit Fabio Blaschke im Rahmen seiner Masterarbeit an der TU Graz und wurden bereits veröffentlicht:

F. Blaschke, **P. Marx**, F. Wiesbrock: Dual/Bi-Stage Curing of Nanocomposites from Renewable Resources upon Volumetric Expansion. *Proceedings* **2020**, 4, im Druck (8 Seiten).

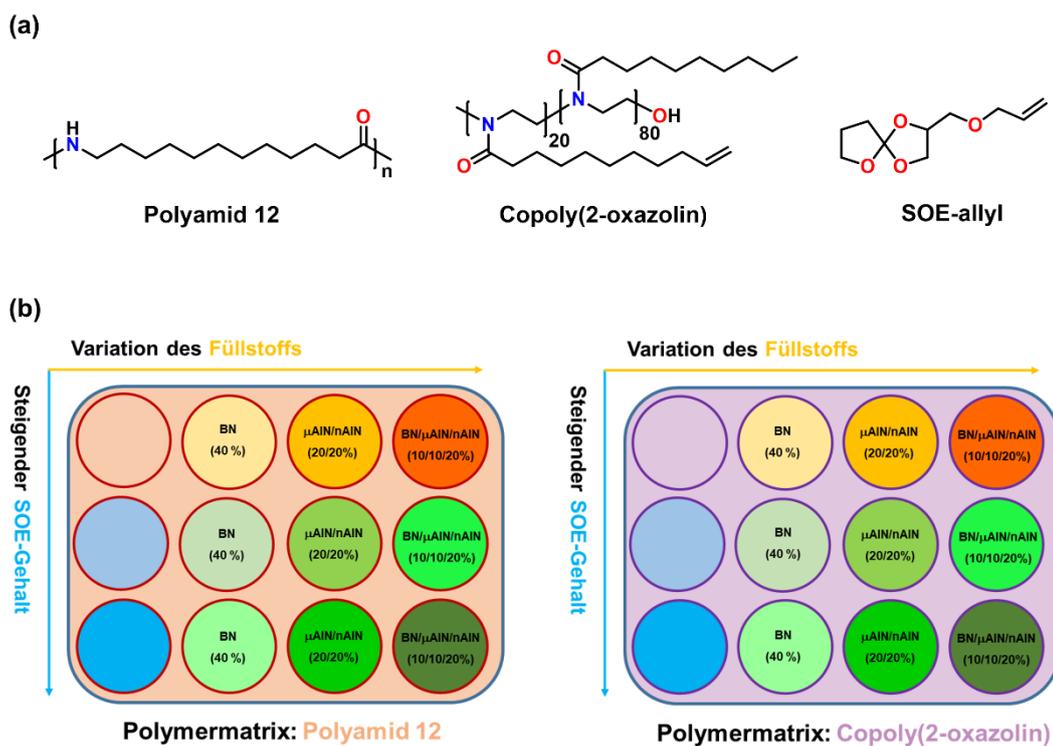
##### 4.5.1 Materialauswahl

Das Ziel dieser Arbeiten war es, die dielektrischen Eigenschaften und die Wärmeleitfähigkeit verschiedener (Pseudo)-Polyamid-Komposite mit reduziertem Schrumpfung während der Aushärtung zu untersuchen. Als Polymere wurden kommerziell erhältliches Polyamid 12 sowie ein selbst-synthetisiertes Copoly(2-oxazolin) gewählt (Abbildung 4-35 a). Letzteres wurde aus nachwachsenden Rohstoffen mittels mikrowellenunterstützter Synthese hergestellt (Kapitel 9.8) und kann aufgrund der Amidgruppen in der Seitenkette als Pseudo-Polyamid klassifiziert werden. Vorherige Studien zeigten bereits, dass Poly(2-oxazolin)e ähnliche dielektrische Eigenschaften wie klassische Polyamide aufweisen und somit interessante Alternativen auf Basis nachwachsender Rohstoffe darstellen [76].

Zur Reduktion des volumetrischen Schrumpfs während der Aushärtung wurden den verwendeten Polymeren Polyamid 12 und Poly(2-nonyl-2-oxazolin)-*stat*-Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) unterschiedliche Mengen von 0, 15 und 30 Gew.-% des Spiroorthoesters SOE-allyl zugesetzt.

Zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit wurden zusätzlich Komposite mit Aluminiumnitrid-Mikropartikeln ( $\mu$ -AlN), Aluminiumnitrid-Nanopartikeln (n-AlN), und Bornitrid-Submikropartikeln (BN) hergestellt. Die Füllstoffe wurden aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von  $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  für BN und  $150\text{-}220 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  für AlN ausgewählt. Der Füllstoffgehalt betrug insgesamt 40 Gew.-%, wobei verschiedene Füllstoffkombinationen gewählt wurden: BN mit 40 Gew.-%,  $\mu$ -AlN:n-AlN im Verhältnis von 20:20 Gew.-% und BN: $\mu$ -AlN:n-AlN im Verhältnis von 20:10:10 Gew.-%.

Durch den Einsatz drei unterschiedlicher SOE-Konzentrationen und vier unterschiedlicher Füllstoffarten, ergeben sich für die beiden verwendeten Polymere Polyamid 12 und das Copoly(2-oxazolin) Bibliotheken, die jeweils 12 Materialien umfassen (Abbildung 4-35 b).



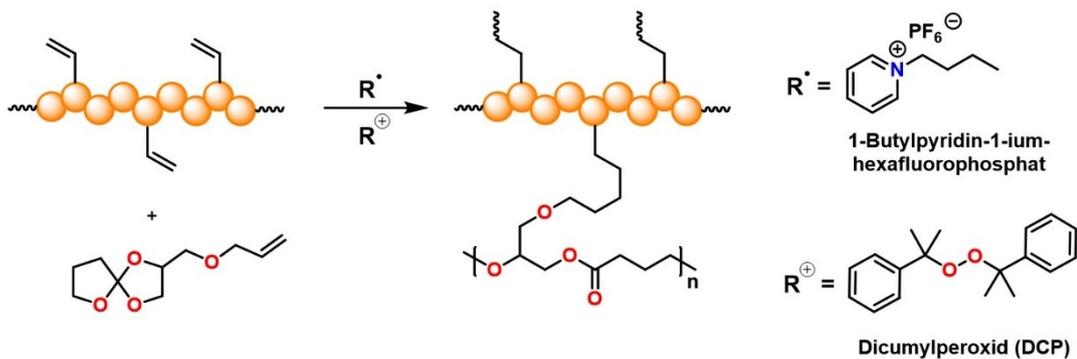
**Abbildung 4-35:** (a; oben) Chemische Strukturen der verwendeten Polymere und des Spiroorthoesters. (b; unten) Schematische Übersicht der Materialbibliothek der hergestellten Komposite auf Basis von (Pseudo)-Polyamiden.

Die Vernetzung der beiden Polymere erfolgte mittels einer thermisch initiierten *dual-cure*-Reaktion. Die Ketten des Copoly(2-oxazolin)s werden über die Kohlenstoffdoppelbindungen radikalisch miteinander vernetzt, wobei der Spiroorthoester über die Allylgruppe kovalent in das Polymernetzwerk eingebunden wird. Die Vernetzung des gesättigten Polyamid 12 kann, wie bereits in der Literatur beschrieben, ebenfalls radikalisch erfolgen [132].

Um optimale Vernetzungsgrade zu erzielen, wurde der radikalische Initiator Dicumylperoxid mit Konzentrationen von 5 mol.-% (bezogen auf die Anzahl an Kohlenstoffdoppelbindungen) im Falle des Copoly(2-oxazolin)s und 2 mol.-% im Falle des Polyamid 12 eingesetzt.

Die Ringöffnungspolymerisation des SOEs verläuft über einen kationischen Mechanismus, wobei 1-Butylpyridin-1-ium-hexafluorophosphat als Initiator diente.

Die Prüfkörper zur dielektrischen und physiochemischen Charakterisierung der Materialien wurden durch Plattenpressen der homogenisierten Polymer-Partikel-Mischungen bei 180 °C und einem Druck von 40 bar hergestellt.



**Abbildung 4-36:** Schematische Darstellung der *dual-cure*-Reaktion mit radikalischer Vernetzung der Polymere und kationischer Ringöffnungspolymerisation des SOEs.

#### 4.5.2 Wärmeleitfähigkeit der Polymernetzwerke

Die Temperaturleitfähigkeit der ungefüllten Polymere und Komposite wurde mittels *light-flash analysis* LFA-Messungen bei  $-20$ ,  $20$ ,  $40$ ,  $100$ ,  $140$ ,  $180$  und  $220$  °C bestimmt (Abbildung 4-37 und Abbildung 4-38). Für beide Polymerklassen können folgende Trends für die Temperaturleitfähigkeit beobachtet werden: Die Temperaturleitfähigkeit sinkt, wie für Polymere üblich, mit steigender Temperatur und nähert sich bei hohen Temperaturen einem konstanten Wert an.

Die Temperaturleitfähigkeit sinkt mit steigendem SOE-Gehalt in den Polymernetzwerken. Dies kann einerseits durch die höhere Wärmeleitfähigkeit von Polyamiden im Vergleich zu Polyestern und Polyethern (bei der Ringöffnungspolymerisation des SOEs entstehen Polyester-co-Polyether-Ketten) und andererseits durch die verringerte Dichte der Polymernetzwerke nach Zugabe des SOEs erklärt werden.

Die Temperaturleitfähigkeit der Polymernetzwerke steigt durch die Zugabe der Füllstoffe deutlich an. Vergleicht man die Komposite in Bezug auf die verschiedenen Füllstoffe ergibt sich folgender Trend für Temperaturleitfähigkeit:  $\mu\text{-AlN:n-AlN} < \text{BN}:\mu\text{-AlN:n-AlN} < \text{BN}$ . Dieser Trend spiegelt die Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Partikel perfekt wider. Folglich hängt die Wärmeleitfähigkeit der hergestellten Komposite nur von der intrinsischen Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Partikel ab, während die Größe der Partikel bzw. die Kombination von Partikeln unterschiedlicher Größenverteilung keine Rolle spielt.

Die Polymere und Komposite auf der Basis von Polyamid 12 zeigen im Vergleich zu den poly(2-oxazolin)-basierenden Materialien eine höhere Temperaturleitfähigkeit, wobei der Unterschied mit steigender Temperatur geringer wird und im hohen Temperaturbereich für beide Polymerklassen ähnliche Werte beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen von  $180$  und  $220$  °C kann für einige Poly(2-oxazolin)-Komposite (mit BN und  $\mu\text{-AlN:n-AlN}$ ) sogar eine geringfügig höhere Temperaturleitfähigkeit als für die entsprechenden Polyamid 12-Komposite beobachtet werden.

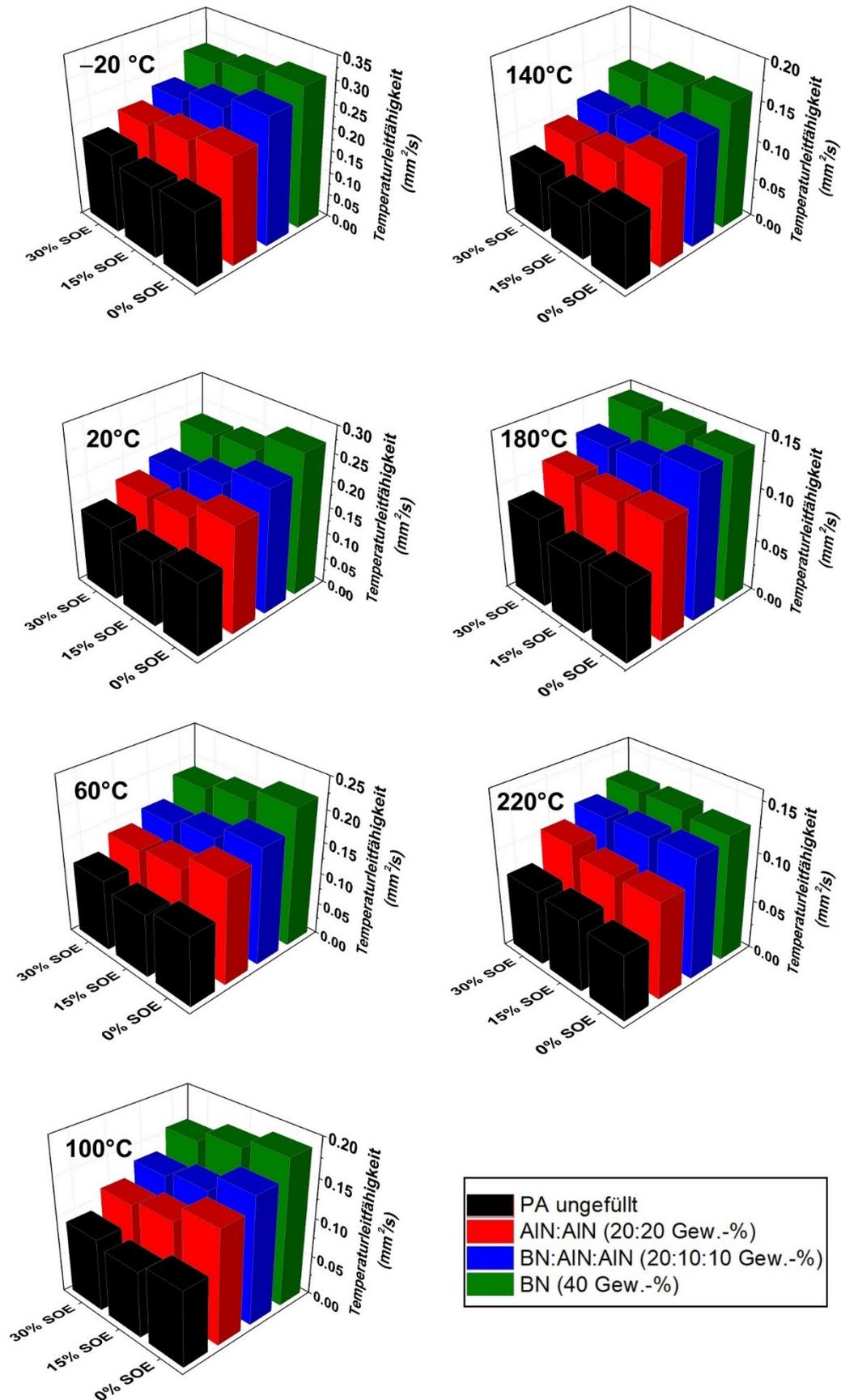


Abbildung 4-37: Temperaturleitfähigkeit der Polyamid 12-Netzwerke bei -20, 20, 40, 100, 140, 180 und 220 °C.

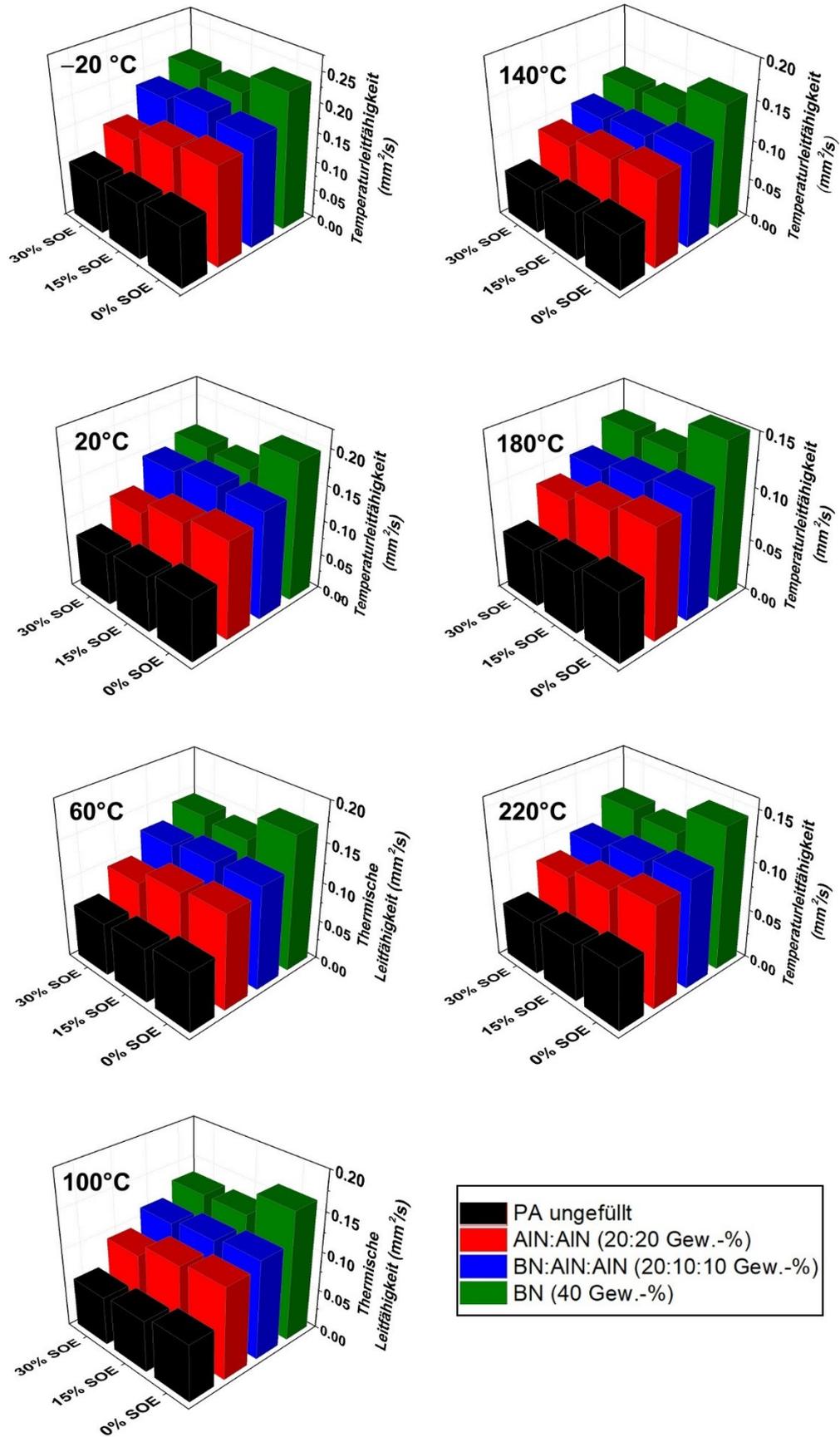
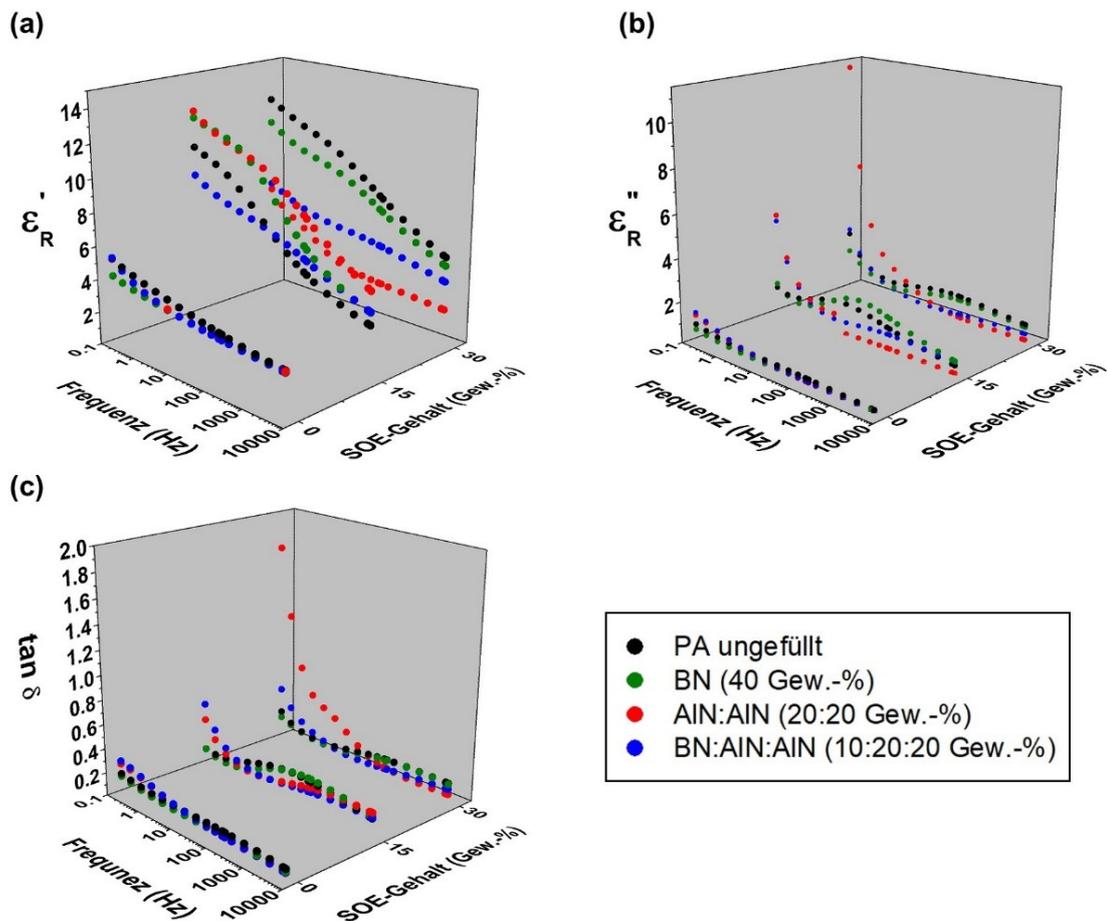


Abbildung 4-38: Temperaturleitfähigkeit der Copoly(2-oxazolin)-Netzwerke bei  $-20$ ,  $20$ ,  $40$ ,  $100$ ,  $140$ ,  $180$  und  $220^\circ\text{C}$ .

## 4.5.3 Dielektrische Charakterisierung der Polymernetzwerke

Zur Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften wurde die relative Permittivität aller Materialien bei Raumtemperatur in einem Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 5 kHz gemessen. Der Realteil und der Imaginärteil der relativen Permittivität sowie der Verlustfaktor der Materialien auf Basis von Polyamid 12 sind in Abbildung 4-39 gezeigt.



**Abbildung 4-39:** Permittivitäts-Messungen des ungefüllten Polyamid 12-Netzwerks und der Komposite. (a; oben links) Realteil der relativen Permittivität. (b; oben rechts) Imaginärteil der relativen Permittivität. (c; unten) Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

Der Realteil der Permittivität nimmt mit sinkender Frequenz zu. Für die Materialien ohne SOE liegt der Realteil der Permittivität zwischen 3 und 5, wobei das ungefüllte Polyamid 12-Netzwerk und die Komposite ähnliche Werte zeigen.

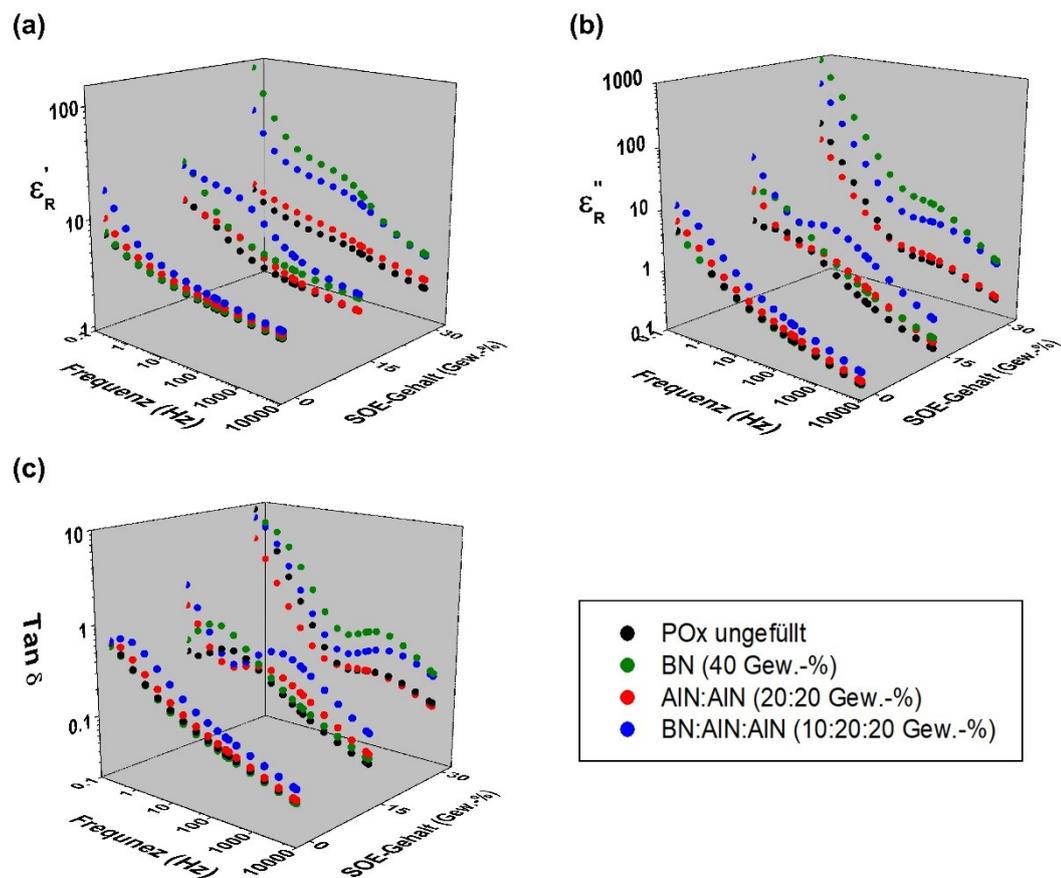
Im Gegensatz dazu werden für die Polymernetzwerke mit einem SOE-Gehalt von 15 und 30 Gew.-% deutlich höhere Werte beobachtet. Der Anstieg des Realteils der Permittivität bei Zugabe des SOEs ist im niederfrequenten Bereich besonders stark ausgeprägt, wobei Werte bis zu 13 (für den  $\mu$ -AlN:n-AlN-Komposit) erreicht werden. Auch für den Imaginärteil der Permittivität wird ein Anstieg bei niedrigen Frequenzen nach Zugabe von 15 und 30 Gew.-% SOE beobachtet. Für die Komposite, die AlN als Füllstoff enthalten, ist dieser Anstieg im Vergleich zum ungefüllten Polyamid 12 und dem BN-Komposit stärker ausgeprägt.

Eine mögliche Erklärung für den Anstieg des Realteils und des Imaginärteils der Permittivität im niederfrequenten Bereich nach Zugabe des SOEs ist die auftretende Volumenexpansion, die zu einer Änderung des freien Volumens der Polymernetzwerke führt. Dadurch ändern sich auch die Schichtabstände der Wechselwirkungszonen zwischen Partikel und Polymermatrix (Kapitel 3.5.2, Tanaka Modell) und damit die Polarisierbarkeit der Grenzflächenregion.

Außerdem entstehen während der Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen Polyester-co-Polyether-Segmente, und es kann durch Phasenseparation mit den Polyamid-Segmenten zur Bildung weiterer Grenzflächen kommen. Für diese Erklärung spricht auch, dass die eben beschriebenen Effekte vor allem bei Frequenzen unterhalb von 100 Hz auftreten und damit im typischen Bereich der Grenzflächenpolarisation ( $10^{-5}$  bis  $10^2$  Hz) liegen [73].

Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Materialien ist über einen weiten Frequenzbereich nahezu konstant und steigt nur bei niedrigen Frequenzen leicht an. Auch durch Zugabe des SOEs steigt der Verlustfaktor im Vergleich zu den ungefüllten Polymernetzwerken an, was durch die oben beschriebene zunehmende Grenzflächenpolarisation erklärt werden kann. Bei einer Frequenz von ca. 50 Hz (industrieller Standard) ist der Verlustfaktor aller Komposite gleich hoch oder niedriger als für das ungefüllte Polyamid 12-Netzwerk. In den SOE-freien Kompositen sind für den Verlustfaktor Werte von 0,07 zu beobachten. Die Zugabe der Füllstoffe senkt also den Verlustfaktor leicht und wirkt sich somit positiv auf die Isolationseigenschaften des Materials aus.

Die Ergebnisse der Permittivitätsmessungen an den copoly(2-oxazolin)-basierenden Polymernetzwerken sind in Abbildung 4-40 gezeigt. Der Realteil der Permittivität nimmt mit sinkender Frequenz und steigendem SOE-Gehalt zu. Der Anstieg nach Zugabe des SOEs ist im Vergleich zu den Materialien auf Basis von Polyamid 12 jedoch geringer. Dies ist vermutlich auf eine unterschiedliche Phasenseparation der Polyamid- und Polyester-co-Polyether-Segmente zurückzuführen, welche die Polarisierbarkeit der Netzwerke beeinflusst.



**Abbildung 4-40:** Permittivitätsmessungen des ungefüllten Copoly(2-oxazolin)-Netzwerks und der Komposite. (a; oben links) Realteil der relativen Permittivität. (b; oben rechts) Imaginärteil der relativen Permittivität. (c; unten) Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

Der Realteil der Permittivität des ungefüllten Polymers und des Komposits mit  $\mu$ -AlN:n-AlN (20:20 Gew.-%) als Füllstoff ist über den gesamten Frequenzbereich vergleichbar, wobei die Zugabe von 15 und 30 Gew.-% SOE nur einen geringen

Einfluss hat. Im Gegensatz dazu steigt der Realteil der Permittivität bei einem SOE-Gehalt von 30 Gew.-% für die Komposite, die BN als Füllstoff enthalten, stark an. Bei niedrigen Frequenzen werden Werte von über 100 (40 Gew.-% BN bei 0,1 Hz) bzw. 50 (20:10:10 Gew.-% BN:μ-AIN:n-AIN) erreicht.

Auch der Imaginärteil der Permittivität steigt mit sinkender Frequenz an. Für die Polymernetzwerke mit einem SOE-Gehalt von 30 Gew.-% steigt der Imaginärteil der Permittivität im niederfrequenten Bereich sehr stark an. Wie bereits für den Realteil beobachtet, ist der Anstieg für die beiden Komposite, die BN als Füllstoff enthalten, besonders stark ausgeprägt. Im Gegensatz dazu zeigen die Polymernetzwerke mit 0 und 15 Gew.-% SOE-Gehalt über den gesamten Frequenzbereich vergleichbare Werte des Imaginärteils der Permittivität.

Die für den Imaginärteil der Permittivität beobachteten Trends spiegeln sich auch im Verlustfaktor der Materialien wider. Die SOE-freien Polymernetzwerke und die Polymere mit 15 Gew.-% SOE-Gehalt zeigen vergleichbare Verlustfaktoren. Bei Zugabe von 30 Gew.-% SOE steigt der Verlustfaktor im niederfrequenten Bereich drastisch an. Der Anstieg des Verlustfaktors bei niedrigen Frequenzen ist für die Komposite, die BN als Füllstoff enthalten, am stärksten ausgeprägt.

Zusammenfassend führen also die Zugabe von 30 Gew.-% SOE und die Zugabe von BN als Füllstoff (BN:μ-AIN:n-AIN = 20:10:10 Gew.-% oder BN = 40 Gew.-%) zu einer Zunahme der Grenzflächenpolarisation und damit zu einem Anstieg der Permittivität sowie des Verlustfaktors.

Zum Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der Polyamid 12- und copoly(2-oxazolin)-basierenden Polymernetzwerke wurden die Verlustfaktoren  $\tan \delta$  bei einer Frequenz von 40 Hz betrachtet (Tabelle 4-12 und Tabelle 4-13). Die ungefüllten Polymernetzwerke beider Polymerklassen zeigen einen nahezu identischen Verlustfaktor. Das aus erneuerbaren Rohstoffen synthetisierte Copoly(2-oxazolin) kann daher als „grüne“ Alternative zu dem aus fossilen Rohstoffen hergestellten Polyamid 12 angesehen werden.

Die Zugabe von 15 Gew.-% SOE führt bei beiden Polymerklassen zu einem Anstieg des Verlustfaktors, wobei dieser für die copoly(2-oxazolin)-basierenden Materialien (ohne BN als Füllstoff) weniger stark ausgeprägt ist als für die

Materialien auf der Basis von Polyamid 12. Bei Zugabe von 30 Gew.-% steigt der Verlustfaktor der Polyamid 12-Netzwerke dagegen weniger stark an.

**Tabelle 4-12:** Dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  des ungefüllten Copoly(2-oxazolin)-Netzwerks und der Komposite bei einer Frequenz von 40 Hz.

SOE (Gew.-%)	Ungefüllt $\tan \delta$	BN 40 gew.-% $\tan \delta$	n-AIN:m-AIN 20:20 Gew.-% $\tan \delta$	BN:n-AIN:m-AIN 20:10:10 Gew.-% $\tan \delta$
0	0,10	0,09	0,11	0,16
15	0,16	0,18	0,25	0,46
30	0,17	0,44	0,18	0,26

**Tabelle 4-13:** Dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  des ungefüllten Polyamid 12-Netzwerks und der Komposite bei einer Frequenz von 40 Hz.

SOE (Gew.-%)	Ungefüllt $\tan \delta$	BN 40 gew.-% $\tan \delta$	n-AIN:m-AIN 20:20 Gew.-% $\tan \delta$	BN:n-AIN:m-AIN 20:10:10 Gew.-% $\tan \delta$
0	0,10	0,07	0,07	0,07
15	0,24	0,24	0,15	0,12
30	0,14	0,13	0,13	0,06

Zusammenfassend zeigen also die Polymernetzwerke ohne SOE die niedrigsten Verlustfaktoren und damit besten dielektrischen Eigenschaften. Das ungefüllte Copoly(2-oxazolin) sowie die Komposite mit BN und  $\mu$ -AIN:n-AIN als Füllstoff zeigen vergleichbare  $\tan \delta$ -Werte wie die entsprechenden Materialien auf Basis von Polyamid 12. Im Vergleich aller Materialien zeigen die Polyamid 12-Komposite mit 20:20 Gew.-%  $\mu$ -AIN:n-AIN als Füllstoff die niedrigsten Verlustfaktoren (auch bei SOE-Zugabe).

## 4.5.4 Quantifizierung der Volumenexpansion

Um den Einfluss des SOE-Gehalts auf die während der Vernetzung auftretende Volumenänderung zu bestimmen, wurden die Masse und die Abmessungen der ausgehärteten Materialien exakt bestimmt. Die Länge, Breite und Höhe der Prüfkörper wurden mit einem Messschieber an acht verschiedenen Punkten gemessen und das entsprechende Volumen aus den Mittelwerten berechnet. Die Dichte  $\rho$  der Materialien wurde als Quotient aus Masse und Volumen der Prüfkörper berechnet (Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15).

**Tabelle 4-14:** Dichte und berechnete relative Expansion der Copoly(2-oxazolin)e.

SOE	Ungefüllt	BN 40 Gew.-%	$\mu$ -AIN:n-AIN 20:20 Gew.-%	BN: $\mu$ -AIN:n-AIN 20:10:10 Gew.-%
(Gew.-%)	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )
0	1,05	1,23	1,29	1,29
15	1,04	1,21	1,24	1,23
30	1,01	1,17	1,19	1,19
(Gew.-%)	$\Delta V_{rel}$ (%)	$\Delta V_{rel}$ (%)	$\Delta V_{rel}$ (%)	$\Delta V_{rel}$ (%)
0	-	-	-	-
15	1,54	1,39	3,70	4,97
30	4,39	4,84	7,69	7,50

**Tabelle 4-15:** Dichte und berechnete relative Expansion der Polyamid 12-Proben.

SOE	Ungefüllt	BN 40 Gew.-%	$\mu$ -AIN:n-AIN 20:20 Gew.-%	BN: $\mu$ -AIN:n-AIN 20:10:10 Gew.-%
(Gew.-%)	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )
0	1,02	1,21	1,26	1,28
15	1,01	1,20	1,25	1,27
30	0,99	1,19	1,24	1,26
(Gew.-%)	$\Delta V_{rel}$ (%)	$\Delta V_{rel}$ (%)	$\Delta V_{rel}$ (%)	$\Delta V_{rel}$ (%)
0	-	-	-	-
15	0,98	0,84	0,46	0,84
30	2,48	1,41	1,92	1,60

Da die Dichte der pulverförmigen Monomer-Mischungen mit einer hydrostatischen Waage nicht genau ermittelt werden konnte, wurde die relative Expansion  $\Delta V_{\text{rel}}$  aus den Dichten der ausgehärteten Polymere berechnet (Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15). Dabei wurde die Expansion  $\Delta V_{\text{rel}}$  aus den Dichten der Polymere mit 15 und 30 Gew.-% SOE, relativ zur Dichte des Polymers ohne SOE berechnet. Für die copoly(2-oxazolin)-basierenden Materialien wird bei einem SOE-Gehalt von 15 Gew.-% eine relative Expansion zwischen 1,39 und 4,97% bzw. bei einem SOE-Gehalt von 30 Gew.-% eine relative Expansion zwischen 4,39 und 7,96% beobachtet. Die Polyamid 12-Materialien zeigen bei einem SOE-Gehalt von 15 Gew.-% eine relative Expansion kleiner als 1% bzw. bei einem SOE-Gehalt von 30 Gew.-% relative Expansion zwischen 1,41 und 2,48%.

Insgesamt zeigen die Copoly(2-oxazolin)-Komposite im Vergleich zu den Polyamid 12-Kompositen höhere relative Expansionen. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die sterische Hinderung der hydrophoben Nonyl- und Decenyl-Seitenketten in den Copoly(2-oxazolin)-Netzwerken sein. Im Vergleich zu den Polyamid 12-Netzwerken könnte diese sterische Hinderung die Phasenseparation der Polyamid- und Polyester-co-Polyether-Segmente (die durch Ringöffnungs-polymerisation der SOE-Gruppen entstanden sind) und somit das freie Volumen der Polymernetzwerke beeinflussen.

## 5 Zusammenfassung

Eine große Herausforderung beim Design von Polymernetzwerken als Dielektrika ist der auftretende volumetrische Schrumpf während der Härtingsreaktion, welcher zu mechanischen Spannungen, Mikrorissen, Hohlräumen sowie Delamination und somit zur Verschlechterung der Isolationsfähigkeit führt. Die Reduktion des volumetrischen Schrumpfs ist deshalb für die Herstellung fehlerfreier Materialien für die nächste Generation von Dielektrika von zentraler Bedeutung. Weiters ist bei polymerbasierenden Dielektrika vor dem Hintergrund stetig erhöhter Leistungsdichten in der Mikroelektronik und Hochspannungstechnologie auch den erhöhten Betriebstemperaturen Rechnung zu tragen, sodass zunehmend gesteigerte Anforderungen an die Wärmestabilität und Wärmeleitfähigkeit der Dielektrika gestellt werden.

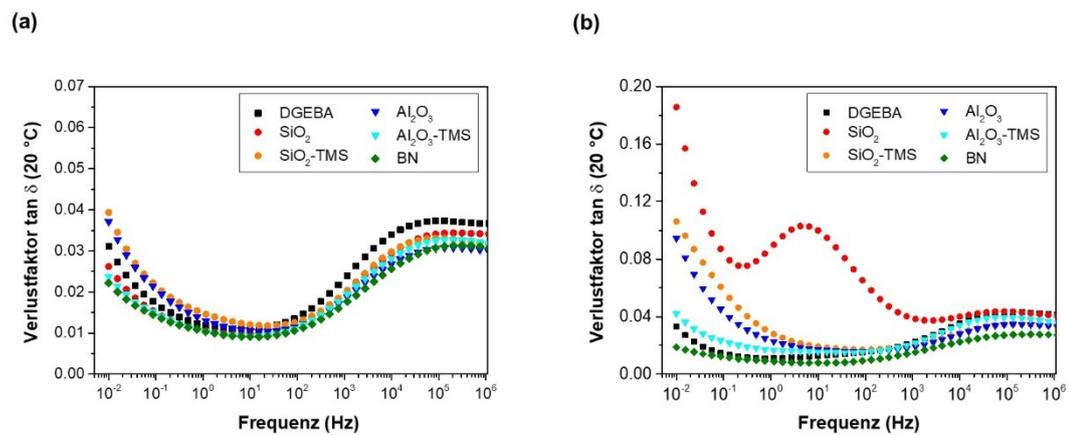
Das Hauptziel der vorliegenden Dissertation war daher die Entwicklung neuer Harze und Komposite, die mit reduziertem Schrumpf bzw. einer Volumenexpansion aushärten. Ein weiteres Ziel war es, Nanokomposite (sogenannte Nanodielektrika) mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften und erhöhter Wärmeleitfähigkeit herzustellen.

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation wurden die dielektrischen Eigenschaften von Epoxid-Aminharz-Nanokompositen untersucht. Als Harz wurde ein System aus Bisphenol A Diglycidylether DGEBA und 1-(2-Aminoethylamino)-2-propanol AEAP verwendet. Als Füllstoffe wurden kommerziell erhältliche Nanopartikel mit einem unterschiedlichen Gehalt an Hydroxygruppen auf der Oberfläche eingesetzt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und BN. Die  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel wurden durch die Reaktion mit Hexamethyldisilazan zusätzlich mit Trimethylsilyl-Gruppen modifiziert.

Bezüglich des Gehalts an OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche und der Menge an adsorbiertem Wasser lassen sich die Nanopartikel folgendermaßen einteilen:  $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-TMS} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS} > \text{BN}$ . Während die Härtungskinetik durch die Zugabe der Nanopartikel nicht beeinflusst wird, bilden die Nanopartikel mit hohem Gehalt an OH-Gruppen ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in der Polymermatrix Aggregate

im Mikrometerbereich. Im Gegensatz dazu zeigen die SiO<sub>2</sub>-TMS-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS- und BN-Partikel eine deutlich homogenere Verteilung in der Harzmatrix.

Zur Präparation der Nanokomposite wurden 5 Gew.-% des jeweiligen Füllstoffs zugegeben. Getrocknete Komposite zeigen über den gesamten Frequenz- und Temperaturbereich niedrige Verlustfaktoren ( $\tan \delta < 0,04$ ) und somit gute Isolationseigenschaften (Abbildung 5-1 a). Bei erhöhten Temperaturen und niedrigen Frequenzen nimmt die Grenzflächenpolarisation zu. Die  $\beta$ -Relaxation wird hingegen durch Temperaturerhöhung nicht signifikant beeinflusst.



**Abbildung 5-1:** Dielektrischer Verlustfaktor des ungefüllten Polymernetzwerks und der Nanokomposite bei 20 °C. (a; links) Getrocknete Proben. (b; rechts) Unter Umgebungsbedingungen gelagerte Proben.

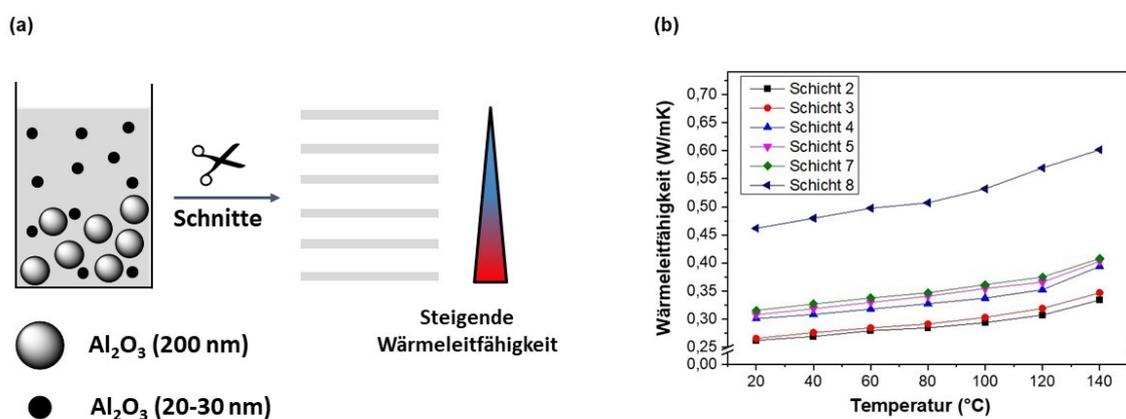
Nach Absorption von Wasser unter Umgebungsbedingungen nimmt die Grenzflächenpolarisation stark zu, wodurch die Verlustfaktoren erhöht und damit die Isolationseigenschaften verschlechtert werden (Abbildung 5-1 b). Dieser Effekt konnte direkt mit dem Gehalt an OH-Gruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel korreliert werden. Die Quantifizierung der Wasseraufnahme ergab, dass das ungefüllte Harz und die Nanokomposite ähnliche Wassermengen im Bereich von 1 Gew.-% aufnehmen. Die dielektrischen Eigenschaften hängen also nicht nur von der Menge des absorbierten Wassers ab, sondern werden vor allem durch die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche der Nanopartikel, adsorbiertem Wasser und der Polymermatrix bestimmt. Wenn das adsorbierte Wasser dabei mit OH-Gruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel

wechselwirken kann, führt dies zu einer erhöhten Grenzflächenpolarisation und zu verringerten Isolationseigenschaften.

Zusammenfassend zeigen also die Komposite, die Nanopartikel mit unpolaren Oberflächen ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TMS}$  und BN) enthalten unter Umgebungsbedingungen deutlich bessere Isolationseigenschaften als die Komposite, die Nanopartikel mit hohem OH-Gruppen-Gehalt ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ ) enthalten.

Ziel einer weiteren Studie im Rahmen dieser Dissertation war die Untersuchung der Wärmeleitung in inhomogenen Gradienten-Kompositen. In diesem Zusammenhang sollte die Vermutung überprüft werden, dass anorganische Mikropartikel, die zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in polymerbasierende Komposite eingearbeitet werden, während der Aushärtung der Polymermatrix absinken können, sodass der Füllstoffgehalt über die Höhe eines Probekörpers einen graduellen Verlauf aufweist (Abbildung 5-2).

Zur Präparation der Gradienten-Komposite wurden einem Epoxid-Aminharz aus DGEBA und Diethylentriamin DETA jeweils 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikropartikel zugegeben. Der ausgehärtete Gradienten-Komposit wurde in acht dünne Schichten geschnitten, deren jeweilige Temperaturleitfähigkeit mittels *light-flash analysis* LFA-Messungen bestimmt wurde. Die Wärmeleitfähigkeit entlang der Höhe des Gradienten-Komposits variierte zwischen  $0,25$  und  $0,45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (Abbildung 5-2).



**Abbildung 5-2:** (a; links) Schematische Darstellung eines Gradienten-Komposits. (b; rechts) Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits (Schicht 2 entspricht der obersten Schicht, Schicht 8 entspricht der untersten Schicht).

GHFM-Messungen einer ungeschnittenen Probe ergaben eine „gemittelte“ Wärmeleitfähigkeit von lediglich  $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Mittels GHFM-Messungen konnte also nur die niedrigste im Material auftretende Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden, weshalb die Messmethode zu Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit inhomogener Komposite nur bedingt geeignet ist.

Um die Wärmeableitung in inhomogenen Gradienten-Kompositen detailliert zu untersuchen, wurde ein Simulationsmodell basierend auf einem Multilagen-Aufbau aus Silizium- und Kupferschichten mit einer Ummantelung des Epoxid-Gradienten-Komposits entwickelt. Die Simulationen bestätigten, dass die Wärmeableitung durch einen Gradienten-Komposit im Vergleich zu homogenen Kompositen mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $0,25$  und  $0,45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  mit mittlerer Geschwindigkeit verläuft.

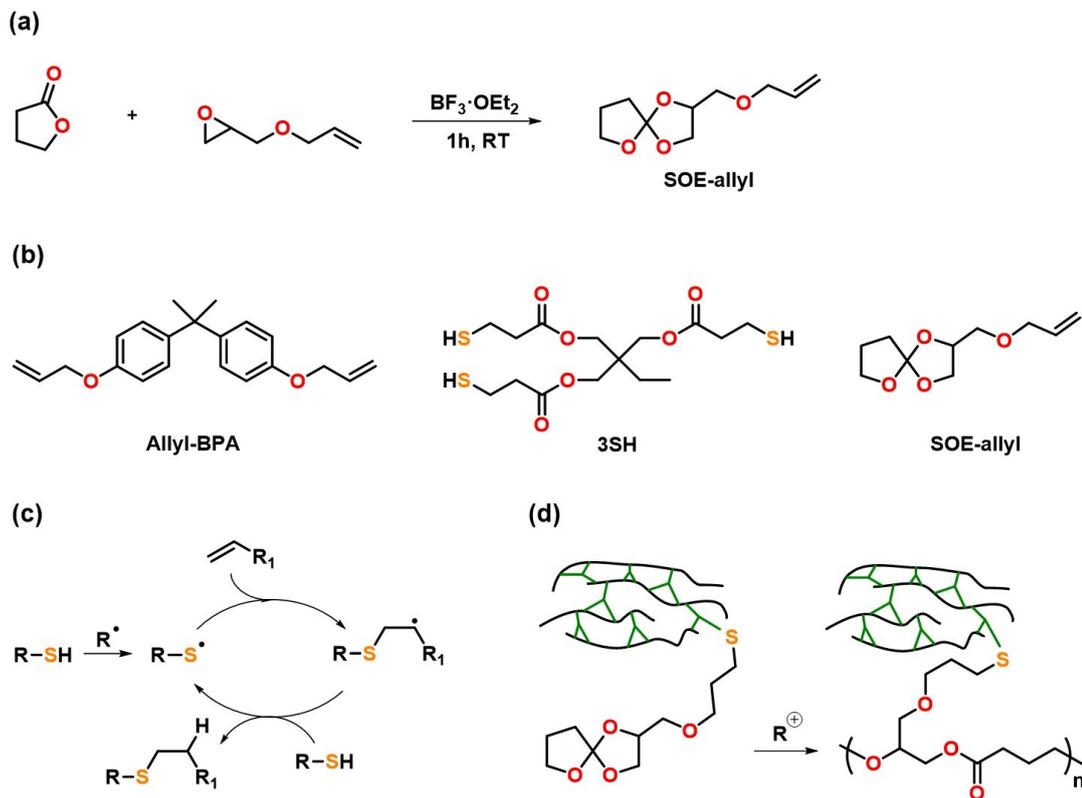
Im Fokus der vorliegenden Dissertation stand die Präparation von Harzen und Kompositen, die während der Aushärtung reduzierten Schrumpfung bzw. Expansion zeigen sowie die Untersuchung ihrer dielektrischen Eigenschaften. Hierzu wurde im ersten Schritt als expandierendes Monomer der Spiroorthoester SOE-allyl synthetisiert, der über die Allylfunktionalität in verschiedene Polymernetzwerke kovalent eingebunden werden kann (Abbildung 5-3 a).

SOE-allyl wurde anschließend zur Reduktion des Schrumpfs während der Härtung eines photochemisch vernetzbaren Thiol-En-Harzes aus der en-Komponente BPA-diallyl und dem Thiol 3 SH verwendet (Abbildung 5-3 b). Hierzu wurde zunächst ein *dual-cure*-System entwickelt, das sowohl die radikalische Netzwerkbildung mittels Thiol-En Klick-Reaktion, als auch die kationische Ringöffnungspolymerisation des SOEs unter Volumenexpansion ermöglicht (Abbildung 5-3 c und d).

Durch Zugabe eines radikalischen und eines kationischen Initiators sowie eines Photosensibilisators kann die Aushärtung durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht induziert werden. Sowohl die Thiol-En-Reaktion als auch die kationische Ringöffnungspolymerisation verlaufen dabei quantitativ in einem Zeitraum von 60 s. Die gravimetrische Sol:Gel-Analyse der ausgehärteten Polymernetzwerke in Chloroform ergab einen Gelanteil von über 94%, was auf hohe

Vernetzungsgrade hindeutet. Die Glasübergangstemperatur der Polymere sinkt mit steigendem Gehalt an SOE von 16 auf 3 °C.

Das reine Thiol-En-Harz zeigt während der Aushärtung einen volumetrischen Schrumpfung von ca. 3 Vol.-%. Durch Zugabe von 10, 20 und 30 Gew.-% SOE-allyl können Expansionen zwischen 0,18 und 1,70 Vol.-% erreicht werden.



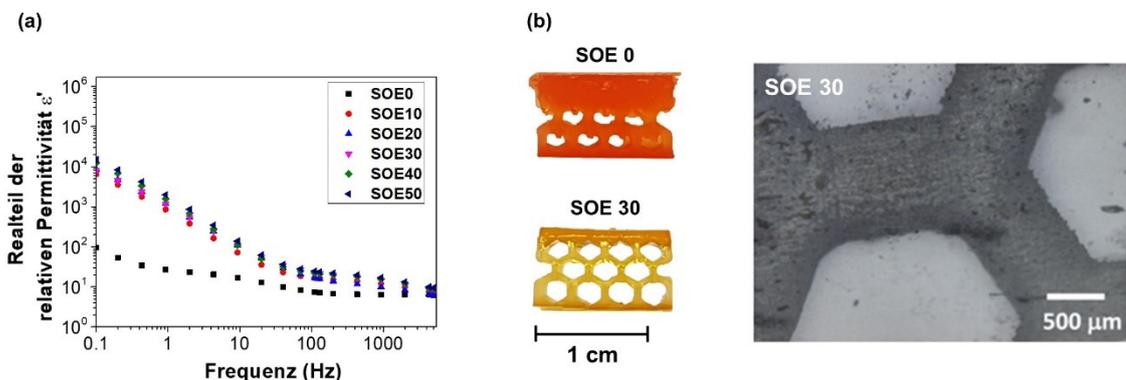
**Abbildung 5-3:** (a; oben) Synthese des Spiroorthoesters SOE-allyl. (b; Mitte) Monomere zur Präparation von Thiol-En Harzformulierungen. (c; unten links) Radikalische Thiol-En-Reaktion. (d; unten rechts) Kationische doppelte Ringöffnungspolymerisation der im Polymernetzwerk kovalent gebundenen SOE-Gruppen.

SOE-allyl wurde in einer weiteren Studie zur Schrumpfreduktion bei der Synthese von *high-k* Dielektrika auf der Basis von Polyethern eingesetzt. Tri(ethylenglykol)-divinylether wurde als Oligomer gewählt, welches in dem entwickelten *dual-cure*-Prozess mittels photochemischer Thiol-En Klick-Reaktion vernetzt und mit dem SOE-allyl copolymerisiert wurde; die Ringöffnung des SOE-allyl erfolgte nach einem kationischen Mechanismus.

Der volumetrische Schrumpf des reinen Thiol-En Harzes betrug 6,85 Vol.-% und konnte durch Zugabe von 50 Gew.-% SOE um 39% auf 4,93 Vol.-% verringert werden. Die Thiol-En Klick-Reaktion und die kationische Ringöffnung der SOE-Gruppen erfolgten mit hohen Umsätzen von ca. 95%. Mit steigendem Gehalt an SOE wurden eine Verringerung der Glasübergangstemperatur und der Steifigkeit der Polymernetzwerke beobachtet. Dieses Verhalten konnte auf eine geringere Netzwerkdicke zurückgeführt werden.

Der Realteil der relativen Permittivität des reinen Thiol-En-Netzwerks liegt im gemessenen Frequenzbereich zwischen 6 und 100, wodurch das Material als *high-k* Dielektrikum eingestuft werden kann (Abbildung 5-4 a). Durch Zugabe des Spiroorthoesters steigt die Permittivität signifikant auf Werte über  $10^4$  an, sodass Werte im Bereich von Feststoffpolymerelektrolyten erreicht werden. Dieser Anstieg ist auf die Bildung flexibler Polyester-*co*-Polyether-Ketten während der Ringöffnungs-polymerisation der SOE-Gruppen zurückzuführen. Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien liegt zwischen  $1,3$  und  $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , und damit einige Größenordnungen höher als für typische Isolatoren auf Polymerbasis.

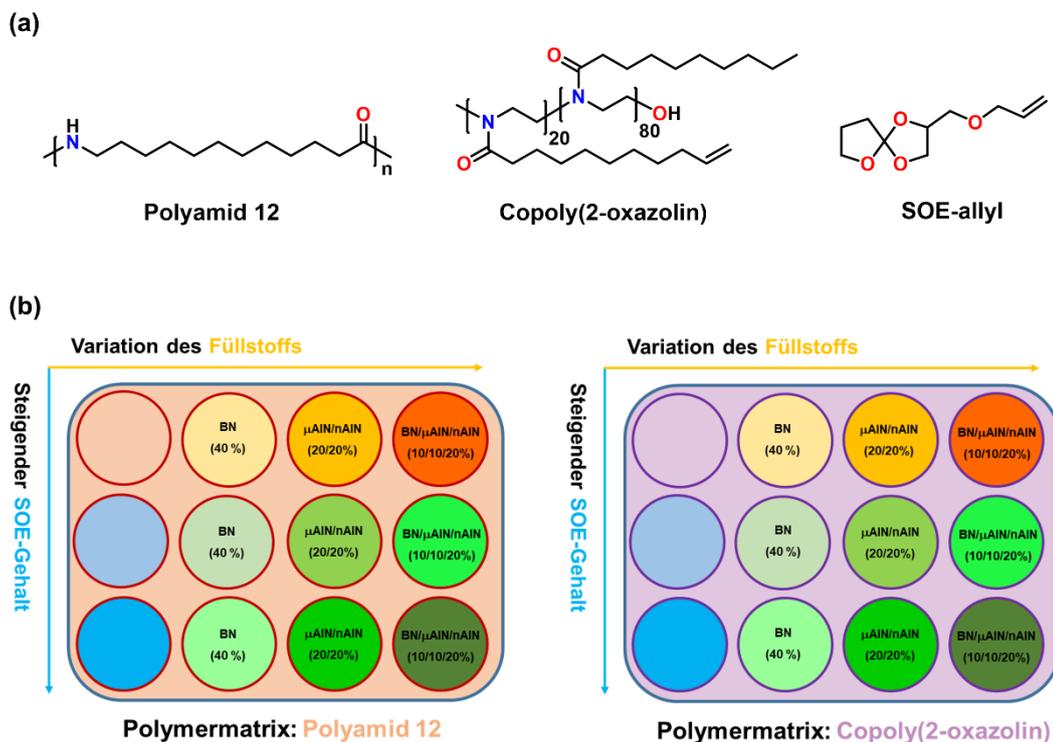
Während des 3D-Drucks mittels *digital light processing* zeigte das reine Thiol-En Harz deutliche Gelierung, weshalb nur Strukturen mit geringeren Auflösungen gedruckt werden konnten (Abbildung 5-4 b). Für die Formulierungen mit 10, 20 und 30 Gew.-% SOE konnten auf Grund der höheren Topfzeit und des reduzierten Schrumpfs Strukturen mit einer Auflösung von  $50 \mu\text{m}$  gedruckt werden.



**Abbildung 5-4:** (a; links) Relative Permittivität der *high-k* Dielektrika. (b; rechts) 3D-Gedruckte Strukturen der Formulierungen ohne SOE und mit 30 Gew.-% SOE sowie Ausschnitt einer Lichtmikroskop-Aufnahme der 3D-gedruckten Struktur SOE 30.

In einer weiteren Studie im Rahmen dieser Dissertation sollte der Schrumpf während der Vernetzung von (Pseudo)-Polyamiden durch Copolymerisation mit dem synthetisierten SOE-allyl reduziert werden. Unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit wurde dabei ein aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiertes Copoly(2-oxazolin) mit Polyamid 12 verglichen (Abbildung 5-5 a). Die 2-Oxazolin-Monomere wurden in lösemittelfreien Synthesen aus den Fettsäuren Decansäure und Undec-10-ensäure dargestellt.

Zur Reduktion des Schrumpfs wurden 15 und 30 Gew.-% SOE zugegeben, wobei die Vernetzung über eine thermisch-initiierte *dual-cure*-Reaktion erfolgte. Zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit wurden zusätzlich Komposite mit verschiedenen Füllstoffkombinationen aus AlN-Nanopartikeln, AlN-Mikropartikeln und BN-Submikropartikeln hergestellt. Je Polymertyp wurden insgesamt 12 verschiedene Materialien hergestellt (Abbildung 5-5 b).



**Abbildung 5-5:** (a; oben) Chemische Struktur der verwendeten Polymere und des Spiroorthoesters. (b; unten) Schematische Übersicht der Materialbibliothek der hergestellten Komposite auf Basis von (Pseudo)-Polyamiden.

Die Expansion  $\Delta V_{\text{rel}}$  wurde aus den Dichten der Polymere mit 15 und 30 Gew.-% SOE relativ zur Dichte des Polymers ohne SOE berechnet (Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15). Die relative Expansion steigt erwartungsgemäß mit zunehmendem SOE-Gehalt. Für die Polyamid 12-Formulierungen wurden während der Aushärtung relative Expansionen zwischen 0,46 und 2,48 Vol.-% beobachtet. Die Copoly(2-oxazolin)-Formulierungen zeigen höhere Expansionen zwischen 1,54 und 7,96 Vol.-%, was vermutlich auf unterschiedliche Phasenseparation der Polyamid- und Polyester-co-Polyether-Segmente zurückzuführen ist.

Die Temperaturleitfähigkeit der Materialien wurde mittels LFA-Messungen bestimmt. Für beide Polymerklassen sinkt die Temperaturleitfähigkeit mit steigender Temperatur und steigendem SOE-Gehalt. Letzteres kann einerseits durch die höhere Wärmeleitfähigkeit von Polyamiden im Vergleich zu Polyester und Polyethern (bei der Ringöffnungspolymerisation des SOEs entstehen Polyester-co-Polyether-Ketten) und andererseits durch die abnehmende Dichte der Polymernetzwerke erklärt werden.

Sowohl in den Copoly(2-oxazolin)- als auch den Polyamid 12-Kompositen steigen der Realteil und der Imaginärteil der relativen Permittivität mit sinkender Frequenz und steigendem SOE-Gehalt an. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das durch die Expansion zunehmende freie Volumen der Polymernetzwerke. Hierdurch ändert sich auch der Schichtabstand der Wechselwirkungszonen zwischen Partikel und Polymermatrix (Tanaka Modell) und damit die Polarisierbarkeit des Materials.

Zum Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der Polyamid 12 und POx-basierten Polymernetzwerke wurden die Verlustfaktoren  $\tan \delta$  bei einer Frequenz von 40 Hz verglichen. Die ungefüllten Polymernetzwerke beider Polymerklassen zeigen einen nahezu identischen Verlustfaktor. Die Polymernetzwerke ohne SOE zeigen die niedrigsten Verlustfaktoren und damit besten Isolationseigenschaften. Im Vergleich aller Materialien zeigen die Polyamid 12-Komposite mit 20:20 Gew.-%  $\mu$ -AlN:n-AlN als Füllstoff die niedrigsten Verlustfaktoren.

Die Highlights der in dieser Dissertation durchgeführten Studien lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Komposite, die Nanopartikel mit unpolaren Oberflächen enthalten, zeigen unter Umgebungsbedingungen deutlich bessere Isolationseigenschaften als Komposite, die Nanopartikel mit hohem OH-Gruppen-Gehalt enthalten.
- Bei Einsatz von submikro- und mikroskalierten Füllstoffen werden Gradienten-Komposite gebildet. Mit GHFM-Messungen wird nicht eine gemittelte, sondern nur die niedrigste im Material auftretende Wärmeleitfähigkeit bestimmt.
- Allyl-funktionalisierte Spiroorthoester (SOE-allyl) können in Eintopf-Synthesen dargestellt und als Antischumpfaditiv in Vernetzungs- und Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden: Während Thiol-En-Harze während der Aushärtung einen volumetrischen Schrumpfung von ca. 3 Vol.-% zeigen, können durch Zugabe von 10, 20 und 30 Gew.-% SOE-allyl Expansionen zwischen 0,18 und 1,70 Vol.-% erreicht werden.
- Aufgrund des reduzierten Schrumpfung in SOE-allyl-haltigen Formulierungen auf Ethylenglykol-Basis können *high-k* Dielektrika als Formkörper mittels *digital light processing* mit einer vergleichsweise hohen Auflösung von 50  $\mu\text{m}$  3D-gedruckt werden.
- In copoly(2-oxazolin)-basierenden (Pseudo-)Polyamiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bewirkt die Zugabe des SOE-allyl während der Härtung nach einem *dual-cure*-Mechanismus unerwartet hohe relative volumetrische Expansion.

## 6 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte der Schrumpf bei der Aushärtung von Thiol-En Harzen und der Vernetzung von (Pseudo)-Polyamiden durch Copolymerisation mit einem Spiroorthoester kompensiert werden. Dies stellt einen wichtigen Schritt zur Synthese fehlerfreier Dielektrika ohne Mikrorisse und Mikrohöhlräume dar. Die Analyse der dielektrischen Eigenschaften ergab dabei einen Anstieg der Permittivität und des dielektrischen Verlustfaktors mit zunehmendem SOE-Gehalt aufgrund des zunehmenden freien Volumens der Polymere und starker Grenzflächenpolarisation.

Während eine hohe Permittivität für viele Anwendungen von Vorteil ist, stellt die Reduktion des Verlustfaktors eine weitere Herausforderung dar. Eine mögliche Strategie, den Verlustfaktor zu senken, ist die Verwendung geeigneter Nanopartikel als Füllstoff. Eine intensive Wechselwirkung zwischen der Oberfläche der Nanopartikel und der Polymermatrix kann dabei die Beweglichkeit der Dipole in der Polymermatrix einschränken und die Grenzflächenpolarisation verringern (Tanaka Modell). Dies kann insbesondere durch kovalente Einbindung der Nanopartikel in das Polymernetz erreicht werden. Werden dazu Nanopartikel mit Alken- oder Thiol-Funktionalitäten verwendet sollte eine kovalente Einbindung in die Polymernetzwerke über die bereits entwickelte *dual-cure*-Strategie möglich sein.

## 7 Kurzfassung

Eine Herausforderung beim Design von polymerbasierenden Dielektrika ist der volumetrische Schrumpf während der Härtungsreaktion, welcher zu mechanischen Spannungen, Mikrorissen, Hohlräumen sowie Delamination führt. Weiters ist bei polymerbasierenden Dielektrika vor dem Hintergrund stetig erhöhter Leistungsdichten in der Mikroelektronik und Hochspannungstechnologie auch den erhöhten Betriebstemperaturen Rechnung zu tragen, sodass zunehmend gesteigerte Anforderungen an die Wärmeleitfähigkeit der Dielektrika gestellt werden.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war die Präparation von Harzen und Kompositen mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit, die während der Aushärtungsreaktion reduzierten Schrumpf bzw. Expansion zeigen. In einem ersten Schritt wurde hierzu als expandierendes Monomer ein Spiroorthoester SOE synthetisiert, der sich über eine Allylgruppe kovalent in verschiedene Polymernetzwerke einbinden lässt.

Der SOE wurde als Additiv zur Schrumpfreduktion in einem lichthärtenden Thiol-En-Harz aus Bisphenol-A Diallylether und einem trifunktionellen Thiol-Härter eingesetzt. Hierzu wurde zunächst ein *dual-cure*-System entwickelt, das sowohl die radikalische Netzbildung, als auch die kationische Ringöffnungspolymerisation des SOEs unter Volumenexpansion ermöglicht. Durch Variation des SOE-Gehalts zwischen 0 und 30 Gew.-% werden bei der Aushärtung Expansionen zwischen -3,07 und +1,70 Vol.-% erzielt.

Der SOE wurde zudem zur Schrumpfreduktion bei der Präparation eines *high-k* Dielektrikums auf Polyether-Basis eingesetzt. Als Oligomer wurde Tri(ethylenglykol)-divinylether gewählt, welcher mittels des entwickelten *dual-cure*-Systems über die photochemische Thiol-En Klick-Reaktion vernetzt und mit dem SOE copolymerisiert wurde. Der Schrumpf konnte durch Zugabe von 50 Gew.-% SOE um 39% verringert werden. Die Permittivität der Polymernetzwerke erreicht Werte von bis zu  $10^4$ . Mittels *digital light processing* konnten Strukturen mit einer Auflösung von 50  $\mu\text{m}$  gedruckt werden.

Des Weiteren wurde der SOE zur Reduktion des Schrumpfs bei der Vernetzung von Polyamid 12 und eines aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisierten

Copoly(2-oxazolin)s eingesetzt. Bei der thermisch initiierten *dual-cure*-Reaktion konnten Expansionen zwischen +0,46 und +2,48 Vol.-% (Polyamid 12) sowie +1,54 und +7,96 Vol.-% [Copoly(2-oxazolin)] erreicht werden. Die Wärmeleitfähigkeit konnte durch Zugabe verschiedener Füllstoffkombinationen aus AlN- und BN-Partikeln erhöht werden. Mit zunehmendem SOE-Gehalt steigt die Permittivität der Materialien an. Dies kann durch die Zunahme des freien Volumens der Polymernetzwerke aufgrund der Expansion erklärt werden.

Neben dem Schrumpf sollten auch die dielektrischen Eigenschaften von Epoxid-Aminharz-Nanokompositen untersucht werden. Als Füllstoff wurden SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TMS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS und BN verwendet; die Trimethylsilylierung der entsprechenden TMS-Partikel wurde durch die Reaktion mit Hexamethyldisilazan erreicht. Die dielektrischen Eigenschaften hängen nicht primär von der Menge an absorbiertem Wasser ab, sondern im Wesentlichen vom OH-Gruppen Gehalt der Nanopartikel und der dadurch beeinflussten Grenzflächenpolarisation.

In einer weiteren Studie wurde die Wärmeleitung in inhomogenen Gradienten-Kompositen untersucht. Zur Präparation der Gradienten-Komposite wurde ein Epoxid-Amin-Harz mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikeln und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Submikropartikeln als Füllstoff verwendet. *Light-flash analysis* LFA-Messungen der einzelnen Schichten eines geschnitten Gradienten-Komposits zeigten, dass die Wärmeleitfähigkeit entlang der Höhe des Materials zwischen 0,25 und 0,45 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> variiert. Mittels *guarded heat flow meter* GHFM-Messungen eines ungeschnitten Komposits konnte nur die niedrigste im Material auftretende Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Um die Wärmeleitung in Gradienten Kompositen detailliert zu analysieren, wurde auf Grundlage der experimentellen Daten ein Simulationsmodell entwickelt.

## 8 Abstract

One important challenge in the design of polymer-based dielectrics is the volumetric shrinkage during the curing reaction, which results in mechanical stresses, microcracks, cavities and delamination. Furthermore, due to the constantly increasing power densities in microelectronics and high-voltage technology, the increased operating temperatures must also be considered for the development of polymer-based dielectrics, which correspondingly must exhibit continuously increased thermal conductivity.

The aim of this dissertation was the preparation of resins and composites with increased thermal conductivity, which show reduced shrinkage or even expansion during the curing reaction. In a first step, an allyl-functionalized spiroorthoester SOE was synthesized as an expanding monomer, which can be covalently attached into various polymer networks via the allyl group.

The SOE was used as an additive to reduce the shrinkage in a light-curable thiol-ene resin of Bisphenol-A diallyl ether and a trifunctional thiol hardener. For this purpose, a *dual-cure* system was developed, which enables both, the radical network formation and the cationic ring-opening polymerization of the SOE with volumetric expansion. By varying the SOE content between 0 and 30 wt.-%, expansions between  $-3.07$  and  $+1.70$  vol.-% are achieved during curing.

The SOE was also used to reduce the shrinkage during the curing of a *high-k* dielectric based on polyethers. Tri(ethylene glycol) divinyl ether was chosen as oligomer, which was crosslinked by the developed *dual-cure* system comprising the photochemical thiol-ene click reaction and (ring-opening) copolymerization with the SOE. The shrinkage could be reduced by 39% by adding 50 wt.-% of SOE. The permittivity of the polymer networks reaches values of up to  $10^4$ . Using digital light processing, structures with a resolution of  $50\ \mu\text{m}$  could be printed.

In addition, the SOE was used to reduce the shrinkage during the crosslinking of Polyamid 12 and a copoly(2-oxazoline), the latter of which was synthesized from renewable raw materials. In the thermally initiated *dual-cure* reaction, expansion between  $+0.46$  and  $+2.48$  vol.-% (Polyamid 12) and  $+1.54$  and  $+7.96$  vol.-% [copoly(2-oxazoline)] could be achieved. The thermal conductivity could be increased by adding different filler combinations of AlN and BN particles. As the

SOE content increases, the permittivity of the materials increases. This can be explained by the increase in the free volume of the polymer networks due to the expansion.

In addition to the shrinkage, the dielectric properties of epoxy-amine resin-based nanocomposites was investigated. SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TMS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMS and BN were used as fillers; the trimethyl silylation of the corresponding TMS particles was achieved by reaction with hexamethyl disilazane. The dielectric properties do not primarily depend on the amount of absorbed water, but essentially on the OH group content of the nanoparticles and the interfacial polarization influenced by this.

In another study, the heat conduction in inhomogeneous gradient composites was investigated. An epoxy-amine resin with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microparticles as fillers was used to prepare gradient composites. Light-flash analysis measurements of the individual layers of a cut gradient composite showed that the thermal conductivity along the height of the material varies between 0.25 and 0.45 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. Using guarded heat flow meter measurements of an uncut composite, only the lowest thermal conductivity occurring in the material could be determined. In order to analyze the heat conduction in gradient composites in detail, a simulation model was developed on the basis of the experimental data.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt (Tabelle 9-1).

**Tabelle 9-1:** Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle
Bisphenol-A Diglycidylether	ABCR(DE)
1-(2-Aminoethylamino)-2-propanol	ABCR (DE)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20-30 nm)	ABCR (DE)
SiO <sub>2</sub> (5-15 nm)	Sigma Aldrich (AT)
Hexamethyldisilazan	Sigma Aldrich (AT)
BN (70 nm)	MK Impex Corporation (CA)
BN, CFP001 (0,5 µm)	3M
BN, CFP012 (8-14 µm)	3M
BN, NX1 (0,9 µm)	Momentive
BN, AC6004 (12-13 µm)	Momentive
Toluol	Carl Roth (AT)
Dichlormethan	VWR (AT)
Chemlease R&B EZ	Chem Trend GmbH (DE)
Diethylentriamin	Sigma Aldrich (AT)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 nm)	ABCR (DE)
Bisphenol-A Diallylether	Sigma Aldrich (AT)
Trimethylolpropan-tris-(3-mercaptopropionat)	Sigma Aldrich (AT)
Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid	Sigma Aldrich (AT)
(4-(Octyloxy)phenyl)(phenyl)iodonium-hexafluoroantimonat	ABCR (DE)
2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on	Sigma Aldrich (AT)
γ-Butyrolacton	Sigma Aldrich (AT)
Allylglycidylether	Sigma Aldrich (AT)
Phenylglycidylether	Sigma Aldrich (AT)
Bortrifluorid Diethyletherat	Sigma Aldrich (AT)
Tri(ethylenglykol)-divinylether	Sigma Aldrich (AT)
Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat)	Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG (DE)
Natriumsulfat	Sigma Aldrich (AT)
AlN (50 nm)	IoLiTec
AlN (1-15 µm)	ABCR (AT)
Decansäure	Sigma Aldrich (AT)
Dicumylperoxid	Sigma Aldrich (AT)
Ethanolamin	Sigma Aldrich (AT)
Methyltosylat	Sigma Aldrich (AT)
Polyamid 12, (25-30 µm)	Goodfellow Limited
Titantetrabutanolat	Sigma Aldrich (AT)
Triethylamin	Sigma Aldrich (AT)
10-Undecensäure	Sigma Aldrich (AT)
Araldite GT 6071	Huntsman
BF <sub>3</sub> Monoethylamin	Sigma Aldrich (AT)

## 9.2 Verwendete Geräte und Analysemethoden

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösemittels kalibriert (7,26 ppm für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und 77 ppm für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren).

FT-IR Spektroskopie: Die IR-Spektren der Monomere, Polymere und Nanopartikel wurden auf einem Vertex 70 FT-IR Spektrometer der Bruker Austria GmbH mit ATR-Aufsatz in einem Wellenzahlbereich von 600 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  und 16 Scans pro Probe aufgenommen. Vor jeder Messung wurde eine Hintergrundbereinigung durchgeführt. Die Vernetzungskinetik der Thiol-En-Harze wurde auf einem Nicolet iS50 FT-IR Spektrometer in einem Wellenzahlbereich von 450 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  im Transmissionsmodus gemessen. Hierzu wurde die flüssige Formulierung auf einem Silizium-Wafer aufgetragen und mittels einer Hamamatsu LC8 Lampe mit einer Intensität von  $4\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  belichtet.

TGA-Messungen: Die TGA-Messungen wurden mit einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System Gerät durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von  $12\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von 25 bis  $900\text{ °C}$  und unter einem Stickstoffstrom von  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  gemessen.

DSC-Messungen: Die spezifische Wärmekapazität wurde mit einer DSC 6000 von PerkinElmer bestimmt, wobei Saphir als Referenz-Material diente. Es wurden zwei Messläufe im Bereich von  $-10$  bis  $150\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die Vernetzungskinetik der Epoxidharz-Nanokomposite wurde auf einer DSC 822e von Mettler-Toledo gemessen. Hierzu wurde eine frisch hergestellte Harzprobe mit einer Heizrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von 5 auf  $250\text{ °C}$  aufgeheizt. Die Messung der Glasübergangstemperaturen erfolgte auf einer DSC 822e von Mettler-Toledo bzw. einer DSC 204 F1 von Netzsch. Es wurden jeweils zwei Heizläufe mit einer Heizrate von  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt, wobei der zweite Heizlauf zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur herangezogen wurde.

Pyrolyse GC-MS-Messungen: Die Massenspektren der TMS-modifizierten SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel wurden auf dem Gaschromatographen mit Massenspektrometrie-Kopplung GCMS-QP2010 Ultra GC-MS von Shimadzu gemessen. Die Pyrolyse der Proben erfolgte mit einem Multi-Shot Pyrolysator EGA/PY von Shimadzu bei 300 °C.

Permittivitätsmessungen: Die Permittivität der Epoxidharz-Nanokomposite wurde auf einem Novocontrol Alpha-A Dielectric Analyzer durchgeführt. Es wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 1 mm gemessen. Die Messungen wurden bei -20, 0, 20, 40 und 60 °C in einem Frequenzbereich von 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>6</sup> Hz an getrockneten (bei 140 °C für 5 Tage unter Vakuum) und an unter Umgebungsbedingungen gelagerten Proben durchgeführt. Die Permittivität der *high-k* Dielektrika wurde auf einem SPECTANO 100 von OMICRON Lab gemessen. Es wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Höhe von 0,2 mm vermessen, welche vor der Messung bei 80 °C für 72 h im Vakuum getrocknet wurden. Die Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 5 kHz bei RT durchgeführt. Eine Kontrollmessung der Probe mit 30 wt.-% SOE-Gehalt wurde auf einem Solartron von Solartron Analytical durchgeführt und lieferte vergleichbare Werte.

Durchschlagsspannung: Die Durchschlagsspannung der Epoxidharz-Nanokomposite wurde an getrockneten Prüfkörpern mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Höhe von 1 mm gemessen. Die Prüfkörper wurden vor der Messung für drei Tage bei 100 °C getrocknet. Pro Material wurden neun Messungen in Mineralöl durchgeführt, wobei die Prüfkörper zwischen einer Erdungselektrode (Radius 26 mm) und einer Hochspannungselektrode (Radius 11 mm) platziert wurden. Die Spannung wurde mit einer Rate von 2 kV·s<sup>-1</sup> (Wechselspannung) bzw. 5 kV·s<sup>-1</sup> (Gleichspannung) erhöht.

Elektrische Leitfähigkeit: Die elektrische Leitfähigkeit wurde auf dem Elektrometer 6517B für hohe Widerstände von Keithley nach der Norm ASTM D257-14 gemessen.

TEM-Messungen: Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Transmissions-elektronenmikroskop Tencai 12 von FEI durchgeführt.

Wärmeleitfähigkeit: Die Wärmeleitfähigkeit der Epoxidharz-Nanokomposite und der ungeschnittenen Gradienten-Komposite wurde nach der Methode des geschützten Wärmestroms mit dem Messgerät DTC 300 von TA Instruments nach der Norm ASTM E15 bestimmt. Für die Messungen wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 2-3 mm verwendet.

Temperaturleitfähigkeit: Die Temperaturleitfähigkeit wurde mittels der Laser-Flash-Methode auf einer LFA 467 Hyperflash von Netzsch bestimmt. Zur Vermeidung von Reflektionen wurden die Prüfkörper vor der Messung mit einer dünner Graphitschicht besprüht.

Wasseraufnahme: Für die Wasseraufnahmestudie wurde die Klimakammer HCP 108 von Memmert verwendet. Die Proben wurden bei 100 °C für 72 h im Vakuum getrocknet und anschließend bei 50 °C und 50% relativer Feuchtigkeit in der Klimakammer gelagert. Die Quantifizierung der Wasseraufnahme erfolgte nach definierten Zeitintervallen gravimetrisch.

Dichtemessungen: Zur Bestimmung der Dichte flüssiger Proben wurde mit einem Maßkolben ein definiertes Volumen der Flüssigkeit bei RT abgewogen. Die Dichte fester Proben wurde mit der hydrostatischen Waage XS205 Dual Range von Mettler-Toledo durch Wiegen der Proben an Luft und in Wasser nach dem Prinzip von Archimedes ermittelt.

DMA-Messungen: Die DMA-Messungen wurden auf einer Triton Technology TTDMA im Temperaturbereich von –80 bis 50 °C bei einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Es wurde 3D-gedruckte Prüfkörper mit einer Höhe von ca. 0,5 mm verwendet.

Nanoindentation: Die Nanoindentations-Messungen wurden mit einem Bioindenter TTX-BioUNHT mit Rubinkugelspitze der Anton Paar GmbH durchgeführt. Die maximale Kraft wurde so eingestellt, dass eine Eindringtiefe von ca. 10 µm erreicht wurde. Bei den Messungen wurde die Kraft für 30 s erhöht, 30 s bei Maximalkraft gehalten und 30 s entlastet.  $E^*$  und  $E_{IT}$  wurden mittels Fittings der Entlastungskurve nach Oliver & Pharr ermittelt.

UV-VIS-Lampe: Zur photochemischen Aushärtung der Thiol-En-Harze wurde eine UV-VIS-Lampe LC8 von Hamamatsu mit einem Filter für den Wellenlängenbereich unter 400 nm verwendet. Die Bestrahlung der Proben erfolgte mit einer Lichtintensität von  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Kontaktwinkelmessungen: Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem automatisierten KRUSS DSA100 Goniometer, das mit einer CCD-Kamera ausgestattet ist, unter Verwendung der Sessile-Drop-Methode durchgeführt. Die Kontaktwinkel wurden für destilliertes Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan bestimmt. Die Oberflächenenergie wurde nach Methode von Owens-Wendt-Rabel-Kaeble (OWRK) berechnet.

Zeta-Potential-Messungen: Die Zeta-Potential-Messungen wurden mit dem elektrokinetischen Oberflächenanalysator SurPASS mit Klammermesszelle von Anton Paar gemessen. Als Elektrolytlösung wurde eine 0,01 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung verwendet. Als Titrationslösungen wurden eine 0,05 M  $\text{HNO}_3$ -Lösung und eine 0,05 M NaOH-Lösung verwendet.

3D-Druck: Für die 3D-Druckversuche wurde der DLP-Drucker Pico Plus 39 von Asiga mit einer LED-Lampe ( $405 \text{ nm}$ ,  $8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) und einer Auflösung von  $39 \mu\text{m}$  in x-y-Richtung verwendet. Für die Druckversuche wurden eine Schichthöhe von  $35 \mu\text{m}$  und eine Belichtungszeit von 8 s eingestellt.

Dissolver: Zur Herstellung der Partikel-Harz-Dispersionen wurde der Dissolver AE03 von VMA-Getzmann verwendet.

Mikrowellenunterstützte Synthese: Die Synthese der Copoly(2-oxazolin)e erfolgte im Mikrowellenreaktor Synthos 3000 von Anton Paar in Wheaton® Glasphiolen ( $15 \times 46 \text{ mm}$ ).

Größenausschluss-Chromatographie: Für die Messungen wurde eine Merck Hitachi L-6000A Pumpe, Trennsäulen von Polymer Standards Service ( $8 \times 300 \mu\text{m}$  STV linear XL  $5 \mu\text{m}$ -grade size) und ein Differentialrefraktometer Waters 410 Detektor herangezogen. Als Lösemittel wurde THF verwendet.

Plattenpresse: Für die Präparation der Polyamid 12- und Copoly(2-oxazolin)-Prüfkörper wurde eine Labor Plattenpresse P 200 von Collin verwendet. Die

Präparation der kationisch gehärteten Epoxidharz-Bornitrid-Komposite erfolgte mit einer Plattenpresse P300e+ von Collin.

Kristallstrukturanalyse: Die Messungen wurden auf einem Bruker APEX-II CCD Diffraktometer mit monochromer Mo-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mittels SHELXS (M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A: Found Crystallogr. 2008, A64, 112-122) gelöst und mittels SHELXL-97 (SHELXL-97, Programm for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, 1997) verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.

### 9.3 Präparation der Epoxid-Aminharz-Nanokomposite

#### 9.3.1 Funktionalisierung der Nanopartikel

5,0 g der SiO<sub>2</sub>- bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Nanopartikel wurden in 100 mL Toluol dispergiert, woraufhin 20 mL Hexamethyldisilazan zugetropft wurden. Es wurde bei 110 °C für 5 h gerührt. Anschließend wurde die Dispersion zentrifugiert (4 min, 4000 rpm), und der erhaltene Feststoff wurde fünfmal mit Toluol gewaschen. Die funktionalisierten Nanopartikel wurden bei 110 °C für 48 h getrocknet.

TMS-modifizierte SiO<sub>2</sub> Nanopartikel:

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2962 (C–H), 1632 (H<sub>2</sub>O), 1255 (Si–CH<sub>3</sub>), 1062 (Si–O–Si), 948, 847, 802, 758.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 0,16 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**MS (m/z):** 75.05 [C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SiO]<sup>+</sup>.

TMS-modifizierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopartikel:

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2958 (C–H), 1633 (H<sub>2</sub>O), 1253 (Si–CH<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 0,16 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**MS (m/z):** 75.05 [C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SiO]<sup>+</sup>.

### 9.3.2 Präparation der Nanokomposite

Mit einem Dissolver wurden 10,21 g der Nanopartikel in 174 g DGEBA dispergiert (20 min, 3000 rpm) und anschließend für 15 min mit Ultraschall behandelt. Zur Herstellung der Nanokomposite mit 5 Gew.-% Füllstoff wurden die DGEBA-Nanopartikel-Dispersionen mit einer stöchiometrischen Menge AEAP (molares Verhältnis DGEBA:AEAP = 5,76:1) homogen vermischt. Nach Zugabe von 20 Gew.-%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde die Harzformulierung bei RT für 5 min gerührt und in eine mit dem Trennmittel Chemlease R&B EZ beschichtete Stahlform der gewünschten Geometrie gefüllt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurden die Harzformulierungen bei 80 °C für 3 h ausgehärtet.

Es würden Prüfkörper mit folgender Geometrie hergestellt:

- $d = 40 \text{ mm}$ ,  $h = 1.0 \text{ mm}$  (Messung der Permittivität)
- $d = 60 \text{ mm}$ ,  $h = 1.0 \text{ mm}$  (Messung der Durchschlagsspannung)
- $d = 50 \text{ mm}$ ,  $h = 2\text{-}3 \text{ mm}$  (Messung der Wärmeleitfähigkeit)

### 9.4 Präparation der Gradienten-Komposite

Zur Präparation der Gradienten-Komposite mit 20 Gew.-% Füllstoffgehalt wurden 24,39 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikro- und 24,39 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel unter Einsatz eines Dissolvers in 174 g DGEBA dispergiert (20 min, 3000 rpm). Die DGEBA-Partikel-Dispersion wurde mit einer stöchiometrischen Menge DETA (molares Verhältnis DGEBA:DETA = 2,5:1) homogen vermischt und 5 min mit Ultraschall behandelt, um eine luftblasenfreie Formulierung zu erhalten. Die Formulierung wurde in eine Form mit der gewünschten Geometrie eingefüllt, bei RT für 4 h und anschließend bei 120 °C für 1 h gehärtet.

Das erhaltene Komposit wurde mittels eines Mikrotoms in acht Scheiben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 800  $\mu\text{m}$  geschnitten, deren Temperaturleitfähigkeit mittels LFA-Messungen bestimmt wurde. Die Wärmeleitfähigkeit eines ungeschnittenen Komposits mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 10 mm wurde mit dem GHFM gemessen.

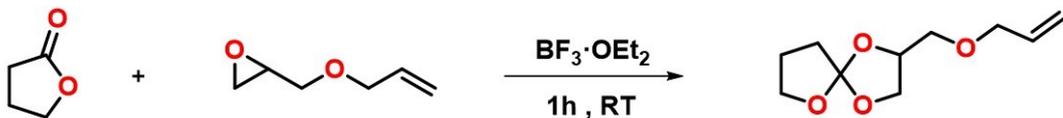
## 9.5 Präparation der kationisch gehärteten Epoxidharz-Komposite

100 Gew.-% Araldite GT 6071 (Epoxy-Äquivalenzgewicht: 405-460 g/Äq.), 15 Gew.-% Bornitrid und 5 Gew.-%  $\text{BF}_3$  Monoethylamin wurden durch Mörsern zu einer homogenen Mischung vermengt. Zur Herstellung der Prüfkörper wurde eine entsprechende Menge der Mischung in eine Stahlform gefüllt, die zwischen zwei mit PTFE-Folie bedeckten Stahlplatten platziert wurde. Die Aushärtung erfolgte in einer Plattenpresse bei 180 °C und 6.5 bar über einen Zeitraum von 30 min. Es wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 0,2 mm hergestellt.

## 9.6 Präparation der Thiol-En-Netzwerke

### 9.6.1 Synthese der Spirooerthoester

#### 9.6.1.1 2-((Allyloxy)methyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan



**Abbildung 9-1:** Synthese von 2-((Allyloxy)methyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan.

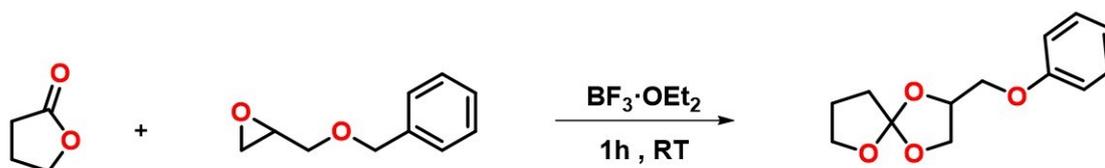
Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung mit einem Wasserbad wurden 11,41 g (100 mmol, 1,0 Äq.) Allylglycidylether über einen Zeitraum von 40 min zu einer Lösung aus 0,46 g (3,24 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  und 52 g (600 mmol, 6,0 Äq.)  $\gamma$ -Butyrolacton getropft. Die gelbe Lösung wurde bei RT für 1 h gerührt; anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,36 g (3,24 mmol)  $\text{NEt}_3$  beendet. Es wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) und  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation (Sdp.: 115 °C, 0,1 mbar) gereinigt; es wurden 19,2 g (480 mmol, Ausbeute: 48%) einer klaren Flüssigkeit als Produkt erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 1,90-2,06 (m, 2H), 2,07-2,23 (m, 2H), 3,41-3,43 (m, 0,5H), 3,44-3,50 (m, 1H), 3,52-3,64 (m, 0,5H), 3,67-3,75 (m, 1H), 3,80-3,94 (m, 4 H), 4,00-4,12 (m, 1 H), 4,15-4,32 (m, 0,5 H), 4,41-4,45 (m, 0,5H), 5,15-5,28 (m, 2 H), 5,80-5,04 (m, 1H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 24,2, 32,6, 32,8, 66,4, 66,9, 67,1, 70,2, 71,4, 72,4, 74,2, 75,2, 117,3, 129,6, 134,3.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3081, 2955, 2879, 1776, 1737, 1647, 1458, 1332, 1244, 1195, 1130, 1040, 954, 922, 867, 807, 736.

### 9.6.1.2 2-(Phenoxymethyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan



**Abbildung 9-2:** Synthese von 2-(Phenoxymethyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan.

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung mit einem Wasserbad wurden 15,0 g (100 mmol, 1,0 Äq.) Allylglycidylether über einen Zeitraum von 40 min zu einer Lösung aus 0,46 g (3,24 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  und 52 g (600 mmol, 6,0 Äq.)  $\gamma$ -Butyrolacton getropft. Die gelbe Lösung wurde für 1 h bei RT gerührt; anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,36 g (3,24 mmol)  $\text{NEt}_3$  beendet. Es wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) und  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Überschüssiges  $\gamma$ -Butyrolacton wurde mittels Vakuumdestillation abgetrennt. Nach Umkristallisation in Methanol und Isopropanol wurden 4,42 g (19,0 mmol, Ausbeute: 19%) Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 1,93-2,00 (m, 2H), 2,10-2,14 (m, 2H), 3,83-4,00 (m, 5H), 4,15-4,20 (m, 1H), 4,42-4,44 (m, 0.1H), 4,46-4,61 (m, 0.9H), 6,82-6,91 (m, 3H), 7,18-7,24 (m, 2H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 24,2, 32,7, 66,4, 67,3, 68,0, 73,7, 74,4, 114,5, 121,2, 129,4, 158,4.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3057, 2948, 2876, 1735, 1599, 1585, 1494, 1448, 1331, 1297, 1238, 1178, 1129, 1037, 952, 924, 897, 850, 811, 761, 697.

**Tabelle 9-2:** Röntgenographische Daten von SOE-Ph.

<b>Monomer</b>	SOE-Ph
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$
<b>Molmasse</b>	236,26
<b>Temperatur</b>	100(2) K
<b>Wellenlänge</b>	0,71073 Å
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$
<b>Dimesionen der Einheitszelle</b>	$a = 8,4545(3)$ Å
	$b = 14,1847(4)$ Å
	$c = 10,4125(4)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 113,5300^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volumen</b>	$1144,88(7)$ Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Dichte</b>	$1,371$ Mg·m <sup>-3</sup>
<b>Absorptionskoeffizient</b>	$0,101$ mm <sup>-1</sup>
<b>F (000)</b>	504
<b>Kristallgröße</b>	$0,26 \times 0,21 \times 0,18$ mm <sup>3</sup>
<b>Theta-Bereich</b>	2,572 bis 27,999°
<b>Gemessene Reflexe</b>	44770
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2761 [ $R(\text{int}) = 0,329$ ]
<b>Absorptionskorrektur</b>	keine
<b>Verfeinerungsmethode</b>	Voll-Matrix, kleinste Quadrate an $F^2$
<b>Güte des <math>F^2</math> Fits</b>	1,062
<b>Finale R Indices</b>	$R_1 = 0,0486$ , $wR_2 = 0,1308$
<b>R Indices (alle Daten)</b>	$R_1 = 0,0512$ , $wR_2 = 0,1331$
<b>Extinktionskoeffizient</b>	0,6894 0,7460
<b>Größte Differenz peak und hole</b>	0,808 und $-0,368$ Å

### 9.6.2 Synthese der Netzwerke

Zur Herstellung der Thiol-En-Harzformulierungen wurden BPA-diallyl, 3 SH und SOE-allyl in stöchiometrischem Verhältnis gemischt, wobei der Gehalt an SOE zwischen 0 und 30 Gew.-% variiert wurde. Die Photoinitiatoren BAPO und  $[(R)\phi_2]^{I+}[SbF_6]^{-}$  sowie der Photosensibilisator ITX wurden im Mengenverhältnis von 1:0:0 Gew.-% (Reinharz) bzw. 1:2:2 Gew.-% (Formulierungen mit SOE) zugegeben. Nach 30 min Behandlung im Ultraschallbad wurde eine homogene Lösung erhalten. Zur Aushärtung wurden die Harzformulierungen für 60 s mit einer Intensität mit einer UV-VIS-Lampe mit einem Filter für den Wellenlängenbereich unter 400 nm und einer Lichtintensität von  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  bestrahlt.

### 9.7 Präparation der high- $\kappa$ Dielektrika

Zur Herstellung der Harz Formulierungen wurden TEG-DVE, 4 SH und SOE-allyl in stöchiometrischem Verhältnis gemischt, wobei der Gehalt an SOE zwischen 0 und 50 Gew.-% variiert wurde. Die Photoinitiatoren BAPO und  $[(R)\phi_2]^{I+}[SbF_6]^{-}$  sowie der Photosensibilisator ITX wurden im Mengenverhältnis von 0,2:0:0 Gew.-% (Reinharz) bzw. 0,4:1:1 Gew.-% (Formulierungen mit SOE) zugegeben. Zu allen Formulierungen wurden 0,05 Gew.-% Methylrot gegeben. Nach 30 min Behandlung im Ultraschallbad wurde eine homogene Lösung erhalten.

Der 3D-Druck der Formulierungen erfolgte auf einem DLP-Drucker durch Bestrahlung mit einer LED-Lampe mit einer Wellenlänge von 405 nm und einer Lichtintensität von  $8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Für die Druckversuche wurden eine Schichthöhe von 35  $\mu\text{m}$  und eine Belichtungszeit von 8 s pro Schicht eingestellt.

## 9.8 Präparation der (Pseudo)-Polyamide-Komposite

### 9.8.1 Synthese der Monomere

#### 9.8.1.1 2-Nonyl-2-oxazolin

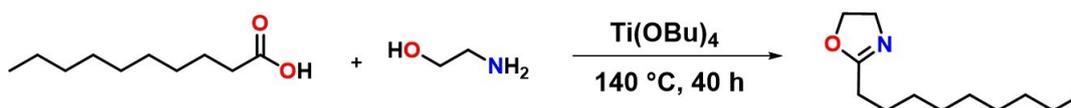


Abbildung 9-3: Synthese von 2-Nonyl-2-oxazolin.

Eine Mischung aus 135 g Decansäure (0,78 mol, 1,0 Äq.), 71 mL 2-Ethanolamin (1,18 mol, 1,5 Äq.) und 1,4 mL  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (3,92 mmol, 0,005 Äq.) wurden 24 h bei 160 °C unter Rückfluss gerührt. Nach 20 und 24 h Stunden wurden weitere 1,5 mL  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  zugegeben. Anschließend wurde der Rückflusskühler entfernt und weitere 12 h gerührt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum (125 °C, 6 mbar) wurde eine gelbe Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Chloroform wurden 82,36 g (Ausbeute: 53%) Produkt in Form einer viskosen, farblosen Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 0,88 (t, 3H), 1,27 (s, 12H), 1,63 (t, 2H), 2,26 (t, 2H), 3,82 (t, 2H), 4,21 (t, 2H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 14,1, 22,6, 25,9, 28,0, 29,2, 29,4, 31,8, 54,3, 67,1, 168,7.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2923, 2854, 1688, 1464, 1362, 1231, 1165, 986, 950, 908, 754, 722.

#### 9.8.1.2 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin

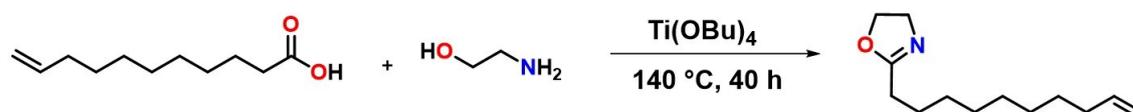


Abbildung 9-4: Synthese von 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin.

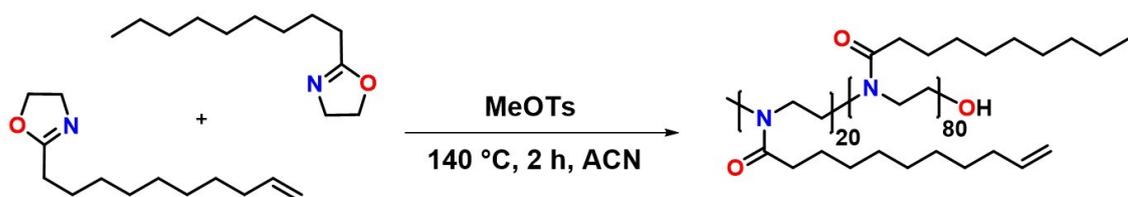
Eine Mischung aus 135 g Undec-10-ensäure (0,73 mol, 1,0 Äq.), 70 mL 2-Ethanolamin (1,17 mol, 1,6 Äq.) und 1,3 mL Ti(OBu)<sub>4</sub> (3,66 mmol, 0,005 Äq.) wurden 24 h bei 140 °C unter Rückfluss gerührt. Nach 20 und 24 h Stunden wurden weitere 1,3 mL Ti(OBu)<sub>4</sub> zugegeben. Anschließend wurde der Rückflusskühler entfernt und weitere 12 h gerührt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum (116 °C, 6 mbar) wurde eine gelbe Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Chloroform wurden 104,9 g (Ausbeute: 68%) Produkt in Form einer viskosen, farblosen Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 1,23 (s, 10H), 1,55 (t, 2H), 1,95 (d, 2H), 2,19 (t, 3H), 3,74 (t, 2H), 4,14 (t, 2H), 4,88 (m, 2H), 5,72 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 25,9, 27,9, 28,9, 29,0, 29,2, 29,3, 31,8, 54,3, 67,1, 114,1, 139,1, 168,6.

**FT-IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2924, 2853, 1668, 1640, 1461, 1432, 1385, 1361, 1227, 1167, 987, 952, 907, 723.

### 9.8.2 Synthese des Copolymers Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>



**Abbildung 9-5:** Synthese von Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>.

Die verwendeten Mikrowellengefäße wurden bei 120 °C für 12 h getrocknet. Eine Mischung aus 15,81 g (80,1 mmol, 80,0 Äq.) NonOx und 4,19 g (20,0 mmol, 20 Äq.) Dec=Ox und 20 mL Acetonitril wurde 5 min gerührt und anschließend in Mikrowellengefäße (Wheaton®, 15x46 mm) aufgeteilt. Die Lösung wurde bei 140 °C für 2 h in der Mikrowelle gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum

entfernt, der erhaltene weiße Feststoff fein gemahlen und bei 40 °C für 4 h im Vakuum getrocknet. Es wurden 19,8 (Ausbeute 98%) Polymer erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 0,81 (274 H), 1,19 (1275 H), 1,51 (211 H), 1,97 (45 H), 2,17 (208 H), 3,37 (400 H), 4,88 (40 H), 5,74 (20 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 14.1, 22.7, 25.2, 25.4, 29.0, 29.2, 29.4, 29.6, 32.0, 33.0, 33.8, 43.3, 45.3, 114.2, 139.1, 173.2, 173.7.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1640, 1462, 1430, 1183, 1177, 907, 773, 722.

**GPC:**  $M_w$  = 17,6 kDa;  $M_n$  = 8,87 kDa;  $\bar{D}$  = 1,81.

### 9.8.3 Präparation der Polymernetzwerke und Komposite

Zur Präparation der ungefüllten Polyamid 12- und Copoly(2-oxazolin)-Netzwerke wurden Mischungen des entsprechenden Polymers mit 0, 15 und 30 Gew.-% SOE-allyl hergestellt. Zur Präparation der Komposite wurden insgesamt 40 Gew.-% Füllstoff zugegeben, wobei drei verschiedene Füllstoffkombinationen verwendet wurden: BN mit 40 Gew.-%,  $\mu$ -AlN:n-AlN im Verhältnis von 20:20 Gew.-% und BN: $\mu$ -AlN:n-AlN im Verhältnis von 20:10:10 Gew.-%.

Im Falle der Polyamid 12-Mischungen wurden 2 Gew.-% Dicumylperoxid (bezogen auf die Menge an Polyamid 12) als radikalischer Initiator zugegeben. Zu den Mischungen mit 15 und 30 Gew.-% SOE wurden zusätzlich 5 Gew.-% 1-Butylpyridin-1-ium-hexafluorphosphat gegeben. Im Falle der Copoly(2-oxazolin)-Mischungen wurden 5 Mol-% Dicumylperoxid (bezogen auf die Menge an Kohlenstoffdoppelbindungen im Polymer) als radikalischer Initiator zugegeben. Zu den Mischungen mit 15 und 30 Gew.-% SOE wurden zusätzlich 5 Gew.-% 1-Butylpyridin-1-ium-hexafluorphosphat gegeben.

Zur Herstellung der Prüfkörper wurden die Pulvermischungen in eine Stahlform mit der gewünschten Geometrie gefüllt, die zwischen zwei mit PTFE-Folie bedeckten Stahlplatten platziert wurde. Die Aushärtung erfolgte durch Plattenpressen bei 180 °C und einem Druck von 40 °C über einen Zeitraum von

40 min. Für die dielektrischen Messungen Prüfkörper mit einer Kantenlänge von 8 x 8 cm und einer Höhe von 300 µm hergestellt. Für die LFA-Messungen wurden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 4 cm und einer Höhe von 300 µm hergestellt.

Polyamid 12

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1634, 1550, 1466, 1100, 720.

Polyamid 12 + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1634, 1550, 1466, 1100, 720.

Polyamid 12 + 30 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1634, 1550, 1466, 1100, 720.

Polyamid 12 + 40 Gew.-% BN

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1635, 1375, 775, 752.

Polyamid 12 + 20/20 Gew.-% AlN/AlN

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1635, 1554, 1464, 1364, 695.

Polyamid 12 + 20/10/10 Gew.-% BN/AlN/AlN

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1635, 1554, 1380, 783, 718.

Polyamid 12 + 40 Gew.-% BN + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1635, 1375, 775, 752.

Polyamid 12 + 40 Gew.-% BN 40 wt.-% + 30 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1635, 1375, 775, 752.

Polyamid 12 + 20/20 Gew.-% AlN/AlN + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1635, 1554, 1464, 1364, 695.

Polyamid 12 + 20/20 Gew.-% AlN/AlN + 30 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1635, 1554, 1464, 1364, 695.

Polyamid 12 + 20/10/10 Gew.-% BN/AlN/AlN + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1635, 1554, 1380, 783, 718, 661.

Polyamid 12 + BN/AIN/AIN 20/10/10 wt.-% + SOE 30 wt.-%

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3090, 2915, 2848, 1740, 1635, 1554, 1380, 783, 718, 661.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1638, 1464, 1420, 1419, 1120, 777, 722.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1638, 1464, 1420, 1419, 1120, 777, 722.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 30 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1638, 1464, 1420, 1419, 1120, 777, 722.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 40 Gew.-% BN

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1644, 1362, 781.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 20/20 Gew.-% AIN/AIN

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1638, 1464, 1420, 1419, 1120, 683.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 20/10/10 Gew.-% BN/AIN/AIN

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 32921, 2852, 1640, 1464, 1430, 1419, 1160, 909, 722, 589.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 40 Gew.-% BN + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1644, 1442, 1420, 1419, 1120, 777, 722.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 40 Gew.-% BN 40 wt.-% + 30 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1644, 1740, 1442, 1420, 1419, 1120, 777, 722.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 20/20 Gew.-% AIN/AIN + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1638, 1464, 1420, 1419, 1120, 683, 581.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 20/20 Gew.-% AIN/AIN + 30 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1638, 1464, 1420, 1419, 1120, 683, 581.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + 20/10/10 Gew.-% BN/AIN/AIN + 15 Gew.-% SOE

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1640, 1464, 1430, 1419, 1160, 909, 722, 589.

Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> + BN/AIN/AIN 20/10/10 wt.-% + SOE 30 wt.-%

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 2852, 1740, 1640, 1464, 1430, 1419, 1160, 909, 722, 589.

## 10 Literaturverzeichnis

1. Wietschel, M. *Energietechnologien 2050; Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung*; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; Fraunhofer-Verl.: Hannover, Karlsruhe, 2010, ISBN 3-8396-0102-9.
2. Yuan, J.; Yao, S.; Poulin, P. Dielectric Constant of Polymer Composites and the Routes to High-k or Low-k Nanocomposite Materials. In *Polymer Nanocomposites*; Huang, X., Zhi, C., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 3–28, ISBN 978-3-319-28236-7.
3. Tanaka, T. Dielectric nanocomposites with insulating properties. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2005**, *12*, 914–928, doi:10.1109/TDEI.2005.1522186.
4. Takata, T.; Endo, T. Recent advances in the development of expanding monomers: Synthesis, polymerization and volume change. *Progress in Polymer Science* **1993**, *18*, 839–870, doi:10.1016/0079-6700(93)90019-9.
5. Chekanov, Y.A.; Korotkov, V.N.; Rozenberg, B.A.; Dzhavadyan, E.A.; Bogdanova, L.M. Cure shrinkage defects in epoxy resins. *Polymer* **1995**, *36*, 2013–2017, doi:10.1016/0032-3861(95)91446-E.
6. *Advances in Structural Adhesive Bonding*; Elsevier, 2010, ISBN 9781845694357.
7. Kushizaki, Y.; Yamada, T. Analysis of Molding Process for Epoxy Resin Used for Electrical Insulator. In *AIP Conference Proceedings. MATERIALS PROCESSING AND DESIGN; Modeling, Simulation and Applications; NUMIFORM '07; Proceedings of the 9th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes, Porto (Portugal), 17-21 June 2007*; AIP, 2007; pp 1193–1198.
8. Canadell, J.; Mantecón, A.; Cádiz, V. Microwave-Accelerated Polymerization of 2-Phenoxymethyl-1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane with Diglycidyl Ether of Bisphenol A. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2018–2025, doi:10.1002/macp.200700157.
9. Nagasawa, T.; Ochiai, B.; Endo, T. Infrared thermographic analysis on copolymerization of spiroorthoester with oxetane. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1388–1393, doi:10.1002/pola.21884.
10. Acosta Ortiz, R.; Berlanga Duarte, M.L.; Robles Olivares, J.L.; Sangermano, M. Synthesis of the fluorene spiroorthocarbonate and the evaluation of its antishrinking activity in the cationic photopolymerization of an epoxy resin. *Designed Monomers and Polymers* **2013**, *16*, 323–329, doi:10.1080/15685551.2012.747148.
11. Berlanga Duarte, M.L.; Reyna Medina, L.A.; Torres Reyes, P.; Esparza González, S.C.; Herrera González, A.M. Dental restorative composites containing methacrylic spiroorthocarbonate monomers as antishrinking matrixes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47114, doi:10.1002/app.47114.
12. Tsekmes, I.A.; Kochetov, R.; Morshuis, P.H.F.; Smit, J.J. Thermal conductivity of polymeric composites: A review. In *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD). 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), Bologna, Italy, 30 Jun.–04 Jul. 2013*; IEEE, 2013 - 2013; pp 678–681, ISBN 978-1-4673-4461-6.

13. Pleșa, I.; Nottingher, P.V.; Schlögl, S.; Sumereder, C.; Muhr, M. Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications. *Polymers (Basel)* **2016**, *8*, doi:10.3390/polym8050173.
14. Nichols, F.S.; Flowers, R.G. Prediction of Shrinkage in Addition Polymerizations. *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 292–295, doi:10.1021/ie50482a024.
15. Oskar Nuyken; Ralf Böhner; Christoph Erdmann. Oxetane photopolymerization—A system with low volume shrinkage. *Macromolecular Symposia* **1996**, *107*, 125–138, doi:10.1002/masy.19961070113.
16. Soo-Jin Park; Gun-Young Heo; Fan-Long Jin. Thermal and Cure Shrinkage Behaviors of Epoxy Resins Cured by Thermal Cationic Catalysts. *Macromolecular Research* **2015**, *23*, 156–160, doi:10.1007/s13233-015-3028-y.
17. Xiaoli Miao; Yaogang Li; Qinghong Zhang; Meifang Zhu; Hongzhi Wang. Low shrinkage light curable dental nanocomposites using SiO<sub>2</sub> microspheres as fillers. *Materials Science and Engineering C* **2012**, *32*, 2115–2121, doi:10.1016/j.msec.2012.05.053.
18. Spinell, T.; Schedle, A.; Watts, D.C. Polymerization shrinkage kinetics of dimethacrylate resin-cements. *Dent. Mater.* **2009**, *25*, doi:10.1016/j.dental.2009.04.008.
19. Ferracane, J.L. Current trends in dental composites. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **1995**, *6*, 302–318, doi:10.1177/10454411950060040301.
20. Haider, M.; Hubert, P.; Lessard, L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 994–1009, doi:10.1016/j.compositesa.2006.06.020.
21. Liu, C.J.; Kiasat, M.S.; Nijhof, A.H.J.; Blokland, H.; Marissen, R. The effect of the addition of a low profile additive on the curing shrinkage of an unsaturated polyester resin. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 18–25, doi:10.1002/pen.11393.
22. Carioscia, J.A.; Lu, H.; Stanbury, J.W.; Bowman, C.N. Thiol-ene oligomers as dental restorative materials. *Dental Materials* **2005**, *21*, 1137–1143, doi:10.1016/j.dental.2005.04.002.
23. Chung, C.-M.; Kim, M.-S.; Kim, J.-G.; Jang, D.-O. Synthesis and photopolymerization of trifunctional methacrylates and their application as dental monomers. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *62*, 622–627, doi:10.1002/jbm.10359.
24. Yu Jian; Yong He; Tongzhou Jiang; Chunguang Li; Wantai Yang; Jun Nie. Volume shrinkage of UV-curable coating formulation investigated by real-time laser reflection method. *J Coat Technol Res* **2013**, *10*, 231–237, doi:10.1007/s11998-012-9446-2.
25. Tian Li; Huajun Qin; Yi Liu; Xinhui Zhong; Angels Serra. Hyperbranched polyester as additives in filled and unfilled epoxy-novolac systems. *Polymer* **2012**, *53*, 5864–5872, doi:10.1016/j.polymer.2012.10.028.
26. Morell, M.; Erber, M.; Ramis, X.; Ferrando, F.; Voit, B.; Serra, A. New epoxy thermosets modified with hyperbranched poly(ester-amide) of different

- molecular weight. *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 1498–1509, doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.04.015.
27. Moszner, N.; Zeuner, F.; Völkel, T.; Rheinberger, V. Synthesis and polymerization of vinylcyclopropanes. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2173–2187, doi:10.1002/(SICI)1521-3935(19991001)200:10<2173:AID-MACP2173>3.0.CO;2-A.
  28. Sugiyama, J.; Ohashi, K.; Ueda, M. Free Radical Polymerization of Volume Expandable Vinylcyclopropane. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5543–5546, doi:10.1021/ma00098a005.
  29. Sugiyama, J.-i.; Kayamori, N.; Shimada, S.-i. Free Radical Ring-Opening Polymerization of 1,1-Bis[(1-adamantyloxy)carbonyl]-2-vinylcyclopropane. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1943–1950, doi:10.1021/ma9513675.
  30. Chiba, H.; Kitazume, K.; Yamada, S.; Endo, T. Synthesis and radical ring-opening polymerization of adamantane-containing bifunctional vinylcyclopropane undergoing volume expansion on polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 39–43, doi:10.1002/pola.27904.
  31. Hino, T.; Inoue, N.; Endo, T. Unexpected Volume Expanding Behavior on Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Bearing a Five- or Six-Membered-Ring Cyclic Carbonate Followed by a Cationic Ring-Opening Cross-Linking Reaction. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9660–9663, doi:10.1021/ma048037h.
  32. Hino, T.; Inoue, N.; Endo, T. Detailed study of the ring-opening metathesis polymerization of norbornene bearing a five- or six-membered ring cyclic carbonate along with volume expansion. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 395–405, doi:10.1002/pola.21073.
  33. Bernd Trathnigg; Gerhard Hippmann; Hans Junek. Polymerization of spiroorthoesters. III. Syntheses of monomers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1982**, *105*, 1–7, doi:10.1002/apmc.1982.051050101.
  34. Canadell, J.; Mantecón, A.; Cádiz, V. Novel silicon-containing spiroorthoester to confer combined flame retardancy and low shrinkage properties to epoxy resins. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4211–4224, doi:10.1002/pola.22164.
  35. Canadell, J.; Mantecón, A.; Cádiz, V. Synthesis of a novel bis-spiroorthoester containing 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide as a substituent: Homopolymerization and copolymerization with diglycidyl ether of bisphenol A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1980–1992, doi:10.1002/pola.21962.
  36. Miyata, T.; Matsumoto, K.; Yonemori, S.; Endo, T. Synthesis and polymerization of styrene monomers bearing spiroorthoester structure and volume change during crosslinking by double ring-opening of the pendant spiroorthoesters of the obtained polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1790–1795, doi:10.1002/pola.27184.
  37. Kume, M.; Hirano, A.; Ochiai, B.; Endo, T. Copolymers containing a spiroorthoester moiety that undergo no shrinkage during cationic crosslinking. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3666–3673, doi:10.1002/pola.21462.

38. Canadell, J.; Hunt, B.J.; Cook, A.G.; Mantecón, A.; Cádiz, V. Phosphorylated copolymers containing pendant, crosslinkable spiro orthoester moieties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6728–6737, doi:10.1002/pola.21795.
39. Canadell, J.; Mantecón, A.; Cádiz, V. Crosslinking of a polyacrylate bearing a spiroorthoester pendant group with mixtures of diglycidyl ether of bisphenol A and phosphorus-containing glycidyl derivatives. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1920–1930, doi:10.1002/pola.21956.
40. Rokicki, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 259–342, doi:10.1016/S0079-6700(00)00006-X.
41. Nagai, D.; Nishida, M.; Nagasawa, T.; Ochiai, B.; Miyazaki, K.; Endo, T. Non-Shrinking Networked Materials from the Cross-Linking Copolymerization of Spiroorthocarbonate with Bifunctional Oxetane. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 921–925, doi:10.1002/marc.200600123.
42. Sangermano, M.; Duarte, M.L.B.; Ortiz, R.A.; Gómez, A.G.S.; Valdez, A.E.G. Diol spiroorthocarbonates as antishrinkage additives for the cationic photopolymerization of bisphenol-A–diglycidyl ether. *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70*, 98–102, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2009.10.010.
43. Xu, X.; Wu, Y.; Wang, C. Synthesis of DOPO-based spiroorthocarbonate and its application in epoxy resin. *Designed Monomers and Polymers* **2015**, *18*, 690–697, doi:10.1080/15685551.2015.1070501.
44. Xu, X.; Zhou, L.; Liang, B.; Wu, Y.; Wang, C. Synthesis of Copolymers Containing Double Spiro Orthocarbonate and Used as Anti-shrinkage Additives in Epoxy Resin Composite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2014**, *53*, 753–759, doi:10.1080/03602559.2013.869697.
45. Mori, Y.; Sudo, A.; Endo, T. Effect of oligo(spiroorthocarbonate)s on the volume shrinkage of epoxides during crosslinking by sulfonium salt-initiated cationic polymerization of epoxides. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 1564–1568, doi:10.1002/pola.29420.
46. Acosta Ortiz, R.; Savage Gomez, A.G.; Berlanga Duarte, M.L.; Garcia Valdez, A.E. The effect of a dithiol spiroorthocarbonate on mechanical properties and shrinkage of a dental resin. *Designed Monomers and Polymers* **2015**, *18*, 73–78, doi:10.1080/15685551.2014.947555.
47. Morikawa, H.; Sudo, A.; Nishida, H.; Endo, T. Volume-expandable monomer 5,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one: Its copolymerization behavior with epoxide and its applications to shrinkage-controlled epoxy-curing systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 372–378, doi:10.1002/app.21431.
48. Rokicki, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 259–342, doi:10.1016/S0079-6700(00)00006-X.
49. Takata, T.; Sanda, F.; Ariga, T.; Nemoto, H.; Endo, T. Cyclic carbonates, novel expandable monomers on polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 461–469, doi:10.1002/marc.1997.030180602.
50. Ning, X.; Ishida, H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their

- polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1121–1129, doi:10.1002/pola.1994.080320614.
51. Joy Dunkers; Hatsuo Ishida. Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with strong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1913–1921, doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<1913:AID-POLA4>3.0.CO;2-E.
  52. Fatmanur Kasapoglu; Ioan Cianga; Yusuf Yagci; Tsutomu Takeichi. Photoinitiated cationic polymerization of monofunctional benzoxazine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 3320–3328, doi:10.1002/pola.10913.
  53. Wang, Y.-X.; Ishida, H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. *Polymer* **1999**, *40*, 4563–4570, doi:10.1016/S0032-3861(99)00074-9.
  54. Ishida, H.; Low, H.Y. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1099–1106, doi:10.1021/ma960539a.
  55. Dunkers, J.; Zarate, E.A.; Ishida, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding Characteristics of N,N-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)methylamine, A Benzoxazine Dimer. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13514–13520, doi:10.1021/jp961293e.
  56. Goward, G.R.; Sebastiani, D.; Schnell, I.; Spiess, H.W.; Kim, H.-D.; Ishida, H. Benzoxazine Oligomers: Evidence for a Helical Structure from Solid-State NMR Spectroscopy and DFT-Based Dynamics and Chemical Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5792–5800, doi:10.1021/ja029059r.
  57. Jongsma, L.A.; Kleverlaan, C.J. Influence of temperature on volumetric shrinkage and contraction stress of dental composites. *Dent. Mater.* **2015**, *31*, 721–725, doi:10.1016/j.dental.2015.03.009.
  58. Theunis G. Oberholzer; Sias R. Grobler; Cornelis H. Pameijer; Roelof J. Rossouw. A modified dilatometer for determining volumetric polymerization shrinkage of dental materials. *Measurement Science and Technology* **2002**, *13*, 78–83, doi:10.1088/0957-0233/13/1/310.
  59. Amore, R.; Pagani, C.; Youssef, M.N.; Anauate Netto, C.; Lewgoy, H.R. Polymerization shrinkage evaluation of three packable composite resins using a gas pycnometer. *Pesqui. Odontol. Bras.* **2003**, *17*, 273–277, doi:10.1590/s1517-74912003000300013.
  60. Cook, W.D.; Forrest, M.; Goodwin, A.A. A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. *Dental Materials* **1999**, *15*, 447–449, doi:10.1016/S0109-5641(99)00073-1.
  61. He, Y.; Yao, M.; Nie, J. Shrinkage in UV-Curable Coatings. In *Protective Coatings: Film Formation and Properties*; Wen, M., Dušek, K., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2017; pp 195–223, ISBN 978-3-319-51625-7.
  62. Li, C.; Potter, K.; Wisnom, M.R.; Stringer, G. In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method. *Composites Science and Technology* **2004**, *64*, 55–64, doi:10.1016/S0266-3538(03)00199-4.

63. Gee, A.J. de; Feilzer, A.J.; Davidson, C.L. True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer. *Dental Materials* **1993**, *9*, 11–14, doi:10.1016/0109-5641(93)90097-A.
64. Lee, I.-B.; Cho, B.-H.; Son, H.-H.; Um, C.-M.; Lim, B.-S. The effect of consistency, specimen geometry and adhesion on the axial polymerization shrinkage measurement of light cured composites. *Dental Materials* **2006**, *22*, 1071–1079, doi:10.1016/j.dental.2005.08.012.
65. Watts, D.C.; Cash, A.J. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dental Materials* **1991**, *7*, 281–287, doi:10.1016/S0109-5641(05)80030-2.
66. Khoun, L.; Centea, T.; Hubert, P. Characterization Methodology of Thermoset Resins for the Processing of Composite Materials — Case Study: CYCOM 890RTM Epoxy Resin. *Journal of Composite Materials* **2010**, *44*, 1397–1415, doi:10.1177/0021998309353960.
67. Schmidt, C.; Scherzer, T. Monitoring of the shrinkage during the photopolymerization of acrylates using hyphenated photorheometry/near-infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 729–739, doi:10.1002/polb.23694.
68. Nawab, Y.; Shahid, S.; Boyard, N.; Jacquemin, F. Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites. *J Mater Sci* **2013**, *48*, 5387–5409, doi:10.1007/s10853-013-7333-6.
69. Lau, A.; Li, J.; Heo, Y.C.; Fok, A. A study of polymerization shrinkage kinetics using digital image correlation. *Dent. Mater.* **2015**, *31*, 391–398, doi:10.1016/j.dental.2015.01.001.
70. Exner, W.; Kühn, A.; Szewieczek, A.; Opitz, M.; Mahrholz, T.; Sinapius, M.; Wierach, P. Determination of volumetric shrinkage of thermally cured thermosets using video-imaging. *Polymer Testing* **2016**, *49*, 100–106, doi:10.1016/j.polymertesting.2015.11.014.
71. Chiang, Y.-C.; Rösch, P.; Dabanoglu, A.; Lin, C.-P.; Hickel, R.; Kunzelmann, K.-H. Polymerization composite shrinkage evaluation with 3D deformation analysis from microCT images. *Dent. Mater.* **2010**, *26*, 223–231, doi:10.1016/j.dental.2009.09.013.
72. Sun, J.; Eidelman, N.; Lin-Gibson, S. 3D mapping of polymerization shrinkage using X-ray micro-computed tomography to predict microleakage. *Dent. Mater.* **2009**, *25*, 314–320, doi:10.1016/j.dental.2008.07.010.
73. Blythe, A.R.; Bloor, D. *Electrical properties of polymers*, 2. ed., digitally printed version (with corr.); Cambridge Univ. Press: Cambridge, 2008, ISBN 0521558387.
74. Dervos, C.T.; Paraskevas, C.D.; Skafidas, P.D.; Vassiliou, P. A Complex Permittivity Based Sensor for the Electrical Characterization of High-Voltage Transformer Oils. *Sensors* **2005**, *5*, 302–316, doi:10.3390/s5040302.
75. T. W. Dakin. Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2006**, *22*, 11–28, doi:10.1109/MEI.2006.1705854.
76. Fimberger, M.; Tsekmes, I.-A.; Kochetov, R.; Smit, J.J.; Wiesbrock, F. Crosslinked Poly(2-oxazoline)s as "Green" Materials for Electronic Applications. *Polymers (Basel)* **2015**, *8*, doi:10.3390/polym8010006.

77. Thomas Andritsch. *Epoxy Based Nanodielectrics for High Voltage DC-Applications: Synthesis, Dielectric Properties and Space Charge Dynamics*, 2010.
78. Pleșa, I.; Noțingher, P.V.; Stancu, C.; Wiesbrock, F.; Schlögl, S. Polyethylene Nanocomposites for Power Cable Insulations. *Polymers (Basel)* **2019**, *11*, 24, doi:10.3390/polym11010024.
79. Jarvid, M.; Johansson, A.; Kroon, R.; Bjuggren, J.M.; Wutzel, H.; Englund, V.; Gubanski, S.; Andersson, M.R.; Müller, C. A New Application Area for Fullerenes: Voltage Stabilizers for Power Cable Insulation. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 897–902, doi:10.1002/adma.201404306.
80. Zhou, Y.; Peng, S.; Hu, J.; He, J. Polymeric insulation materials for HVDC cables: Development, challenges and future perspective. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2017**, *24*, 1308–1318, doi:10.1109/TDEI.2017.006205.
81. James L. Nash. Biaxially oriented polypropylene film in power capacitors. *Polymer Engineering & Science* **1988**, *28*, 862–870, doi:10.1002/pen.760281307.
82. Fisch, W.; Hofmann, W.; Koskikallio, J. The curing mechanism of epoxy resins. *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 429–441, doi:10.1002/jctb.5010061005.
83. Denq, B.-L.; Hu, Y.-S.; Chen, L.-W.; Chiu, W.-Y.; Wu, T.-R. The curing reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 229–237, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991003)74:1<229:AID-APP28>3.0.CO;2-C.
84. Zou, C.; Fothergill, J.; Rowe, S. The effect of water absorption on the dielectric properties of epoxy nanocomposites. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2008**, *15*, 106–117, doi:10.1109/T-DEI.2008.4446741.
85. Ishida, H.; Allen, D.J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1019–1030, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960430)34:6<1019:AID-POLB1>3.0.CO;2-T.
86. Lligadas, G.; Tüzün, A.; Ronda, J.C.; Galià, M.; Cádiz, V. Polybenzoxazines: new players in the bio-based polymer arena. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6636–6644, doi:10.1039/C4PY00914B.
87. Seon Ho Lee; Ki Seok Kim; Ji Hye Shim; Cheol-Hee Ahn. High-Performance Printed Circuit Board Materials Based on Benzoxazine and Epoxy Blend System. *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 388–393, doi:10.1007/s13233-018-6046-7.
88. Tracton, A.A. *Coatings materials and surface coatings*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007, ISBN 9781420044058.
89. Bye, C.N. Casein and Mixed Protein Adhesives. In *Handbook of Adhesives*; Skeist, I., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1990; pp 135–152, ISBN 978-1-4612-8019-4.
90. Indarto, A.; Murti, A.W.; Husnayain, F.; Garniwa, I.; Rahardjo, A.; Hudaya, C. Influence of different adhesives on partial discharge in power transformer winding cylinder insulation. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2020**, *27*, 964–970, doi:10.1109/TDEI.2020.008533.
91. Müller, C.; Zhang, Z.; Schwarz, R.; Pukel, G.; Wiesbrock, F.; Bakija, B.; Muhr, M. Adhesives for bonding transformerboard: partial discharge and ageing

- behaviour. *Elektrotech. Inftech.* **2018**, *135*, 623–627, doi:10.1007/s00502-018-0668-6.
92. Hoyle, C.E.; Bowman, C.N. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2010**, *49*, 1540–1573, doi:10.1002/anie.200903924.
93. Badia, J.D.; Teruel-Juanes, R.; Acebo, C.; Gil-Castell, O.; Serra, A.; Ribes-Greus, A. Dielectric spectroscopy of novel thiol-ene/epoxy thermosets obtained from allyl-modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and diglycidylether of bisphenol A. *European Polymer Journal* **2019**, *113*, 98–106, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.001.
94. Sun, H.; Jiang, C.; Ning, N.; Zhang, L.; Tian, M.; Yuan, S. Homogeneous dielectric elastomers with dramatically improved actuated strain by grafting dipoles onto SBS using thiol-ene click chemistry. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4072–4080, doi:10.1039/C6PY00581K.
95. Yang, K.; Huang, X.; Zhu, M.; Xie, L.; Tanaka, T.; Jiang, P. Combining RAFT polymerization and thiol-ene click reaction for core-shell structured polymer@BaTiO<sub>3</sub> nanodielectrics with high dielectric constant, low dielectric loss, and high energy storage capability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1812–1822, doi:10.1021/am4048267.
96. Ayoob, R.; Alhabill, F.; Andritsch, T.; Vaughan, A. Enhanced dielectric properties of polyethylene/hexagonal boron nitride nanocomposites. *J Mater Sci* **2018**, *53*, 3427–3442, doi:10.1007/s10853-017-1786-y.
97. Eibel, A.; Marx, P.; Jin, H.; Tsekmes, I.-A.; Mühlbacher, I.; Smit, J.J.; Kern, W.; Wiesbrock, F. Enhancement of the Insulation Properties of Poly(2-oxazoline)-co-Polyester Networks by the Addition of Nanofillers. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1700681, doi:10.1002/marc.201700681.
98. Iyer, G.; Gorur, R.; Richert, R.; Krivda, A.; Schmidt, L. Dielectric properties of epoxy based nanocomposites for high voltage insulation. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2011**, *18*, 659–666, doi:10.1109/TDEI.2011.5931050.
99. Tanaka, T.; Kozako, M.; Fuse, N.; Ohki, Y. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2005**, *12*, 669–681, doi:10.1109/TDEI.2005.1511092.
100. *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004.* Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004, Toulouse, France, July 5-9, 2004; IEEE, 2004.
101. Kline, D.E. Thermal conductivity studies of polymers. *J. Polym. Sci.* **1961**, *50*, 441–450, doi:10.1002/pol.1961.1205015413.
102. Mehra, N.; Mu, L.; Ji, T.; Yang, X.; Kong, J.; Gu, J.; Zhu, J. Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. *Applied Materials Today* **2018**, *12*, 92–130, doi:10.1016/j.apmt.2018.04.004.
103. Choy, C.L.; Ong, E.L.; Chen, F.C. Thermal diffusivity and conductivity of crystalline polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 2325–2335, doi:10.1002/app.1981.070260719.
104. Chen, H.; Ginzburg, V.V.; Yang, J.; Yang, Y.; Liu, W.; Huang, Y.; Du, L.; Chen, B. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. *Progress in Polymer Science* **2016**, *59*, 41–85, doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.

105. Zhang, G.; Xia, Y.; Wang, H.; Tao, Y.; Tao, G.; Tu, S.; Wu, H. A Percolation Model of Thermal Conductivity for Filled Polymer Composites. *Journal of Composite Materials* **2010**, *44*, 963–970, doi:10.1177/0021998309349690.
106. Yung, K.C.; Liem, H. Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3587–3591, doi:10.1002/app.27027.
107. Hong, J.-P.; Yoon, S.-W.; Hwang, T.; Oh, J.-S.; Hong, S.-C.; Lee, Y.; Nam, J.-D. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers. *Thermochimica Acta* **2012**, *537*, 70–75, doi:10.1016/j.tca.2012.03.002.
108. Parker, W.J.; Jenkins, R.J.; Butler, C.P.; Abbott, G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 1679–1684, doi:10.1063/1.1728417.
109. E37 Committee. *Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique*; ASTM International: West Conshohocken, PA.
110. *23. Leobener Kunststoff-Kolloquium. 13.-14. November 2014*; Lehrstuhl für Verarbeitung von Verbundwerkstoffen, Department Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben: Leoben, 2014, ISBN 978-3-9503248-3-9.
111. Parida, S.K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121*, 77–110, doi:10.1016/j.cis.2006.05.028.
112. Takei, T.; Yamazaki, A.; Watanabe, T.; Chikazawa, M. Water Adsorption Properties on Porous Silica Glass Surface Modified by Trimethylsilyl Groups. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *188*, 409–414, doi:10.1006/jcis.1997.4777.
113. Shin, Y.-J.; Su, C.-C.; Shen, Y.-H. Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte. *Materials Research Bulletin* **2006**, *41*, 1964–1971, doi:10.1016/j.materresbull.2006.01.032.
114. Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 84th ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla., 2003, ISBN 978-0-8493048-4-2.
115. Remuñán-López, C.; Bodmeier, R. Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films. *Journal of Controlled Release* **1997**, *44*, 215–225, doi:10.1016/S0168-3659(96)01525-8.
116. Schulz, B.; Hoffmann, M. Thermophysical properties of the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO. *High Temp.-High Press.* **2002**, *34*, 203–212, doi:10.1068/htjr018.
117. Swier, S.; van Assche, G.; van Mele, B. Reaction kinetics modeling and thermal properties of epoxy-amines as measured by modulated-temperature DSC. I. Linear step-growth polymerization of DGEBA + aniline. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2798–2813, doi:10.1002/app.13466.
118. Dahmen, W.; Reusken, A. *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, 2., korrigierte Aufl.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN 978-3540764922.
119. Eck. *Mathematische Modellierung*; Springer Berlin Heidelberg, 2017, ISBN 978-3662543344.

120. Lutz, J. *Semiconductor power devices. Physics, characteristics, reliability*; Springer: Heidelberg [etc.], op. 2011, ISBN 978-3-642-11124-2.
121. Durand, C.; Klingler, M.; Coutellier, D.; Naceur, H. Power Cycling Reliability of Power Module: A Survey. *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* **2016**, *16*, 80–97, doi:10.1109/TDMR.2016.2516044.
122. Matyjaszewski, K.; Chabanne, P.; Tighzert, L.; Pascault, J.P. Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1447–1458, doi:10.1002/pola.1994.080320806.
123. Chikaoka, S.; Takata, T.; Endo, T. New aspects of cationic polymerization of spiroorthoester: cationic single ring-opening polymerization and equilibrium polymerization. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6557–6562, doi:10.1021/ma00025a001.
124. Mashimo, S.; Yagihara, S.; Chiba, A. Dielectric relaxation of oxide polymers in dilute solution. *Macromolecules* **1984**, *17*, 630–634, doi:10.1021/ma00134a020.
125. Sengwa, R.K.; Kaur, K.; Chaudhary, R. Dielectric properties of low molecular weight poly(ethylene glycol)s. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 599–608, doi:10.1002/1097-0126(200006)49:6<599:AID-PI425>3.0.CO;2-K.
126. Lu, H.; Carioscia, J.A.; Stansbury, J.W.; Bowman, C.N. Investigations of step-growth thiol-ene polymerizations for novel dental restoratives. *Dent. Mater.* **2005**, *21*, 1129–1136, doi:10.1016/j.dental.2005.04.001.
127. Du, Y.; Xu, J.; Sakizadeh, J.D.; Weiblen, D.G.; McCormick, A.V.; Francis, L.F. Modulus- and Surface-Energy-Tunable Thiol-ene for UV Micromolding of Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24976–24986, doi:10.1021/acsami.7b06339.
128. Marinov, Y.G.; Hadjichristov, G.B.; Petrov, A.G.; Koduru, H.K.; Marino, L.; Scaramuzza, N. Dielectric and electrical behaviours of polymeric (PEO/PVP):NaIO<sub>4</sub> composite for solid electrolytes. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2017**, *794*, 12020, doi:10.1088/1742-6596/794/1/012020.
129. Arya, A.; Sadiq, M.; Sharma, A.L. Salt concentration and temperature dependent dielectric properties of blend solid polymer electrolyte complexed with NaPF<sub>6</sub>. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *12*, 554–564, doi:10.1016/j.matpr.2019.03.098.
130. Chiappone, A.; Fantino, E.; Roppolo, I.; Lorusso, M.; Manfredi, D.; Fino, P.; Pirri, C.F.; Calignano, F. 3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol-Gel Technique. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5627–5633, doi:10.1021/acsami.5b12578.
131. Chiappone, A.; Jeremias, S.; Bongiovanni, R.; Schönhoff, M. NMR study of photo-crosslinked solid polymer electrolytes: The influence of monofunctional oligoethers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2013**, n/a–n/a, doi:10.1002/polb.23371.
132. Diesen, H.8.A.D. Crosslinking polyethylene and polyamide by organic peroxide - esp. re-use of composite packaging material. DE19893938552 19891121, November 21, 1989.

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Reduktion des Schrumpfs durch Einsatz von Oligomeren am Beispiel eines Acrylatharzes. TMPTA: Trimethylolpropantriacylat; EO: Ethylenoxid. ....	8
Abbildung 3-2: Möglicher Mechanismus der radikalischen Ringöffnungspolymerisation von 2-Vinylcyclopropanen. ....	9
Abbildung 3-3: ROMP von Norbornenen mit zyklischen Carbonat-Gruppen. ....	10
Abbildung 3-4: (a; oben) Synthese von Spiroorthoestern durch die Reaktion von Epoxiden mit Lactonen. (b; unten) Schematische Darstellung der doppelten Ringöffnungspolymerisation von Spiroorthoestern. ....	11
Abbildung 3-5: Beispiele für Polymere mit SOE-Gruppen in der Seitenkette. ....	12
Abbildung 3-6: (a; oben) Synthese von Spiroorthocarbonaten durch säurekatalysierte Kondensation von Tetraethylorthocarbonat mit Diolen. (b; unten) Schematische Darstellung der kationischen doppelten Ringöffnungspolymerisation von Spiroorthocarbonaten. ....	13
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Copolymerisation von DGEBA mit SOC-Fl. ....	14
Abbildung 3-8: (a; oben) Schematische Darstellung der Polymerisation von Benzoxazinen. (b; unten links) Volumenexpansionen unterschiedlich substituierter Benzoxazin-Monomere. (c; unten rechts) Mögliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in einem Benzoxazin-Dimer. ....	16
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Gaspyknometers. ....	17
Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Linometers. ....	19
Abbildung 3-11: Schematische Darstellung eines parallelen Plattenkondensators mit einem Dielektrikum zwischen den Platten. ....	20
Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Polarisationsmechanismen in Dielektrika in Abhängigkeit von der Frequenz [77]. ....	22
Abbildung 3-13: Chemische Struktur von Bisphenol-A Diglycidylether DGEBA, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid MHPA und Diethylentriamin DETA. ....	24
Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Tanaka-Modells für Nanokomposite [99]. ....	27

Abbildung 3-15: (a; links) Wärmeleitfähigkeit ausgewählter elektrisch isolierender Füllstoffe [13]. (b; rechts) Schematische Darstellung thermisch leitfähiger Wege in Kompositen nach Überschreiten der Perkolationsschwelle.....	29
Abbildung 4-1: Bildmitte: Funktionalisierung der SiO <sub>2</sub> - und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanopartikel mit Hexamethyldisilazan HMDS und Fotografien der SiO <sub>2</sub> - und SiO <sub>2</sub> -TMS-Partikel in Wasser (links und rechts): Die trimethylsilyl-funktionalisierten Nanopartikel sind nicht mehr in Wasser dispergierbar. ....	33
Abbildung 4-2: (a; oben links) FT-IR Spektren der SiO <sub>2</sub> - und SiO <sub>2</sub> -TMS-Partikel. (b; oben rechts) FT-IR Spektren der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TMS-Partikel. (c; unten links) FT-IR Spektren der BN Partikel. (d; unten rechts) <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der unmodifizierten und funktionalisierten SiO <sub>2</sub> - und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Partikel.....	34
Abbildung 4-3: Thermogravimetrische Analysen der unfunktionalisierten und funktionalisierten Nanopartikel. ....	35
Abbildung 4-4: Vernetzungsreaktion von DGEBA mit AEAP.....	36
Abbildung 4-5: DSC-Messungen der Vernetzungskinetik des ungefüllten Epoxid-Aminharzes und der Nanokomposite.....	37
Abbildung 4-6: TEM-Aufnahmen des ungefüllten Epoxidharzes (oben links) sowie der Nanokomposite mit 5 Gew.-% (b; oben Mitte) SiO <sub>2</sub> -, (c; oben rechts) SiO <sub>2</sub> -TMS-, (d; unten links) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -, (e; unten Mitte) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TMS- und (f; unten rechts) BN-Partikeln. ....	37
Abbildung 4-7: Dielektrische Spektroskopie der getrockneten Komposite bei -20, 0, 20, 40 und 60 °C: (a; links) Realteil der relativen Permittivität ε' <sub>r</sub> . (b; mittig) Imaginärteil der relativen Permittivität ε'' <sub>r</sub> . (c; rechts ) Dielektrischer Verlustfaktor tan δ. ....	39
Abbildung 4-8: Verlustfaktor der unter Umgebungsbedingungen gelagerten Materialien bei: (a; oben links) -20 °C, (b; oben rechts) 0 °C, (c; Mitte links) 20 °C, (d; Mitte rechts) 40 °C und (e; unten links) 60 °C. (f; unten rechts) Vergleich der Verlustfaktoren tan δ der getrockneten und unter Umgebungsbedingungen gelagerten SiO <sub>2</sub> -Komposite bei 1 Hz. ....	42
Abbildung 4-9: Durchschlagsspannung und Weibullverteilung der Durchschlagswahrscheinlichkeit des ungefüllten Harzes und der Nanokomposite. (a; oben) Unter Wechselfspannung. (b; unten) Unter Gleichspannung.....	44
Abbildung 4-10: Wasseraufnahme des ungefüllten Harzes und der Nanokomposite. ...	45
Abbildung 4-11: Darstellung der Präparation von Gradienten-Kompositen. ....	48

Abbildung 4-12: (a; links) Temperaturleitfähigkeit der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits. (b; rechts) Spezifische Wärmekapazität der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits.....	49
Abbildung 4-13: Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Schichten des Gradienten-Komposits (LFA-Messungen).....	51
Abbildung 4-14: Vergleich der gemessenen Wärmeleitfähigkeit mittels GHFM (des ungeschnittenen Komposits) und der mittels LFA gemessenen Wärmeleitfähigkeit der obersten und untersten Schicht eines Gradienten-Komposits. ....	51
Abbildung 4-15: Aufbau des Simulationsmodells aus Kupferschichten (1 und 3), einer Siliziumschicht (2) und dem epoxid-basierenden Gradienten-Komposit (4).....	53
Abbildung 4-16: (a; links) Applikation des Wärmestroms auf der Oberfläche der Siliziumschicht. (b; rechts) Zyklen der thermischen Belastung und Entlastung. ....	54
Abbildung 4-17: Temperaturfelder im Epoxid-Komposit unter Berücksichtigung des Gradienten-Verhaltens. (a) Unmittelbar nach dem letzten thermischen Belastungszyklus. (b) 3 s nach dem letzten thermischen Belastungszyklus.....	55
Abbildung 4-18: Evaluierungspunkte auf der Oberseite der Siliziumschicht, der Kupferschicht und jeder der acht Schichten des Gradienten-Komposits.....	56
Abbildung 4-19: Temperaturverlauf entlang der Evaluationspunkte im Modellaufbau. (a; links) Direkt nach dem letzten thermischen Belastungsschritt. (b; rechts) 3 s nach dem letzten thermischen Entlastungsschritt. ....	57
Abbildung 4-20: (a; links) Temperaturentwicklung auf der Oberseite der Siliziumschicht. (b; rechts) Temperaturentwicklung auf der Oberseite der obersten Schicht des Epoxidharz-Komposits. ....	57
Abbildung 4-21: Thermische Leitfähigkeit der Epoxid-hBN-Komposite. (a; links) Bornitrid-Partikel des Herstellers 3M. (b; rechts) Bornitrid-Partikel des Herstellers Momentive. .	59
Abbildung 4-22: (a; oben) Synthese der Spiroorthoester. (b) Mögliche Stereoisomere der synthetisierten Spiroorthoester SOE-allyl und SOE-Ph. ....	61
Abbildung 4-23: <sup>1</sup> H-NMR Spektren der Spiroorthoester SOE-allyl und SOE-Ph. ....	61
Abbildung 4-24: (a; oben) Asymmetrische Einheit der Kristallstrukturanalyse von SOE-Ph (ORTEP-Diagramm, die Schwingungsellipsoide beschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). (b; unten) Packungsdiagramm der SOE-Ph Moleküle in der kristallinen Phase. ....	62

Abbildung 4-25: (a; oben) Chemische Struktur der verwendeten Monomere. (b; Mitte) Chemische Strukturen der Photoinitiatoren. (c; unten links) Mechanismus der radikalischen Thiol-En Klick-Reaktion. (d; unten rechts) Kationische doppelte Ringöffnungspolymerisation der SOE-Gruppen.....	64
Abbildung 4-26: (a; links) IR Spektren der Formulierung mit 30 Gew.-% SOE-allyl vor Belichtung und nach 60 s Belichtung. (b) Dynamisch-mechanische Analyse der ausgehärteten Thiol-En-Netzwerke.....	65
Abbildung 4-27: Chemische Struktur der verwendeten Monomere zur Präparation von <i>high-k</i> Dielektrika mittels Thiol-en Klick-Reaktion.....	68
Abbildung 4-28: (a; oben) FT-IR Spektren des reinen Thiol-en Harzes vor und nach der Aushärtung sowie berechneter Umsatz der Thiol- und Alkengruppen. (b; unten) FT-IR Spektren der Formulierung SOE50 vor und nach der Aushärtung sowie berechneter Umsatz der Thiol-, Alken- und SOE-Gruppen.....	71
Abbildung 4-29: (a; links) Berechnete Oberflächenenergien der Polymernetzwerke. (b; rechts) Zeta-Potential der Polymernetzwerke.....	72
Abbildung 4-30: Permittivitäts-Messungen der ausgehärteten Polymernetzwerke: (a; oben links) Realteil der relativen Permittivität. (b; oben rechts) Realteil der relativen Permittivität bei 1 Hz in Abhängigkeit vom SOE-Gehalt. (c; unten links) Imaginärteil der relativen Permittivität. (d; unten rechts) Verlustfaktor $\tan \delta$ .....	73
Abbildung 4-31: Elektrische Leitfähigkeit der Polymernetzwerke.....	75
Abbildung 4-32: Dynamisch-mechanische Analyse der Polymernetzwerke: (a; links) Speichermodul. (b; rechts) Verlustfaktor $\tan \delta$ .....	75
Abbildung 4-33: Mittels Nanoindentations-Messungen bestimmter E-Modul der Polymernetzwerke.....	77
Abbildung 4-34: (a; links) 3D-Gedruckte Strukturen der Formulierungen SOE 0, SOE 10, SOE 20 und SOE 30. (b) Ausschnitt einer Lichtmikroskop-Aufnahme der 3D-gedruckten Struktur SOE 30.....	78
Abbildung 4-35: (a; oben) Chemische Strukturen der verwendeten Polymere und des Spiroorthoesters. (b; unten) Schematische Übersicht der Materialbibliothek der hergestellten Komposite auf Basis von (Pseudo)-Polyamiden.....	80
Abbildung 4-36: Schematische Darstellung der <i>dual-cure</i> -Reaktion mit radikalischer Vernetzung der Polymere und kationischer Ringöffnungspolymerisation des SOEs....	81

Abbildung 4-37: Temperaturleitfähigkeit der Polyamid 12-Netzwerke bei –20, 20, 40, 100, 140, 180 und 220 °C. ....	83
Abbildung 4-38: Temperaturleitfähigkeit der Copoly(2-oxazolin)-Netzwerke bei –20, 20, 40, 100, 140, 180 und 220 °C.....	84
Abbildung 4-39: Permittivitäts-Messungen des ungefüllten Polyamid 12-Netzwerks und der Komposite. (a; oben links) Realteil der relativen Permittivität. (b; oben rechts) Imaginärteil der relativen Permittivität. (c; unten) Verlustfaktor $\tan \delta$ . ....	85
Abbildung 4-40: Permittivitätsmessungen des ungefüllten Copoly(2-oxazolin)-Netzwerks und der Komposite. (a; oben links) Realteil der relativen Permittivität. (b; oben rechts) Imaginärteil der relativen Permittivität. (c; unten) Verlustfaktor $\tan \delta$ . ....	87
Abbildung 5-1: Dielektrischer Verlustfaktor des ungefüllten Polymernetzwerks und der Nanokomposite bei 20 °C. (a; links) Getrocknete Proben. (b; rechts) Unter Umgebungsbedingungen gelagerte Proben. ....	93
Abbildung 5-2: (a; links) Schematische Darstellung eines Gradienten-Komposits. (b; rechts) Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten des Gradienten-Komposits.....	94
Abbildung 5-3: (a; oben) Synthese des Spiroorthoesters SOE-allyl. (b; Mitte) Monomere zur Präparation von Thiol-En Harzformulierungen. (c; unten links) Radikalische Thiol-En-Reaktion. (d; unten rechts) Kationische doppelte Ringöffnungspolymerisation der im Polymernetzwerk kovalent gebundenen SOE-Gruppen.....	96
Abbildung 5-4: (a; links) Relative Permittivität der <i>high-k</i> Dielektrika. (b; rechts) 3D-Gedruckte Strukturen der Formulierungen ohne SOE und mit 30 Gew.-% SOE sowie Ausschnitt einer Lichtmikroskop-Aufnahme der 3D-gedruckten Struktur SOE 30. ....	97
Abbildung 5-5: (a; oben) Chemische Struktur der verwendeten Polymere und des Spiroorthoesters. (b; unten) Schematische Übersicht der Materialbibliothek der hergestellten Komposite auf Basis von (Pseudo)-Polyamiden.....	98
Abbildung 9-1: Synthese von 2-((Allyloxy)methyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan. ....	113
Abbildung 9-2: Synthese von 2-(Phenoxymethyl)-1,4,6-trioxaspiro[4.4]nonan. ....	114
Abbildung 9-3: Synthese von 2-Nonyl-2-oxazolin. ....	117
Abbildung 9-4: Synthese von 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin. ....	117
Abbildung 9-5: Synthese von Poly(2-nonyl-2-oxazolin) <sub>80-stat</sub> -poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> . ....	118

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Experimentell bestimmte Expansion bei der Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Carbonaten sowie berechnete Dipolmomente der zyklischen Carbonate und der entsprechenden azyklischen Analoga. ....	15
Tabelle 4-1: Realteil der Permittivität des Harzes und der Nanokomposite bei 50 Hz. .38	
Tabelle 4-2: Verlustfaktor des ungefüllten Harzes und der Nanokomposite bei 50 Hz. 41	
Tabelle 4-3: Position und Dichte der einzelnen Schichten des geschnittenen Gradienten-Komposits. ....	49
Tabelle 4-4: Abmessungen der verschiedenen Teile des Simulationsmodells (Abbildung 4-15).....	53
Tabelle 4-5: Verwendete Materialdaten laut Literatur. ....	54
Tabelle 4-6: Verwendete hBN-Partikel und deren Daten laut Herstellerangaben.....	58
Tabelle 4-7: Zusammensetzung der Thiol-En-Harzformulierungen und Sol:Gel-Verhältnis der ausgehärteten Netzwerke.....	63
Tabelle 4-8: Dichte der Monomer-Formulierungen und der ausgehärteten Polymere sowie berechnete Expansionsraten.....	66
Tabelle 4-9: Zusammensetzung der Formulierungen zur Präparation der <i>high-k</i> Dielektrika. ....	68
Tabelle 4-10: Dichte der Monomer-Formulierungen und der ausgehärteten Polymere sowie der berechnete Polymerisationsschrumpf.....	69
Tabelle 4-11: Glasübergangtemperatur der Polymernetzwerke laut DSC- und DMA-Messungen sowie $\tan \delta$ und Halbwertsbreite (FWHF) laut DMA-Messungen. ....	76
Tabelle 4-12: Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ des ungefüllten Copoly(2-oxazolin)-Netzwerks und der Komposite bei einer Frequenz von 40 Hz. ....	89
Tabelle 4-13: Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ des ungefüllten Polyamid 12-Netzwerks und der Komposite bei einer Frequenz von 40 Hz. ....	89
Tabelle 4-14: Dichte und berechnete relative Expansion der Copoly(2-oxazolin)e. ....	90
Tabelle 4-15: Dichte und berechnete relative Expansion der Polyamid 12-Proben.....	90
Tabelle 9-1: Verwendete Chemikalien.....	106
Tabelle 9-2: Röntgenographische Daten von SOE-Ph.....	115